

Министерство образования Российской Федерации  
Владимирский государственный университет

И.В. Гаврилин, В.А. Кечин, В.И. Колтышев

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ СИЛУМИНОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЫЛЕВИДНОГО  
КРЕМНИЯ И МЕТАЛЛООТХОДОВ

Монография

Владимир 2003

УДК 621.746  
Г12

Рецензент  
Доктор технических наук,  
зам. генерального директора по научной работе  
ОАО «НПО «Магнетон», г. Владимир  
*И.В. Беляев*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Владимирского государственного университета

**Гаврилин И.В., Кечин В.А., Колтышев В.И.**

Г12 Получение литейных силуминов с использованием пылевидного кремния и металлоотходов. Моногр. / Владим. гос. ун-т. Владимир, 2003, 149 с.

ISBN 5-89368-456-7

Представлены основные сведения о способах получения Al-Si сплавов. Рассматриваются особенности взаимодействия алюминиевых расплавов с дисперсными частицами кремния. Приведены сравнение эффективности различных способов ввода пылевидного кремния в алюминиевые расплавы и результаты опытно-промышленного внедрения технологии получения Al-Si сплавов.

Монография рассчитана на специалистов, занимающихся вопросами производства и применения литейных сплавов. Может быть полезна для студентов литейной и металлургической промышленности.

Ил. 43. Табл. 30. Библиогр.: 139 назв.

ISBN 5-89368-456-7

УДК 621.746

© Владимирский государственный  
университет, 2003

© Гаврилин И.В., Кечин В.А., Колтышев В.И.,  
2003

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
Глава 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Si И СПОСОБАХ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ .....	7
1.1. Основные сведения о компонентах сплавов алюминий-кремний .....	7
1.2. Основные сведения о сплавах Al-Si в твердом и жидком состоянии .....	9
1.3. О механизме образования силуминов при плавлении.....	13
1.4. Основы получения первичных силуминов .....	19
1.5. Получение первичных силуминов за счет растворения кремния .....	26
1.6. Способы улучшения лигатур Al-Si .....	31
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ .....	39
2.1. Материалы для исследований .....	39
2.2. Лабораторная установка для плавки силуминов и методика опытов .....	43
2.3. Лабораторная установка для замешивания порошков в расплав и методика опытов .....	44
2.4. Методика замешивания пылевидного кремния в алюми- ниевые сплавы, находящиеся в твердо-жидком состоянии .....	47
Глава 3. О ТЕОРИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛУМИНОВ СПЛАВЛЕНИЕМ КРЕМНИЯ С АЛЮМИНИЕМ И РОЛИ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ КРЕМНИЯ В ЭТОМ ПРОЦЕССЕ .....	57
3.1. Об особенностях взаимодействия порошков с расплавами .....	57
3.2. Об особенностях ввода дисперсных частиц кремния в расплавы алюминия .....	61
3.3. Об особенностях процессов получения	

эвтектических сплавов .....	70
3.4. Строение жидких эвтектических сплавов .....	76
3.5. Об особенностях формирования эвтектического сплава Al-Si. Расчет температуры и концентрации эвтектической точки силуминов .....	78
Глава 4. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛУМИНОВ ПУТЕМ ВВОДА ПЫЛЕВИДНОГО КРЕМНИЯ В АЛЮМИНИЕВЫЕ РАСПЛАВЫ .....	
4.1. Получение силуминов с помощью ввода пылевидного кремния на зеркало жидкого алюминия и на дно тигля .....	89
4.2. Получение силуминов способом ввода пылевидного кремния в расплав путем механического замешивания импеллером .....	93
4.3. Тепловой расчет процесса замешивания пылевидного кремния .....	97
4.4. Исследования получения силуминов вводом пылевидного кремния в твердо-жидкие расплавы с использованием метода математического планирования эксперимента .....	100
4.5. Сравнение эффективности различных технологий по вводу пылевидного кремния в алюминиевые расплавы .....	112
4.6. Исследования процесса формирования структуры и свойств силуминов при вводе пылевидного кремния .....	114
Глава 5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛУМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЫЛЕВИДНОГО КРЕМНИЯ .....	
5.1. Описание технологического процесса .....	121
5.2. Анализ химического состава, свойств и структуры силуминов, полученных с использованием пылевидного кремния .....	131
Библиографический список .....	136

## ВВЕДЕНИЕ

Силумины – это группа высоколиквидных литейных сплавов на основе алюминия, важнейшим легирующим элементом которых является кремний. По применению в литейном производстве среди прочих алюминиевых сплавов силумины уверенно занимают первое место. Это объясняется совокупностью свойств, присущих литейным силуминам: отличной жидкотекучестью, относительно низкой усадкой, низкой склонностью к образованию трещин, хорошими механическими свойствами и высокими специальными свойствами, такими, как износостойкость и жаропрочность. Силумины обладают также низкой плотностью. Стоимость силуминов обычно ниже стоимости других алюминиевых сплавов. Совокупность этих свойств делает силумины незаменимыми для литейного производства.

Силумины изготавливаются в двух видах: 1 – в виде лигатур Al-Si, предназначенных для использования в качестве шихтовых материалов при выплавке литейных силуминов, и 2 – в виде литейных конструкционных силуминов, предназначенных для изготовления отливок.

И те, и другие сплавы относятся к дорогостоящим, а кремний относится еще и к дефицитным материалам. Это заставляет искать более дешевые виды сырья для плавки силуминов.

Первоначально сплавы Al-Si изготовлялись из руд или из чистых исходных материалов. Но по мере роста промышленности все большее место в производстве силуминов занимают т.н. вторичные материалы, в том числе силумины, выплавленные из дешевого металлолома и других отходов.

В последнее время в связи с удорожанием первичных литейных сплавов многие литейные цеха стали изыскивать возможности экономии за счет частичного производства силуминов и других алюминиевых сплавов непосредственно в цехе, своими силами. При выплавке литейных силуминов непосредственно в литейных цехах вторичные материалы и различные

отходы являются единственным доступным источником шихтовых материалов.

Процессы изготовления более дешевых вторичных сплавов в настоящее время многообразны.

Наметившийся в последние годы некоторый рост выпуска отливок в России привел к росту спроса на литейные силумины. Этот рост спроса происходит на фоне снижения рыночного предложения литейных силуминов, одной из причин которого является дефицит кристаллического кремния, применяемого в одной из основных схем выплавки силуминов. Но развитие технологии позволяет вовлекать в процессы переработки все новые виды дешевого вторичного сырья в виде отходов различных производств.

В частности, к таким неиспользуемым до настоящего времени отходам относятся пылевидные отходы первичного кремния с размерами частиц около 1 мкм и менее. Этот материал относительно дешев и относительно доступен.

Однако ряд отрицательных свойств, таких, как высокая дисперсность, окисляемость, низкая эффективная плотность, большое количество примесей и загрязнений делают этот вид отходов трудноприменимым в существующих технологиях. Но эти отходы остаются привлекательными для литейщиков из-за высокого содержания кремния и низкой стоимости.

В связи с этим появилась потребность в разработке новых технологий плавки литейных силуминов и лигатур алюминий – кремний, приспособленных к условиям литейных цехов.

Настоящая монография посвящена описанию теории и практики новейших способов получения дешевых силуминов и лигатур Al-Si с использованием металлолома и дисперсных отходов кремния.

# ГЛАВА 1.

## ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Si И СПОСОБАХ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

### 1.1. Основные сведения о компонентах сплавов алюминий-кремний

Одним из основных способов получения литейных силуминов и алюмо-кремниевых лигатур является способ прямого растворения кристаллического кремния в жидком алюминии при высоких температурах.

Однако неоднократные попытки использования пылевидного кремния в традиционных технологических процессах выплавки силуминов показали, что все существующие способы для такого вида шихты полностью непригодны [1-5].

Этот результат указывает на то, что форма и дисперсность исходных материалов в случае выплавки литейных силуминов имеет важное значение. Процесс растворения кремния в алюминии оказывается зависимым от формы кремния и условий его контакта с алюминием.

В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть имеющиеся в литературе сведения о процессе сплавообразования литейных силуминов и их строении.

Как известно [1, 6-12], сплавы алюминия с кремнием образуют типичную эвтектику.

Основные компоненты сплава – алюминий и кремний – сильно различаются по своим свойствам. Дадим краткое описание основных свойств алюминия и кремния, поскольку это имеет отношение к образованию силуминов.

Алюминий относится к типичным легким и легкоплавким металлам.

Алюминий – самый распространенный в земной коре металл, по распространенности на земле алюминий занимает четвертое место (после O, Si, H,) [1].

Алюминий – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева. Его порядковый номер 13, атомная масса 26,98154. Ковалентный радиус атома 0,126 нм.

Электронное строение алюминия  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , валентными электронами являются  $3s^2 3p^1$  [113].

Температура плавления алюминия составляет 660С. Жидкий алюминий по данным рентгенографии имеет ближний порядок в расположении атомов, сходный с порядком в расположении атомов в твердом алюминии. Координационные числа жидкого и твердого алюминия очень близки. При плавлении алюминий увеличивает свой объем, как и большинство других типичных металлов.

В виде простого вещества алюминий – серебристо-белый металл. Кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке с периодом  $a = 0,4041$  нм. Алюминий химически активен; даже в обычных условиях покрывается очень прочной тончайшей (0,00001 мм) оксидной пленкой. Эта пленка оказывает важное и, к сожалению, отрицательное воздействие на процесс сплавления алюминия с кремнием, затрудняя их прямой контакт и тем самым значительно замедляя процессы плавки.

Вследствие высокого сродства к кислороду ( $\Delta G_f^0 = -1582$  кДж/моль  $Al_2O_3$ ) [1,12], алюминий активно восстанавливает многие металлы из оксидов. На этом основаны многие алюмотермические процессы. Реакция обычно сопровождается выделением большого количества тепла и повышением температуры до 1600-3000 °С.

На этом свойстве алюминия основан процесс получения силуминов восстановлением кремния алюминием из силикатов и алюмосиликатов.

Алюминий относительно легко образует сплавы с металлическими элементами, но не образует сплавов с полупроводниковыми и неметаллическими элементами, такими, как бор и углерод. Исключением являются сплавы алюминия с кремнием. Кремний слабо растворим в твердом алюминии (максимальная растворимость 1,5-1,6% при 577 °С), и полностью растворим в жидком алюминии [6].

Кремний – один из самых распространенных в земной коре элементов, занимает по распространенности второе место после кислорода [6,11].

Кремний Si – химический элемент IV группы периодической системы Д.И.Менделеева. Его порядковый номер 14, атомная масса 28,086. Ковалентный радиус атома  $1,175\text{Å} = 0,117\text{ нм}$ .

Кремний имеет кубическую кристаллическую решетку алмазного типа с периодом  $a = 0,357\text{ нм}$ . По электронным свойствам кремний сильно отличается от алюминия – при комнатной температуре кремний является полупроводником ( $E = 1,12\text{ эВ}$ ), тогда как алюминий является типичным металлом.

По многим свойствам кремний кардинально отличается от алюминия. Его температура плавления равна  $1415 - 1430\text{ °C}$  [6, 11], что намного выше температуры плавления алюминия. При плавлении плотность кремния не падает, как у алюминия, а возрастает, а его объем уменьшается. В жидком состоянии ближний порядок кремния отличается от ближнего порядка в твердом состоянии, его электросопротивление многократно падает, проводимость возрастает и приближается к металлической. Все это резко отличает кремний от алюминия.

Кремний плохо растворяет в себе металлы, в частности, растворимость алюминия в твердом кремнии равна нулю. Интересно, что примерно также соотносятся растворимости железа и углерода в сплавах железо-углерод [6,8].

## **1.2. Основные сведения о сплавах Al-Si в твердом и жидком состоянии.**

При таком кардинальном различии в свойствах алюминий и кремний не могут образовывать друг с другом истинные растворы со стороны кремния, а со стороны алюминия область растворов очень ограничена [6-8].

В твердом состоянии сплавы алюминий-кремний представляют собой смеси более или менее дисперсных кристаллов кремний и алюминия.

В солидной монографии Ю.Н.Тарана и В.И.Мазура очень подробно рассмотрены условия эвтектической кристаллизации силуминов и их строение в твердом состоянии [11]. Показано, что структура твердых силуминов и прежде всего форма и размеры кристаллов алюминия и кремния в эвтектическом сплаве зависят от условий плавки и кристаллизации, влияют на свойства сплава, и поэтому управление структурой силуминов является одной из задач технологии их получения [11].

В жидком состоянии строение силуминов менее изучено [13-18]. Имеются важные особенности, отличающие сплавы алюминия с кремнием от других эвтектик.

Например, большинство эвтектик имеют положительную теплоту смешения компонентов (эндотермический эффект) [12-14]. По мнению В.И. Данилова, это указывает на развитие субмикронеоднородности при образовании таких сплавов. Но в работе [15] показано, что в сплавах алюминия с германием и кремнием теплота смешения компонентов резко отрицательна (экзотермический эффект). На основании этого В.И. Даниловым и др. был сделан вывод о том, что взаимодействие разноименных атомов здесь сильнее, чем взаимодействие одноименных атомов, поэтому в жидких силуминах должна отсутствовать микронеоднородность [19]. В.М. Глазов и А.А. Вертман отметили, что у полупроводников – германия и кремния – при плавлении меняется характер межатомной связи и тип проводимости смещается в сторону металлического. Предполагается, что в результате этого усиливается взаимодействие Al-Si и образуются химические соединения [15-16].

Однако Г.М. Бартедьев [11] предостерегает, что к данным о теплотах смешения надо относиться осторожно, поскольку они получаются при температурах, намного превышающих температуру кристаллизации эвтектики. С учетом данных В.М. Залкина [17], к этому мнению надо прислушаться, так как теплота смешения может отражать не степень взаимодействия разноименных атомов, а контактные взаимодействия, в том числе и одноименных атомов.

Очень известные опыты А.А. Вертмана и А.М. Самарина по центрифугированию расплава Al-Si показали, что в центробежном поле происходит разделение алюминия и кремния [15-16]. Авторы работы считают, что такой эффект возможен только в том случае, когда в расплаве существуют микрогруппировки атомов диаметром от 20 до 90 ангстрем с числом атомов в группировке от  $4,7 \cdot 10^3$  до  $1,96 \cdot 10^4$  соответственно.

Изучение металлических расплавов методом дифракции рентгеновских лучей, электронов или нейтронов основывается на анализе интенсивности рассеяния лучей или частиц, отраженных поверхностью жидкого сплава [21]. Однако результаты таких исследований неоднозначны, поскольку интерпретация результатов таких опытов возможна самыми различными способами, что приводит порой к противоположным выводам о строении расплавов [13-14]. Поэтому разрабатывались и продолжают разрабатываться и другие способы исследования строения жидких сплавов.

Ю.Н.Таран и В.И.Мазур провели серию изящных экспериментов по закалке силуминов из жидкого состояния способом быстрого охлаждения тонких пленок (рамочный способ) [20]. Толщина пленок составляла 50-5000нм.

Ими установлено, что при увеличении скорости охлаждения размер кристаллов кремния в тонких пленках силуминов быстро уменьшался и стабилизировался при достижении скоростей порядка миллиона град/сек и более. Получали кристаллы кремния размерами около 0,1мкм и менее. Твердые растворы алюминия в кремнии и химические соединения зафиксировать не удалось. По мнению авторов [20], результаты этих опытов свидетельствуют о микрогетерогенности строения расплавов силуминов, включая существование в них долгоживущих комплексов кремния [11].

В более поздней работе В.М.Залкина [17] приведены все указанные данные о строении жидких силуминов, и к ним добавлены новые данные. К сожалению, данные различных авторов противоречивы. В ряде работ отмечается образование при быстром охлаждении твердых растворов и промежуточных фаз в силуминах [22-23]. В аналогичных исследованиях

других авторов в подобных экспериментах зафиксировано только существование обычных фаз – алюминия и кремния [24-25]. В работе [26] доказываются существование как комплексов кремния, так и силицидов алюминия в жидкой фазе. В новейшей энциклопедии чугуна и стали [27] приводится мнение о том, что в жидкой фазе могут существовать в мерцающей форме связи между кластерами разнородных веществ, составляющих эвтектику. Связи такого типа характерны только для жидкого состояния. И именно этот тип связей способствует контактному плавлению и кристаллизации эвтектик. В твердом состоянии эти связи либо распадаются, как связи Al-Si в силуминах или как связи Fe-C в серых чугунах, либо стабилизируются, как связи Fe-C в белых чугунах. В работе [28] предложена микронеоднородная модель строения жидких силуминов, включающая существование разупорядоченной зоны, представляющей собой однородную смесь атомов кремния и алюминия, зону кластеров алюминия и зону кластеров кремния. Такая модель представляется эклектической, поскольку она механически соединяет представления о моноатомном и кластерном строении жидких сплавов.

Опыты по центрифугированию расплавов силуминов показали обогащение кремнием дальнего от оси вращения конца слитка, что свидетельствует о существовании кластеров кремния. В работах по седиментации в поле силы тяжести также обнаружена ликвация кремния в жидких силуминах [29-32]. Эти данные также свидетельствуют в пользу существования в жидких силуминах кластеров кремния.

Подведем некоторые итоги данных о строении жидких силуминов. Эти данные пока не позволяют сделать полностью однозначный вывод о строении этих расплавов. Ряд авторов обнаруживает следы химических соединений и растворов в жидких силуминах, другие авторы приводят не менее убедительные данные об отсутствии таковых. Третьи утверждают, что в расплавах силуминов преобладает микронеоднородная структура с наличием кластеров кремния. Все это показывает, что строение жидких

силуминов достаточно сложно и адекватная теория для них еще не построена.

Тем не менее, большинство экспериментальных данных указывают на существование в жидких силуминах кластеров кремния, включающих около 1000 атомов кремния при температуре, близкой к температуре эвтектического плавления силумина. Этот факт достаточно важен для понимания процессов плавки и сплавообразования в системе Al-Si.

### **1.3. О механизме образования силуминов при плавлении**

Характерным свойством эвтектик, в том числе силуминов, является плавление при пониженных температурах ( $T_E = 577-585$  °С по разным данным) [1-8]. Однако это их свойство совершенно не используется при выплавке силуминов. Все основные технологии получения силуминов основаны на плавке при высоких температурах (900-1300 °С и более), значительно превышающих температуру плавления алюминия (660 °С).

Это приводит к значительным затратам энергии и времени, удорожает производство силуминов. Поэтому представляется полезным рассмотреть механизм плавления силуминов с целью уточнения параметров существующей технологии их плавки, особенно с использованием тонкодисперсного пылевидного кремния.

Известно [17], что эвтектическое плавление при пониженной температуре не является особым свойством, характерным только для высокодисперсных эвтектик. Плавление при той же эвтектической температуре происходит и в том случае, когда нагреваются приведенные в соприкосновение по поверхности кристаллы любого размера двух любых твердых веществ, образующих эвтектическую систему.

Такое плавление твердых контактирующих веществ происходит по поверхности контакта, и поэтому получило название контактного плавления. Тонкодисперсные эвтектики также отличаются огромной внутренней поверхностью контакта составляющих их фаз. Поэтому плавление эвтектик относят к контактному плавлению [17,22].

В.М. Залкин приводит данные о том, что контактное плавление наблюдается и в системах с неограниченной растворимостью компонентов, и при контакте не только двух твердых фаз, но и при контакте твердой и жидкой фазы, и при контакте твердой и газовой фазы (паров) [17]. Можно сказать, что контактное плавление в той или иной степени имеет место при плавлении любых сплавов.

Явление контактного плавления известно давно – с XVII века, но его подробное изучение началось в основном с середины XX века. В России эти исследования с 1941 года начаты Д.Д.Саратовкиным и П.А.Савинцевым [17,33].

Их эксперименты показали, что для начала контактного плавления не требуется особо тщательной подготовки и сплошного контакта двух твердых тел. Достаточно прижать образцы друг к другу с относительно небольшим усилием, что обеспечивает, по сути, касание только пятнами и в точках. Если при этом образцы нагреты до температуры эвтектического плавления, то в местах такого контакта через некоторое время, называемое периодом ретардации, начинают образовываться пятна и прослойки жидкой фазы, сначала очень тонкие. Со временем толщина контактной зоны жидкости растет. Образцы могут нагреваться вместе или по отдельности – это не влияет на результат: плавление начинается при наличии контакта двух тел при температуре эвтектического плавления.

В некоторых случаях жидкая фаза в точках контакта образуется за доли секунды; в других случаях для ее появления требуется более или менее значительный период ретардации [17]. Установлено, что скорость образования первых участков жидкости при контактном плавлении зависит как от природы контактирующих веществ, так и от чистоты поверхности контакта. Особенно замедляют контактное плавление прочные пленки окислов на поверхности. Это в первую очередь касается алюминия, открытые поверхности которого всегда покрыты тонкой, но прочной пленкой окислов, мешающей контактному плавлению, замедляющей его начало.

Многочисленные опыты показали, что контактное плавление – явление практически повсеместное, характерное как для металлов, так и для солей, как для неорганических, так и для органических соединений [33].

Общепринятая теория контактного плавления пока отсутствует. Высокая скорость образования первых участков жидкой фазы и ряд специальных экспериментов приводили к выводу о том, что диффузия атомов контактирующих веществ не имеет отношения к механизму контактного плавления. Мгновенное начало контактного плавления как будто исключает участие диффузии [34]. Остается неясным, почему вещества, не взаимодействующие друг с другом в твердом состоянии, в контакте плавятся при пониженной температуре [17]. Полученная в результате контактного плавления жидкость, по данным исследований, представляет собой обычный эвтектический сплав, что имеет непосредственное отношение к силуминам. Впоследствии все же была разработана диффузионная теория контактного плавления [33] просто потому, что никакого другого разумного объяснения механизма контактного плавления не было.

Эта теория сразу была подвергнута критике [34]. Прежде всего потому, что даже приняв гипотезу о взаимной диффузии и образовании твердых растворов в зоне контакта, мы все равно не получаем объяснения плавления при эвтектической температуре.

Одно из исследований показало, что механизм контактного плавления сплава Au-Si связан не с диффузией, а с образованием в зоне контакта огромного количества микротрещин в кристалле кремния [35].

Позднее была разработана бездиффузионная теория контактного плавления В.М. Залкина, которая связывает контактное плавление с многостадийным не вполне определенным взаимодействием силовых полей атомов контактирующих веществ [17]. В.М. Залкин полагает, что контактное плавление – это многостадийная гетерогенная реакция, протекающая на межфазных границах. Точный механизм этой реакции в работах В.М. Залкина не описан. В работе А.Е. Городецкого [36] развита теория химических реакций на поверхности контакта.

В работе [37] сделано заключение о том, что плавление в эвтектиках Cd-Bi, Pb-Sn, Bi-Sn происходит в основном благодаря наличию границы раздела между компонентами сплава и не зависит от структуры самого сплава. Из этого делается вывод о том, что температура плавления эвтектик – свойство не контактирующих фаз, а границы раздела [34].

Это объяснение также представляется нам неубедительным.

В работах В.М.Залкина [17] указывается на возможную роль в образовании эвтектических сплавов так называемого процесса самодиспергирования, известного из коллоидной химии и металлургической практики. В частности, известно, что некоторые тугоплавкие металлы, например, вольфрам, не растворяются в жидком алюминии и не образуют с ним сплавов, но могут самодиспергироваться в жидком алюминии с образованием мельчайших частичек вольфрама с размерами в 1 мкм и менее.

Процесс самодиспергирования имеет много общего с процессами растворения и плавления. Не исключено, что эти процессы имеют общую основу. Мысль о глубокой общности процессов растворения и самодиспергирования проводил Д.А.Фридрихсберг [17]. В.М.Залкин распространил эту мысль и на процессы плавления эвтектик. Отсюда следует фундаментальный вывод о двухфазности жидких эвтектик, которая подтверждена тремя экспериментальными методами: седиментации при центрифугировании и в поле силы тяжести, дифракции рентгеновских лучей и закалки из жидкого состояния.

В связи с этим обсуждается вопрос о наличии внутренних поверхностей раздела в жидких эвтектиках. Показано, что такие автодисперсные или коллоидные системы могут быть термодинамически устойчивы, [38,39].

Первичная теория самодиспергирования была развита еще в трудах П.А.Ребиндера и Е.Д.Щукина [7]. Ими было показано, что самодиспергирование тесно связано с т.н. эффектом Ребиндера, который заключается в многократном уменьшении прочности твердых металлов в контакте с жид-

кими металлами и некоторыми другими жидкостями. По сути, эффект плавления эвтектик оказывается связан и с эффектом Ребиндера.

Поэтому авторы присоединяются к мнению И.В.Салли о том, что теория контактного плавления, которая описывала бы механизм образования жидкости между контактирующими компонентами, еще не разработана, но сам факт контактного плавления, как основного механизма формирования эвтектических сплавов в жидком состоянии, бесспорен.

Нам представляется, что основной проблемой теории контактного плавления остается отсутствие теории плавления металлов и сплавов вообще. Ясно, что фундаментальный механизм плавления вообще и контактного плавления, в частности, един. Контактное плавление может представлять собой только частный случай общих закономерностей плавления. И пока общая теория плавления металлов и сплавов отсутствует, перспективы построения независимой теории контактного плавления будут весьма туманными.

В этой связи следует упомянуть пространственно-кластерную теорию плавления И.В.Гаврилина, разработанную в последние годы [40-42]. Согласно этой теории, металлы состоят не только из внутренних элементов вещества – атомов, кластеров и т.п., но и из имманентных им элементов пространства. И такие процессы, как плавление и кристаллизация, связаны с переходом от одной формы распределения и взаимодействия элементов вещества в пространстве, к другой. Новым здесь является то, что плавление считается происходящим в результате взаимодействия упомянутых элементов вещества и пространства. Без участия элементов пространства плавление невозможно. Ни одна из вышеупомянутых теорий контактного плавления не обсуждает вопрос о взаимодействии элементов вещества и пространства при плавлении вообще и при контактном плавлении, в частности.

Вполне очевидно, что в зоне контакта твердых тел имеет место качественный переход от одной системы распределения элементов вещества в пространстве к другой, меняется способ расположения частиц в простран-

стве, и взаимное проникновение и взаимодействие разнородных элементов пространства вполне может приводить к контактному плавлению. В этом случае каждое из контактирующих веществ и оба они вместе образуют на границе раздела новую конфигурацию атомов, новую систему распределения вещества в пространстве. Этот процесс, как и любой естественный процесс, идет с уменьшением свободной энергии. В результате свободная энергия системы снижается, что и приводит к уменьшению скрытой теплоты и температуры плавления. Это лишь предварительные соображения [41].

Не исключено, что именно на этом новом пути может быть найден выход из затруднений. Во всяком случае, этот путь следует опробовать, в том числе и в настоящей диссертации.

Из имеющихся достоверных экспериментальных данных можно сделать некоторые важные выводы о механизме образования силуминов при плавлении.

1. Поскольку силумины относятся к эвтектическим сплавам, их механизм плавления является контактными.

2. Теория контактного плавления разработана недостаточно. Перспективным представляется применение к этой области новой пространственно-кластерной теории плавления и кристаллизации И.В.Гаврилина.

3. Для контактного плавления силуминов в принципе не требуется высоких температур: оно может и должно проходить также и при температурах, близких к температуре плавления эвтектики Al-Si, т.е. около 580 °С.

4. Для успешного получения силуминов методом контактного плавления необходим развитый контакт сплавляемых фаз – алюминия и кремния. Чем больше площадь поверхности такого контакта, тем лучше.

5. Для получения силуминов методом контактного плавления необходимо, чтобы поверхности контакта были свободны от окислов алюминия.

6. Для начала процесса контактного плавления должно пройти некоторое время, т.н. период ретардации, определяемый экспериментально

Эти выводы представляются достаточно важными и достаточно конкретными для того, чтобы использовать их при разработке новой технологии плавки силуминов с использованием тонкодисперсного пылевидного кремния.

#### **1.4. Основы получения первичных силуминов**

При современном состоянии техники алюминиевые сплавы можно получать многими различными способами в зависимости от их назначения, состава по легирующим и примесным элементам, объема и условий производства, наличия сырья, видов энергии и оборудования. Перечислим известные из литературы основные промышленные способы получения силуминов [2-5, 44-59].

##### ***Способ получения сплавов совместным восстановлением из руд***

Этот способ заключается в том, что смесь соединений (обычно кислородных) металла-основы и легирующих элементов с восстановителем (обычно, углеродом) подвергают нагреву и плавке. В итоге этого процесса, который называют руднотермической плавкой, восстанавливаемый металл и элементы, а также избыточный восстановитель образуют общий жидкий расплав [48-52,57,59].

Способ получения сплавов совместным восстановлением металлов и элементов из их оксидов и других соединений отличается большой производительностью и сравнительной дешевизной [2-4, 48-50]. Однако получаемые этим способом силумины обычно загрязнены большим количеством различных примесей и инородных включений. Содержание легирующих компонентов в связи с особенностями технологии колеблется, как правило, в широких пределах. Кроме того, такие сплавы имеют в своем составе большое содержание элемента-восстановителя, который обязательно задается в исходную смесь (шихту) с избытком. Поэтому сплавы, получаемые этим способом, очень редко используют непосредственно для литья слитков или фасонных отливок. Такие сплавы, как правило, либо подвер-

гают последующей переработке, либо используют в качестве легирующих добавок (лигатур) для введения некоторых элементов в рабочие сплавы в процессе их приготовления.

### *Металлотермический способ получения силуминов*

Этот способ основан на реакции восстановления легирующих элементов из их соединений (кислородных, галоидных) металлом-основой сплава или каким либо легирующим для получения сплавов-лигатур [2-4,59].

Реакции металлотермического восстановления с алюминием проходят с очень большим экзотермическим эффектом, так что выделяющегося тепла часто оказывается достаточно, чтобы расплавить все продукты реакции.

Хотя, как указывалось, металлотермическим восстановлением получают чаще всего лигатуры, имеются случаи получения этим способом и рабочих сплавов, идущих непосредственно для изготовления фасонных отливок. Таким примером является введение тысячных долей натрия в сплавы алюминия с кремнием с целью их модифицирования.

Для получения лигатур алюминий-кремний используют алюмотермическую реакцию



Для реакции используют смесь порошков Al и SiO<sub>2</sub>, которую помещают на поверхность зеркала жидкого алюминия и запускают реакцию путем местного нагрева смеси порошков до 1100-1200 °С. Образующийся в результате реакции первичный жидкий кремний переходит в алюминий и образует лигатуру. Недостатком этого процесса является то, что в результате алюмотермической реакции развиваются высокие температуры (выше 1300 °С), сплав перегревается, что ведет к получению очень грубой крупнозернистой структуры и к хрупкости получаемой лигатуры. Все примеси, содержащиеся в исходном кварце, также переходят в расплав. Самой распространенной примесью кварца является железо (до 1%). Это железо пол-

ностью восстанавливается алюминием и также переходит в силумин, что резко снижает его качество.

Следовательно, как и в руднотермических процессах, в процессе алюмотермического получения алюмо-кремниевых лигатур также невозможно получить чистый по примесям силумин или лигатуру высокого качества.

Такие лигатуры пригодны только для дальнейшей переделки после соответствующих сложных и затратных процессов удаления нежелательных примесей.

### ***Получение сплавов путем электролиза***

Этот процесс отличается растворением восстановленного элемента в основе сплава, служащего катодом, является типичным металлургическим процессом, используемым в металлургии цветных и редких металлов. В качестве электролитов используют расплавы солей. Подобные сплавы используются как лигатуры [53-55,59].

Эти технологии позволяют в принципе получать алюмо-кремниевые лигатуры более высокого качества.

### ***Непосредственное сплавление алюминия и кремния.***

Этот способ является основным способом получения алюминиевых сплавов, в том числе, силуминов, в литейном производстве, поскольку именно этот способ обеспечивает высокую чистоту получаемого сплава алюминий кремний [2-5, 60-63].

Сплавлению подвергают либо чистые Al и Si, либо используют имеющиеся в наличии готовые сплавы и лигатуры иных составов. Некоторые легирующие элементы обязательно вводят в рабочие сплавы, используя для этого промежуточные сплавы лигатуры. Нередко сами лигатуры получают также прямым сплавлением основы сплава с легирующими элементами [60].

Непосредственное сплавление металлов лишь на первый взгляд кажется весьма простым процессом, сводящимся лишь к нагреву, расплавлению

нию и необходимому перегреву полученного расплава. В процессе плавки происходят сложные и разнообразные явления взаимодействия в печи или плавильной установке. Металлы при этом окисляются и насыщаются водородом, азотом и другими примесями. В некоторых случаях наблюдается заметное испарение металлов, а иногда и кипение. Металлические расплавы активно взаимодействуют с огнеупорными материалами, из которых изготовлена плавильная емкость. Поэтому здесь также возможно загрязнение металла примесями [59-62].

Попадающие в расплав примеси необходимо удалить. С этой целью проводят дегазацию и рафинирование металлов [65-91]. Для получения желательной макро- и микроструктуры расплав подвергают модифицированию различными способами, ускоренной кристаллизации и другим внешним воздействиям.

#### ***Влияние температуры процесса и других внешних воздействий на структуру выплавляемых силуминов***

В работах Уральского филиала АН РФ изучали влияние температурной обработки жидких Al-Si сплавов на их структуру в твердом состоянии [99]. Аналогичные исследования также были выполнены И.И.Бирмантом и др. В большинстве работ на эту тему показано, что повышение температуры плавки силуминов выше 900 °С ведет к значительному укрупнению размеров первичных кристаллов кремния в твердых силуминах. Даже снижение температуры силумина в жидком состоянии перед разливкой в изложницы до 700 °С не позволяет получить мелкозернистой структуры в твердых силуминах, если до этого они были перегреты до 900 °С и выше. В свою очередь, грубая кристаллическая структура является причиной хрупкости первичных силуминов, создает в них плохую металлургическую наследственность [103]. Такие силумины даже при повторном переплаве замедленно растворяются в алюминии и дают наследственно грубую микроструктуру, устранение которой требует применения модифицирования и других внешних воздействий на жидкий и кристаллизующийся сплав.

В.И.Никитин и другие [104-107] показали, что структурой алюминиевых лигатур можно управлять методом подготовки шихты и методом закалки их из жидкого состояния. В одном из вариантов этого направления перегретый жидкий силумин или другую лигатуру разливают в специальные вращающиеся кристаллизаторы, в которых сплав затвердевает тонкостенными чешуйками или пластинками в условиях высокой скорости охлаждения. Этот способ позволяет резко сократить время затвердевания лигатур, и кристаллы первичных фаз в них не имеют времени для роста.

Структура лигатур получается мелкозернистой, даже если при выплавке этих лигатур использовали нагрев выше 900 °С.

Отрицательной особенностью данного способа можно считать невозможность получения с его помощью слитков или отливок, поскольку лигатуру можно быстро охладить из жидкого состояния только при условии малого теплового сопротивления сплава. Тепловое сопротивление отливок и слитков, как известно, характеризуется отношением их объема  $V$  к площади поверхности  $S$ , или

$$R = V/S.$$

Эту величину называют также приведенным или тепловым радиусом отливки. Для плоского слитка

$$R = 2r L B/2LB = r,$$

где  $r$  – половина толщины отливки;  $L$  – длина плоской отливки;  $B$  – ее ширина.

Таким образом, видно, что тепловое сопротивление отливки тем меньше, чем меньше ее толщина  $r$ . Следовательно, быстрое охлаждение возможно только для отливок с малыми значениями их толщины  $r$ . Практически толщина отливок (чешуек) для получения этим методом быстрого охлаждения и мелкозернистой структуры практически должна быть не более 1 мм. Это ограничение исключает получение этим методом отливок и слитков.

Следовательно, такие быстро закристаллизованные лигатуры также не могут быть использованы как конструкционные сплавы. Они, как и

обычные лигатуры с грубой структурой, могут быть использованы только как шихтовые материалы.

Явление наследственности также используют для управления структурой получаемых силуминов. Наиболее известные работы в этом направлении также принадлежат В.И.Никитину и Г.Г.Крушенко [103-107]. Развивая идеи В.И.Данилова и Н.Неймарка о связи предварительной деформации шихты со строением получаемых алюминиевых сплавов [19], опираясь на другие работы, эти авторы нашли, что литейное производство является благодатной областью для исследования и практического применения идей и методов металлургической наследственности. В их арсенал вошли такие методы управления наследственностью, как предварительная термообработка шихты, ее обработка давлением и другими механическими воздействиями, получение и использование шихты с мелкозернистой структурой.

Б.Ф.Трахтенберг и В.И.Крестьянов [108-109] утверждают, что шихта для получения мелкозернистой структуры должна быть энергетически насыщенной. Применение такой шихты они называют модифицированием третьего рода [109].

Для управления структурой силуминов исследователи также широко применяют различные методы внешнего воздействия на жидкий и кристаллизующийся металл. К известным методам такой обработки относятся в порядке их исторического возникновения: 1) термообработка жидкого металла; 2) термовременная обработка расплавов; 3) термоскоростная обработка; и 4) термокинетическая обработка жидких сплавов [42].

Термообработка жидких сплавов включает их нагрев до заданных температур, обеспечивающих заданную структуру, и последующее охлаждение.

Термовременная обработка включает нагрев расплава, в том числе ступенчатый, до заданных температур, выдержку металла при заданных температурах в течение заданного времени, и последующее охлаждение.

Термоскоростная обработка, разработанная В.И.Мазуром и Ю.Н.Тараном [11], включает нагрев расплава, выдержку и последующее

охлаждение с заданной скоростью. Эти авторы рекламируют термоскоростную обработку, как метод, обеспечивающий высокую прочность и мелкозернистое строение литейных конструкционных заэвтектических силуминов.

Термокинетическая обработка расплавов разработана И.В.Гаврилиным и включает все элементы термовременной обработки, плюс интенсивное перемешивание расплава [42]. Интенсивное перемешивание направлено на получение максимально однородного по составу сплава в жидком состоянии.

Как видно, со временем виды обработки расплавов в жидком состоянии усложняются. В них появляются все методы термообработки сплавов в твердом состоянии и появляются свои особенности. Все эти методы при правильном применении дают высокий эффект.

Метод ввода металлических и других порошков в струю металла при заливке формы также гарантирует измельчение кристаллической структуры силуминов и других сплавов. Этот метод разработан Горьковской школой литейщиков под руководством А.А.Рыжикова и А.М.Мадянова, был развит С.С.Затуловским, и получил название суспензионной разливки [110].

Имеются работы по исследованию влияния ультразвука, электрического постоянного и переменного тока и других видов электромагнитных полей на расплавы силуминов [111-118]. Надо отметить, что эти методы пока не нашли широкого практического применения в литейном производстве, хотя имеется ряд перспективных результатов.

### **1.5.Получение первичных силуминов за счет растворения кремния**

Планируемое в настоящей работе использование пылевидных отходов кремния для выплавки силуминов, безусловно, относится к плавке с растворением кремния в жидком алюминии. Поэтому рассмотрим имеющиеся в литературе данные о процессах растворения кремния в жидком алюминии подробнее.

### ***Получение силуминов за счет растворения кускового кристаллического кремния [58,63,68]***

Существует ряд вариантов технологии плавки силуминов путем сплавления алюминия и кремния. Один из распространенных вариантов этой технологии выглядит следующим образом [2-5].

Обычно в качестве шихтовых материалов применяют алюминий А6, А5, А0 и А (ГОСТ 11069-74) и кристаллический кремний КрО и Кр1 (ГОСТ 21169-69). Однако при необходимости возможно применение и вторичного алюминия, а также отходов кремния.

Все шихтовые материалы перед загрузкой в печь нагревают до температуры 100-150 °С для удаления влаги.

После расплавления алюминия ванну подогревают до температуры 900-1100 °С и в несколько приемов вводят кристаллический кремний в виде размельченных кусков размером не более 20-40 мм в поперечнике [2-3,58]. Кремний хорошо растворяется в алюминии только в том случае, если он не покрывается окисной пленкой. Ввиду того, что кремний обладает меньшей плотностью, чем алюминий, куски его всплывают на поверхность ванны и быстро окисляются. Чтобы предотвратить обволакивание кусков кремния пленкой окиси алюминия, рекомендуется предварительно завернуть их в алюминиевую фольгу или смочить раствором хлористого цинка и затем просушить. Кремний растворяют отдельными небольшими порциями, тщательно перемешивают и после растворения последней порции сплав рафинируют и разливают по изложнице. Лигатуру разливают короткой, широкой струей, не допуская перерыва и разбрызгивания металла. Лигатура алюминий-кремний хрупка и легко дробится [2-5].

После выбивки из изложниц лигатуру собирают в отдельный ящик и используют только после получения химического анализа.

Как видно из этого описания, эта технология построена на использовании высоких температур, что противоречит теории контактного плавления. При высоких температурах алюминий и кремний легко и быстро покрываются прочной пленкой окислов  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Эти пленки препятст-

вуют смачиванию твердого кремния жидким алюминием. В результате процесс растворения замедляется, период ретардации удлиняется, процесс сплавообразования идет медленно и с образованием грубой, крупнозернистой микроструктуры в твердом силумине.

Рекомендуемое выше заворачивание кусков кремния в фольгу по данным [58] не является эффективным способом ускорения процесса. В то же время этот процесс требует ручного труда и увеличивает расходы на заработную плату рабочих. Поэтому большинство заводов не используют заворачивание кремния в фольгу.

Получаемый сплав из-за очень грубой структуры становится хрупким и не может применяться как конструкционный материал. Такой сплав представляет собой лигатуру, пригодную для использования только в качестве шихтового материала, с плохой наследственностью.

Еще один серьезный недостаток использования высоких температур – это протекание побочных реакций алюминия с атмосферой и футеровкой печи. Чем выше температура, тем выше реакционная активность алюминия. В результате таких неуправляемых процессов получаемые лигатуры насыщаются нежелательными примесями и газами, имеет место значительный угар и безвозвратные потери алюминия и кремния [74-76].

В работе приведены данные о том, что с ростом температуры алюминия содержание в нем газов и растворимых примесей и, прежде всего, железа, растет очень быстро, по экспоненциальной зависимости [75]. Например, при 800 °С для насыщения алюминия железом из футеровки до содержания 0,5% Fe требуется около 12 часов. При 900 °С это время сокращается до 6 часов, при 1000 °С для насыщения требуется всего 0,5 часа, а при 1200 °С всего 3-4 минуты при прочих равных условиях.

В работе [70] описан несколько иной вариант плавки алюмокремниевых лигатур. Температура алюминия здесь рекомендуется в пределах 1100-1300 °С, а кристаллический кремний рекомендуется дробить на более мелкие куски диаметром 5-15 мм и вводить их на поверхность жидкого алюминия при интенсивном перемешивании. Считается, что переме-

шивание ускоряет процесс растворения кремния, а дробление кремния на более мелкие куски ускоряет их прогрев и также способствует растворению.

### *Использование порошкового кремния при получении силуминов*

Количество работ, посвященных использованию пылевидных отходов кремния в качестве шихтовых материалов для выплавки силуминов, относительно невелико [119-129].

В патенте Российской Федерации № 2034927 [52] предложено использование пылевидного кремния в качестве модификатора. Целью предлагаемого изобретения является повышение качества сплава, сокращения длительности плавки и снижение себестоимости сплава.

Поставленная цель достигается тем, что при получении заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов, включающем легирование расплава кремнием с перемешиванием, охлаждение и разливку, легирование ведут в две стадии: сначала в расплав алюминия или его сплава вводят кремний с температурой 1350-1650 °С с одновременным барботированием и охлаждением расплава инертным газом до температуры на 40-100 °С выше температуры ликвидуса получаемого сплава, а затем вводят пылевидный кристаллический кремний струей инертного газа в количестве 5-16% от общего веса вводимого в расплав кремния.

Здесь уместно будет сделать замечание по описываемой технологии. Авторы [52] предлагают для ускорения процесса нагревать кристаллический кремний до 1350-1650 °С. Но они не учитывают, что температура плавления кремния, по разным данным, составляет от 1415 до 1435 °С. Следовательно, внутри предлагаемого авторами [52] интервала температур кремний может находиться как в твердом состоянии, так и в жидком. Судя по тексту изобретения, авторы полагают, что кремний остается в кристаллическом состоянии. Это вносит некоторую путаницу.

Легирование расплава кремнием в две стадии позволяет одновременно осуществить высокотемпературное легирование, обеспечивающее вы-

сокую производительность процесса, и легирование расплава, совмещающее модифицирование при пониженных температурах. Введение кремния в расплав в первой стадии легирования с температурой 1350-1650 °С резко сокращает длительность плавки за счет ускорения диффузии кремния в расплав в результате возникновения высокой температуры на границе кремний-расплав. Процессу переноса кремния от этой границы вглубь расплава при этом способствует барботирование расплава инертным газом, при котором достигается не только высокая однородность химического состава расплавленного сплава. Но и охлаждение его до температуры, необходимой для проведения второй стадии легирования расплава кремнием. Применение инертного газа в качестве перемешивателя и охладителя на первой стадии легирования позволяет одновременно рафинировать расплав от газа. Введение пылевидного кристаллического кремния струей инертного газа во второй стадии легирования после охлаждения расплава обеспечивает (наряду с дополнительным легированием) модифицирование получаемого сплава и дальнейшее охлаждение расплава до температуры разливки. При этом охлаждение расплава на первой стадии до температуры на 40-100 °С выше температуры ликвидуса получаемого сплава и количество пылевидного кристаллического кремния (5-16% от общего веса вводимого в расплав кремния), вводимого во второй стадии, взаимосвязаны и эта взаимосвязь обусловлена неоднородностью гранулометрического состава пылевидных отходов кремния. Эффект достигается за счет того, что часть пылевидной фракции неизбежно расплавится, другая же часть, оплавившись, создает устойчивые центры кристаллизации.

Выбранные пределы параметров способа лимитируются следующими факторами. Уменьшение температуры вводимого в расплав кремния менее 1350 °С ведет к резкому затормаживанию процесса диффузии кремния в расплав, что увеличивает длительность плавки, а увеличение более 1650 °С целесообразно из-за увеличения потери алюминия. Охлаждение расплава до температуры перегрева над ликвидусом более. Чем на 100 °С, снижает эффект модифицирования, а менее. Чем на 40 °С, нецелесообразно

из-за увеличения длительности плавки. Уменьшение количества вводимого пылевидного кристаллического кремния менее 5% от общего веса вводимого в расплав кремния ведет к исчезновению модифицирующего эффекта, а увеличение более 16% увеличивает длительность плавки без дополнительного модифицирующего эффекта.

Реализация данного способа осуществлялась при приготовлении заэвтектического алюминиево-кремниевого сплава (алюминий + 17% кремния). Плавку ведут в плавильно-раздаточной печи. Для получения сплава использовался кремний с температурой 1350-1650 °С, получаемый в рудовосстановительной печи типа РКО-25КрИ и пылевидный кристаллический кремний крупностью до 5 мм, являющийся отходом данного производства.

Как видно, авторы преследуют цель использования пылевидного кремния только как модификатора. Температурный режим плавки повышен до 1650 °С по нагреву кремния, что близко к пределу реальных возможностей основных типов нагревательных печей. Видимо, эту рекомендацию будет трудно реализовать.

В работе Л.З. Петровой и И.Б.Иванова [123] описано применение разноразмерных отходов кремния в виде довольно крупнозернистого порошка с диаметров частиц от 10 мм и менее. Эта работа также основана на использовании уже упоминавшихся выше приемов нагрева шихты до высоких температур – 1000 °С и более – и на применении способа заворачивания кремния в алюминиевую фольгу. Получаемые этим способом лигатуры также имеют крупнозернистую структуру и повышенную хрупкость.

И, конечно, в этом способе используют не пылевидные (диаметром 10 мкм и менее) частицы кремния, а значительно более крупные – диаметром до 10 мм. Поэтому описанная технология непригодна для утилизации пылевидного кремния.

В работах [132,133] описано замешивание порошков кремния в жидкий алюминий вихревым способом. Но этот способ имеет существенный недостаток: с его помощью можно замешать в расплав не более чем 1-3% твердой фазы. Поэтому этот способ непригоден для получения силуминов.

В работах [111,112] описано замешивание порошков кремния в жидкий алюминий электромагнитным способом с помощью МГД-устройств. Здесь также используют нагрев алюминия до 900 °С и выше. При использовании МГД-замешивания сообщается о возможности замешивания до 7% порошка кремния в расплав. Таким образом, указанные способы имеют ограничения по количеству замешиваемого в расплав кремния, что связано с охлаждением расплава и повышением его вязкости в процессе ввода.

### **1.6. Способы улучшения лигатур Al-Si**

Как было показано выше, все способы получения алюмо-кремниевых лигатур и литейных силуминов не гарантируют от попадания в расплав различных посторонних примесей из шихтовых материалов, из футеровки плавильных агрегатов, из атмосферы, в виде продуктов побочных химических реакций, оксидных включений и т.д. и т.п.

Также было показано, что в результате широкого использования высоких температур включения кремния в выплавляемых лигатурах или силуминах укрупняются, сплавы приобретают грубую микроструктуру, становятся хрупкими. Высокие температуры ведут также к активному насыщению силуминов железом из шихты, из металлургического инструмента и оснастки.

Чтобы устранить или уменьшить эти недостатки, все технологии получения алюмо-кремниевых лигатур и силуминов обязательно включают финишные операции рафинирования, дегазации, модифицирования и т.д.

В литературе имеется большое количество различных сведений об этих операциях улучшения силуминов и лигатур.

Рассмотрим некоторые сведения о такого рода операциях.

В зависимости от вида исходного сырья и восстановителя, от содержания в них примесей, от добавки глинозема, а также от некоторых условий плавки (содержание в электроде железа, применение при обслуживании печи железного инструмента) состав сплава может значительно колебаться.

В работе [4] по обобщенным данным многих плавов в промышленных печах, в табл. 1.1 показан примерный состав сплава в зависимости от исходных материалов.

Таблица 1.1

Содержание алюминия, кремния, железа и титана в первичных силуминах в зависимости от исходного сырья и метода плавки.

Исходное сырье	Восстановитель	Тип электрода	Содержание, %			
			Al	Si	Fe	Ti
Диаспоровый концентрат с добавкой 6% латненской глины	Каменный уголь (Воркута) с 25% нефтяного кокса	Прессованный обожженный	8,0	7,8	0,0	0,1
Диаспоровый концентрат с добавкой 40% каолина (Кыштын)	Древесный уголь с добавкой нефтяного кокса	-"	4,3	1,3	0,1	0,2
Каолинит хизоварский + 6% литненской глины	Каменный уголь (Воркута) + нефтяной кокс	-"	0,2	5,8	0,2	0,6
Каолинит хизоварский + 25% латненской глины	Древесный уголь + добавка нефтяного кокса	Прессованный обожженный	9,7	6,4	0,9	0,8

Окончание табл. 1.1

Исходное сырье	Восстановитель	Тип электрода	Содержание, %			
			Al	Si	Fe	Ti
Каолин просяновский	Торфяной кокс	Железная арматура (тип Миге)	50,5	45,3	20,8	0,9
Каолин просяновский + добавка глинозема	Торфяной кокс	-"	6,7	9,8	0,7	0,75
Каолин еленинский + добавка глинозема	Каменный уголь (газовый)	Железный кожух	0,3	6,3	0,65	0,75
Каолин немецкий	Древесный	Прессованный	6,5	0,5	0,95	0,60

+ добавка глинозема	уголь + добавка нефтяного кокса	обоженный				
---------------------	---------------------------------	-----------	--	--	--	--

Сплав Al-Si, выпущенный из печи, содержит некоторое количество неметаллических примесей (интерметаллиды, карбиды, карбонитриды, окислы). Для производства из него конструкционных алюминиевых сплавов или технического алюминия целесообразно его рафинировать. Простейший способ отделения указанных примесей – переплавка под флюсом (например, под криолитом и хлористым натрием) при 1100-1200 °С [2-4].

Известно, что для рафинирования Al-Si применялись однофазные дуговые печи 150 кВа ( $V_2 = 20В$ ). Сплав заливался в жидком виде. Расходные коэффициенты на 1 т рафинированного сплава: энергии 350 квт·ч, 20,5 кг криолита; 21,5 кг NaCl; 3,7 кг KCl и 0,6 кг электродов. На процентное содержание основных элементов сплава рафинирование мало влияет. Потери при таком рафинировании можно оценить примерно в 5-8%.

Для получения литейных и деформируемых алюминиевых сплавов, а также технического или лигатурного алюминия могут быть применены разнообразные способы, основанные на сплавлении (легировании), выделении эвтектик, экстрагировании с помощью сплавообразующих металлов, возгонке через субсоединения и др.

При выборе способа учитывают свойства данной системы металлов при различных температурах: взаимную растворимость, различие в плотностях металлов, сплавов и интерметаллидов.

В табл. 1.2 даны плотности различных сплавов Al-Si (при 20 °С).

Таблица 1.2

Плотность силуминов в зависимости от содержания в них кремния

Содержание Si, %	1,60	2,84	2,84	7,65	10,59	11,7	13,22	15,06	22,0
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,707	2,698	2,69	2,68	2,67	2,66	2,64	2,62	2,57

Плотность этих сплавов снижается с повышением содержания Si. Это необходимо учитывать при рафинировании методами, использующими силу тяжести (см. ниже).

При переработке сплавов Al-Si часто необходимо разделение твердых и жидких фаз. Для этого могут применяться следующие методы.

*Декантация.* Метод известен давно для обезжелезивания алюминия. Метод основан на различии в плотностях интерметаллидов железа ( $3,57 \text{ г/см}^3$ ) и жидкой эвтектики алюминий-кремний ( $2,66 \text{ г/см}^3$ ). При такой относительно небольшой разнице в плотностях отстаивание идет очень медленно. После необходимой выдержки для оседания более тяжелых кристаллов интерметаллида железа на дно тигля, очищенный от железа верхний слой расплава в тигле сливают (декантируют) [2,69].

Еще меньше различие в плотностях алюминия и кремния (см. табл. 1.3). Поэтому способ декантации дает низкий выход жидкой фазы.

*Центрифугирование.* Имеется указание о применении этого способа для выделения при  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  жидкого силумина [70]. По-видимому, способ может дать хорошие результаты.

*Фильтрация.* Способ наиболее распространенный. Дает хорошее отделение, например, эвтектического алюминиевокремниевого сплава от твердой фазы кремния Al-Si-Fe составляющих. Фильтрующий материал не должен вступать в реакцию с расплавом, поэтому между перфорированными листами асбеста обычно засыпают кварцевую крупку или базальт (толщина слоя зависит от вязкости жидкой фазы). Тигель фильтра-аппарата должен выдерживать быстрый нагрев и охлаждение; следует предусматривать точное регулирование температуры фильтра [69-70,87].

Таблица 1.3

Плотности некоторых металлов и сплавов

Металл, или сплав интерметаллид	Содержание, %						Плотность, $\text{г/см}^3$		Температура жидкого металла, $^\circ\text{C}$
	Al	Si	Mg	Mn	Fe	Zn	в твердом состоянии	в жидком состоянии	

Al							2,69	2,37	700
Si	00						2,33	-	-
Mg		00					1,74	1,534	650
Zn			00				-	6,86	420
Al-Mg	7,5			00			-	2,15	-
Al <sub>3</sub> Fe	9,3				0,7		3,57	3,57	-
Al <sub>7</sub> Mn			0			2,5	3,41		-

Для повышения степени извлечения эвтектического сплава целесообразно применять при фильтровании механическое или пневматическое выдавливание. Известны предложения по конструкции непрерывно работающего фильтр-аппарата [87]. Фильтрующий материал из кварцевой (или базальтовой) крупки укладывать, например, в два слоя: нижний – из зерен 3-15 мм и верхний – из зерен 1-3 мм; вакуум при фильтрации держать примерно 200 мм.

#### ***Способы разбавления (сплавления), выделения эвтектики и обезжелезивания литейных сплавов***

Способ разбавления сплава Al-Si алюминием для получения силуминами наиболее прост и освоен в промышленности еще в 1934 г. [2-5].

Для определения количества электролитического алюминия для разбавления 100 кг сплава Al-Si (в зависимости от содержания в нем алюминия и кремния) с целью получения силумина с 12% Si может быть применена формула

$$K = 7,33[\text{Si}] - [\text{Al}],$$

где  $K$  – количество алюминия на 100 кг сплава Al-Si, %;  $[\text{Si}]$  – кремний, содержащийся в сплаве Al-Si, %;  $[\text{Al}]$  – алюминий, содержащийся в сплаве Al-Si, %.

Это уравнение приближенное, поскольку не учитываются примеси.

Способ является комбинированным, так как он предусматривает применение электролитического алюминия для разбавления.

Для определения количества алюминия, полученного электротермически, по отношению к общему содержанию алюминия в силумине можно пользоваться уравнением

$$a = \frac{13,64[Al]}{[Si]},$$

где  $a$  – получено алюминия электротермически, %;  $[Al]$  и  $[Si]$  – концентрация указанных элементов в сплаве Al-Si, %.

Для осуществления этого способа требуется, чтобы в сплаве Al-Si было как можно меньше примесей: чем богаче алюминием первичный сплав (требует меньшего разбавления), тем он должен меньше содержать железа.

Для сплавления первичного сплава с алюминием служат отрицательные поворотные печи с электролитическим нагревом (печи сопротивления). Сплавление целесообразно проводить под флюсом (например, 50,5% NaCl, 43,8% KCl, 5,7% криолита) при 750-800 °С.

Промышленная практика показала технико-экономическое преимущество такого способа получения силумина перед способом получения его и кристаллического кремния и электролитического алюминия.

Если в сплаве содержание железа превышает 1%, целесообразно для обезжелезивания силумина добавлять при фильтрации эвтектики (577 °С) марганец, так как одна лишь фильтрация через грубые фильтры не обеспечивает снижение содержания железа до требуемого в литейных сплавах (обычно не выше 0,5% Fe) [1].

В зависимости от величины добавки марганца содержание железа в фильтрате может быть снижено в различной степени: при Mn : Fe = 2, железа в фильтрате будет 0,3%, при отношении, равном 3-0,22% Fe; при отношении, равном 4-0,17% Fe. В силумине при этом возрастает содержание марганца до 0,3-0,4%.

Добавка марганца может быть осуществлена или при помощи лигатуры Al-Mn, или путем введения в сплав легко разлагающейся соли марганца. Возможно также вводить в шихту для первичного сплава марганцевую руду (например, пиролюзит).

Теоретически возможный при фильтрации эвтектики выход алюминия в силумин может быть определен по следующей формуле, учитывающей образующиеся интерметаллические соединения:

$$K = \frac{100 - [Si + 3(Fe + Mn) + 2,7Ti + Ca]}{A},$$

где  $K$  – выход по металлу, %;  $Si$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Ca$  – содержание соответствующих элементов в фильтруемом сплаве, %;  $A$  – свободный (не связанные в интерметаллические соединения) алюминий в силумине (можно принять  $A + 86,5\%$ ). Формула носит приближенный характер, так как допускает, что все железо присутствует в виде  $FeAl_3$ .

Улучшение силуминов можно также проводить за счет дегазации, модифицирования и других методов внешнего воздействия на жидкий и кристаллизующийся расплав. Литература, посвященная этим методам, весьма обширна [68-97,100, 110-112], но в цели настоящего исследования не входит изучение и разработка этих методов, поскольку они прямо не относятся к использованию пылевидного кремния в качестве шихтового материала при выплавке силуминов.

Соображения объема и целесообразности заставляют нас ограничиться приведенными выше данными и их анализом.

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

### 2.1. Материалы для исследований

Одной из главной задач данной работы является использование отходов производства кремния – пылевидного кремния, и вторичного алюминиевого сырья. Эти материалы не сертифицированы, не входят в ГОСТы и ТУ.

Вторичное алюминиевое сырье может поступать из различных источников и иметь различный химический состав. Предполагается, что основным источником алюминиевого сырья будут отходы так называемых пищевых марок алюминиевых сплавов с относительно низким содержанием кремния.

Поэтому одной из важнейших задач в данной работе было изучение используемых вторичных ресурсов, в первую очередь, пылевидного кремния.

*Пылевидный кремний* представляет собой осадок в пылеулавливающих системах (циклонах) после операций размола глыб кристаллического кремния марок Кр0 и Кр1 (ГОСТ 21169-87).

Химический анализ показал, что в этих отходах присутствует от 90 до 98% Si, до 1,0% железа, до 2,3% двуокиси кремния в виде кварца, до 3,2% окиси алюминия, около 1% углерода и от 0,1 до 3,5% прочих примесей, в том числе пыли органического происхождения и алюмосиликатов. *Состав пылевидного кремния* по данным анализа показан также на рис.2.1.

Довольно значительное содержание примесей в пылевидном кремнии, конечно, нужно учитывать при использовании этого вида вторичного сырья.

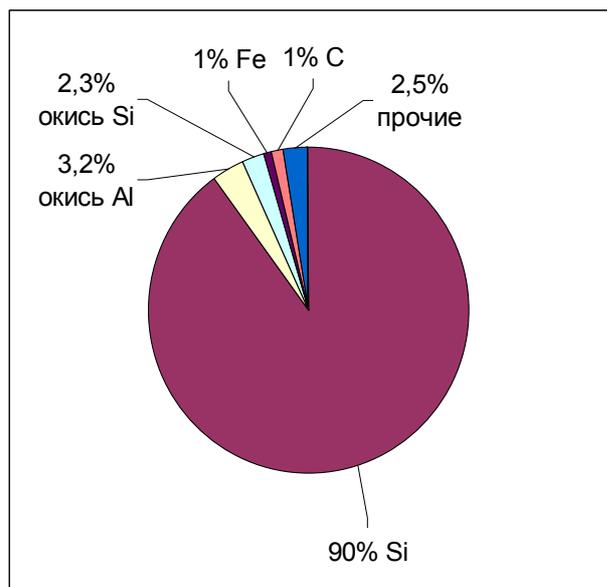


Рис.2.1 Примерный химический состав пылевидного кремния

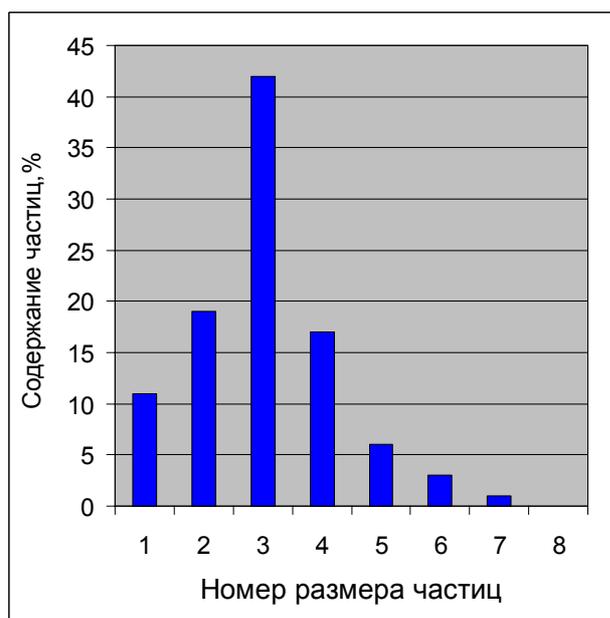


Рис.2.2 Содержание частиц различного размера в пылевидном кремнии:

- 1 – от 0,1 до 1 мкм; 2 – от 1 до 5;
- 3 – от 5 до 10; 4 – от 10 до 20;
- 5 – от 20 до 30; 6 – от 30 до 40;
- 7 – от 40 до 50; 8 – менее 500

Был проделан также микроскопический анализ зернового состава пылевидного кремния. Стандартный ситовой анализ не применяли в связи с тем, что основная масса частиц пылевидного кремния имеет размеры меньше, чем размеры отверстия самого тонкого сита (50 мкм) в стандартном приборе ситового анализа. Микроскопический анализ отходов кремния показал, что зерновой состав распределяется, как показано на рис. 2.1.

Из данных рис. 2.2 следует, что пылевидные отходы кремния состоят в основном из частиц с размерами 1-10 мкм (номера 2-4). Эти результаты указывают на очень высокую дисперсность  $D$  отходов кремния

Из данных рис. 2.2 следует, что пылевидные отходы кремния состоят в основном из частиц с размерами 1-10 мкм (номера 2-4). Эти результаты указывают на очень высокую дисперсность  $D$  отходов кремния

$$D = S/V,$$

где  $D$  – дисперсность,  $1/\text{см}$ ;  $S$  – площадь поверхности частиц,  $\text{см}^2$ ;  $V$  – объем частиц,  $\text{см}^3$ .

Используя данные рис. 2.2, можно ориентировочно оценить

значение средней дисперсности используемых отходов кремния.

Для простоты расчетов допустим, что частицы имеют сферическую форму. Тогда

$$S = 4\pi r^2 ; \quad V = (4/3)\pi r^3$$

и

$$D = 3/r.$$

При  $r = 1-10$  мкм

$$D = 3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$$

Это очень высокая дисперсность.

Форма частиц порошка кремния в основном осколочная, частично (~20%) округлая.

*Сыпучесть* пылевидных отходов определяли пропусканием через отверстия различного диаметра. Этот параметр важно знать в случае подачи пылевидного кремния в расплав алюминия методом засыпки через какие-либо дозаторы. Результаты приведены в табл. 2.1.

Этот результат указывает на то, что в массе пылевидного кремния действуют достаточно развитые силы поверхностного взаимодействия между частицами, типа сил Ван-дер-Ваальса. Частицы порошка как бы слипаются друг с другом. Электростатические силы притяжения разноименных зарядов здесь следует исключить, поскольку проверка электроскопом показала отсутствие в пылевидном кварце сколько-нибудь заметного статического электрического заряда. Это и понятно, поскольку однородные частицы в равных условиях должны приобретать одинаковый заряд. Это привело бы к отталкиванию, а не к слипанию частиц порошка.

*Слипаемость* пылевидного кварца определяли по углу наклона гладкой поверхности (стекло), при котором наблюдается начало сползания массы порошка вниз. Этот критический угол наклона в опытах колебался от 50

Таблица 2.1

Сыпучесть пылевидных отходов кремния.

Диаметр отверстия, мм	Сыпучесть, г/мин
0,5	нулевая
1,0	нулевая
3,0	нулевая
5,0	нулевая

от 50 до 68°. Это также указывает на наличие значительных сил поверхностного взаимодействия в порошке пылевидного кварца. В практическом смысле это означает необходимость применения внешних сил, например, перемешивания, при вводе пылевидного кремния в расплавы. Это означает также, что порошок пылевидного кремния при замешивании будет склонен к комкованию, что требует особого внимания к операции замешивания порошка в расплав.

*Насыпная (эффективная) плотность* следуемого порошка кремния проверяли по массе определенного объема (1 дм<sup>3</sup>). Эта масса в трех опытах без дополнительного уплотнения, т.е. после гравитационной засыпки, составила соответственно 1,7; 1,9; 2,0 кг. Средняя эффективная плотность порошка по этим данным составляет  $(1,7 + 1,9 + 2,0)/3 = 1,87$  г/см<sup>3</sup>.

Эта величина существенно ниже плотности жидкого алюминия (2,6 – 2,7 г/см<sup>3</sup>). Следовательно, порошок будет плавать на поверхности жидкого алюминия и его сплавов и будет стремиться всплыть после замешивания.

Высокие показатели взаимодействия частиц в порошке, их высокая слипаемость, в свою очередь, затрудняют замешивание порошка в расплав и ведут к комкованию порошка при замешивании. Образование комков-конгломератов также следует отнести к негативным явлениям, поскольку распределить частицы по одной в расплаве и создать однородную суспензию при любом виде замешивания или перемешивания не удастся.

Низкая эффективная плотность таких конгломератов, их насыщенность воздухом, в свою очередь, может вести к всплыванию и повторному расслоению суспензии после замешивания пылевидного кремния.

*Внешний вид пылевидного кремния* – это порошок серо-черного цвета напоминающего коллоидный графит, он очень маркий, легко прилипает к рукам, обуви, одежде, инструменту и т.д. При нагреве порошка пылевидного кремния до 150-200 °С его цвет меняется на серый.

## 2.2 Лабораторная установка для плавки силуминов и методика опытов

Лабораторная установка для плавки силуминов с использованием пылевидного кремния (рис. 2.3) состояла из лабораторной шахтной печи сопротивления 5, масляного трансформатора 6, двух потенциометров КСП-4 – измерительного 1 и управляющего 4 и термопар измерения 2 и управления 3. Точность измерения температур в рабочем диапазоне опытов составляла  $\pm 5$  °С.

В рабочее пространство печи диаметром 100 мм помещали чугунный окрашенный тигель наружным диаметром 80 и внутренним 70 мм, высотой 120 мм. Внутренняя поверхность тигля обрабатывалась противопригарной, огнеупорной краской, изготовленной на основе молотого мела, окиси цинка и жидкого стекла. Огнеупорная краска наносилась на нагретый до 120-150 °С тигель краскопульт. Операция покраски внутренней поверхности тигля повторялась перед каждым последующим экспериментом. В печь помещали навеску алюминия марки А7 100 г. Ее нагревали и расплавляли. Затем с помощью управляющих приборов устанавливали необходимую температуру плавки. Пылевидный кремний вводили в расплав алюминия тремя различными способами.

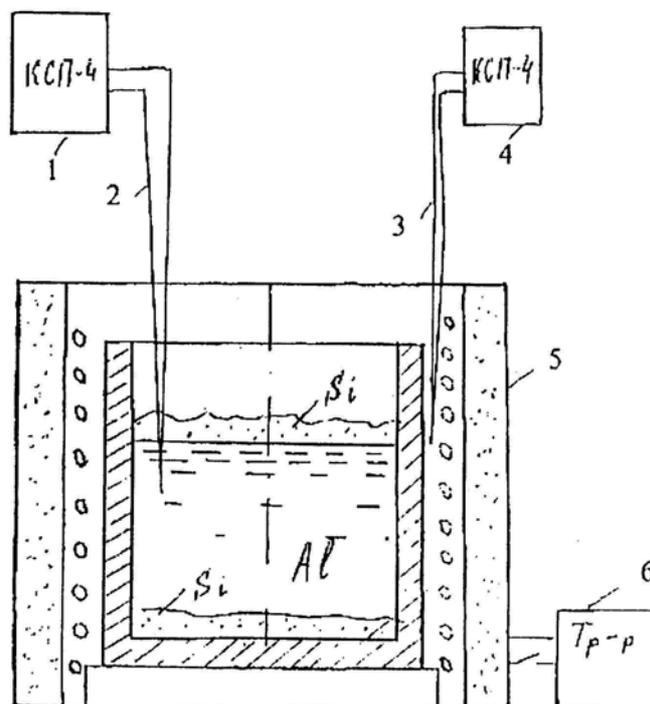


Рис.2.3. Лабораторная установка для плавки силуминов

В печь помещали навеску алюминия марки А7 100 г. Ее нагревали и расплавляли. Затем с помощью управляющих приборов устанавливали необходимую температуру плавки. Пылевидный кремний вводили в расплав алюминия тремя различными способами.

А. Ввод навески пылевидного кремния 12% от массы алюминия на поверхность жидкого алюминия без перемешивания при следующих температурах: 750; 800; 850 °С, с последующей выдержкой в течение двух с

половиной часов при каждой указанной температуре с отбором проб на химический анализ и на микроструктуру через каждые 30 минут.

Б. Ввод навески пылевидного кремния 12% от массы алюминия на поверхность жидкого алюминия с ручным перемешиванием через каждые 5 минут при следующих температурах: 750; 800; 850 °С с последующей выдержкой в течение двух с половиной часов при каждой указанной температуре с отбором проб на химический анализ через каждые 30 минут.

В. Ввод навески пылевидного кремния той же массы на дно холодного тигля перед загрузкой твердого алюминия с разогревом до 750; 800; 850 °С с последующей выдержкой и отбором проб на химический анализ каждые 30 минут.

### **2.3 Лабораторная установка для замешивания порошков в расплав и методика опытов.**

Метод механического замешивания порошков твердых веществ в расплавы наиболее разработан в исследованиях по суспензионной заливке стали [40,138], где преимущественно вводились хорошо смачиваемые расплавом металлические порошки. Для наших целей больше подходят методы замешивания в металлические расплавы плохо смачиваемых твердых дисперсных частиц, созданные в исследованиях по композиционному литью. Одну из первых таких установок разработал Мертон К. Флемингз [134].

Наша лабораторная установка создана на кафедре «Литейные процессы и конструкционные материалы» и построена на том же принципе механического замешивания твердых порошков в расплав с помощью специального дискового импеллера, разработанного И.В.Гаврилиным [135].

Схема установки показана на рис. 2.4. Установка состоит из выпрямителя, двигателя постоянного тока с регулируемым числом оборотов, на оси которого закреплен титановый диск. Титановый диск подвергнут специальной обработке-карбонизации – с целью повышения его стойкости в среде жидкого алюминия. Диск имеет специальную шероховатую поверх-

ность для разбрасывания частиц порошка. Зазор между стенкой тигля и краем диска должен быть не менее 10 мм, в противном случае частицы не замешиваются в расплав, проходя сквозь его слой на стенку тигля за счет центробежных сил. Скорость вращения импеллера должна быть в пределах 100-400 об/мин. Температуру расплава контролировали с помощью термопары и потенциометра КСП-4.

Устройство снабжено дозатором, подающим порошок кремния в автоматическом режиме с потоком инертного газа или воздуха непосредственно на поверхность дискового импеллера.

Методика получения смеси жидкого алюминия с порошкообразными отходами кремния состоит в том, что сначала рабочий орган устройства – импеллер погружают в расплав на глубину 10-15 мм. Затем импеллер приводят во вращение с заданной скоростью, подавая регулируемое напряжение постоянного тока с выпрямителя на двигатель, постепенно увеличивая обороты импеллера до образования вихревой воронки жидкого металла с обнажением части верхней поверхности дискового импеллера.

Следует следить за тем, чтобы режим вращения обеспечивал необходимую степень турбулентности, перемешивания всей массы жидкого металла с движением расплава не только по окружности, но и снизу вверх. Такой режим перемешивания абсолютно необходим, поскольку при плос-

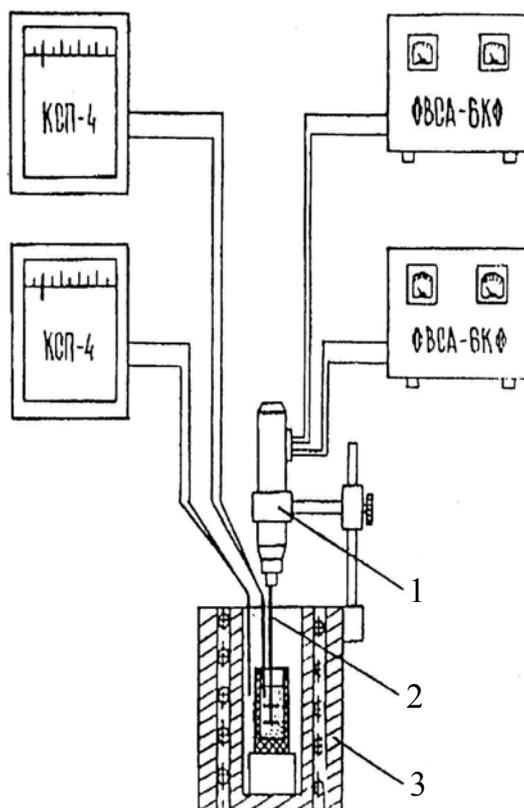


Рис.2.4. Лабораторная установка для механического замешивания порошков в расплавы

ко-параллельном вращении расплава частицы твердых порошков в него замешиваются плохо, образуют конгломераты и макроскопические скопления, всплывающие вверх после окончания перемешивания.

После обеспечения нужного режима перемешивания порошок кремниевых отходов подается сверху через дозатор на открытую поверхность импеллера. Импеллер обеспечивает однородное разбрасывание порошка в сторону металла и равномерное его замешивание в расплав.

Операция ввода по длительности зависит от количества вводимого порошка. В лабораторных условиях эта операция длилась 2-3 минуты. По окончании ввода порошка перемешивание продолжают еще 30-40 секунд, уменьшая обороты импеллера для достижения максимальной турбулентности движения расплава.

Склонность полученных твердо-жидких суспензий к расслаиванию зависит от степени однородности полученной смеси. Однородные смеси не расслаиваются, в них возможно только седиментационное смещение введенных частиц вверх или вниз, в зависимости от плотности вводимых частиц. Неоднородные смеси, содержащие комки, конгломераты части, насыщенные воздухом, склонны к расслаиванию. В этом случае рекомендуется применять повторное перемешивание расплава, постепенно доводя его до состояния однородной смеси.

К недостаткам интенсивного механического замешивания следует отнести активное окисление расплава в процессе перемешивания. Как следствие, возрастает содержание оксидных плен и газовых включений в расплаве.

Важным элементом методики является предварительная обработка порошков. Очень эффективен предварительный обжиг порошка кремния при температуре порядка 200 °С. Обжиг ведет к удалению с поверхности частиц порошка адсорбированной влаги, молекул газов, содержащихся в воздухе, к сгоранию органических примесей.

## **2.4 Методика замешивания пылевидного кремния**

## **в алюминиевые сплавы, находящиеся в твердо-жидком состоянии**

Методика ввода пылевидного кремния в твердо-жидкие расплавы была разработана специально в ходе настоящего исследования. По результатам разработки подана заявка на изобретение. Именно эта методика впоследствии была внедрена в производство.

По указанным причинам, а также в связи с новизной и неизученностью, эта методика была разработана и исследована более подробно.

Необходимость создания нового оригинального способа ввода пылевидного кремния в расплавы вызвана тем, что все известные способы, указанные в литературном обзоре (см. главу 1), а также методики, примененные и исследованные в настоящей работе, описанные выше в разделах 2.2-2.4, либо вообще не обеспечивают растворения кремния в расплаве (ввод на зеркало расплава или на дно тигля), либо требуют специального оборудования и затруднительны для практики. Это способы механического и гравитационного замешивания.

Новый метод заключается в том, что пылевидный кремний предварительно смешивают с носителем в виде алюминиевой стружки. Это первая стадия методики. В связи с важным практическим значением рассмотрим эту стадию методики подробнее.

Почти вся алюминиевая стружка, получаемая в результате механической обработки отливок из алюминиевых сплавов, содержит от 5 до 20% влаги в виде различных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Обычно присутствие СОЖ затрудняет переплав алюминиевой стружки. В настоящей работе мы пытались обратить этот недостаток во благо. А именно, мы использовали тот факт, что влажная стружка лучше смешивается с пылевидным кремнием, который смачивается этой жидкостью, находящейся на поверхности частиц стружки. В результате пылевидный кремний не осыпается и удерживается на поверхности частиц стружки поверхностными силами. В результате во влажную стружку можно замешать значитель-

но большее количество пылевидного кремния, чем в сухую, при более равномерном распределении частиц кремния в массе стружки.

В рамках разработки методики нами были проведены специальные исследования по определению соотношения содержания различных видов СОЖ и количества пылевидного кремния в смеси со стружкой и по влиянию дисперсности стружки на усвоение пылевидного кремния и др.

Методика исследований заключалась в следующем. В сухую стружку вводили заданное количество СОЖ того или иного вида, перемешивали, и затем вводили заведомо избыточное количество пылевидного кремния (50%), и вновь перемешивали.

Для дальнейших исследований использовали стандартный прибор для ситового анализа. Смесь алюминиевой стружки, СОЖ, и пылевидного кремния помещали на прибор ситового анализа и подвергали вибрации в течение 30 секунд, чтобы удалить излишек пылевидного кремния. Остаток на ситах, кроме таза (частицы размерами менее 50мкм), взвешивали и определяли прибавление массы стружки.

Результаты исследований по определению соотношения содержания водно-масляной эмульсии СОЖ и количества пылевидного кремния в смеси с алюминиевой стружкой наиболее распространенной толщины 0,2 мм приведены в таблице 2.2 и на рис. 2.5.

Таблица 2.2

Соотношение содержания СОЖ и количества пылевидного кремния в смеси со стружкой средней толщиной 0,22 мм

Влажность (содержание СОЖ), % мас.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание пылевидного кремния в смеси, % мас.	6-7	10-13	15-17	20-25	26-30	31-33	33-34	33-34	27-30	25-26	23-25

По результатам этих исследований определили, что после увеличения содержания СОЖ до 5-7% на дне прибора начинает появляться стекающая в смеси с пылевидным кремнием жидкость. То есть стружка при вибрации в среднем не удерживает на своей поверхности более 5-7% СОЖ. Излишек стекает вниз и уносит с собой кремний.

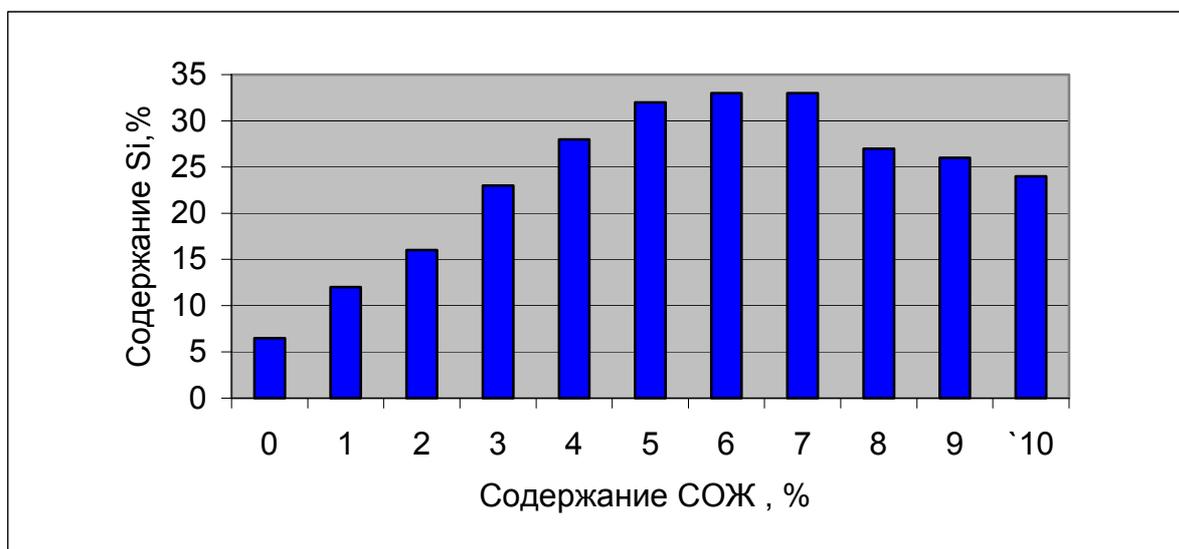


Рис.2.5 Связь содержаний СОЖ и пылевидного кремния в стружке

***Построение математической модели связи влажности стружки с оптимальным содержанием в ней пылевидного кремния методом подбора эмпирических формул [138].***

Данные таблицы 2.2 указывают на существование нелинейной связи между содержанием СОЖ и максимальным содержанием пылевидного кремния в смеси. Графическое выражение данных табл. 2.2 представлено на рис. 2.5. Представляет практический интерес выяснение математической формы этой зависимости.

Для определения математической формы искомой зависимости применим для анализа данных табл. 2.2 методы подбора эмпирических формул.

Кривая рис. 2.5 по типу относится к кривым второго порядка с максимумом. Такие кривые точнее всего описываются многочленами второго и более высоких порядков. В соответствии с рекомендациями [138] выбираем уравнение типа

$$y = a + bx - cx^2 .$$

Из табл. 2.2 следует, что  $a = 6,5$ . Коэффициенты  $b$  и  $c$  находим методом подбора. Положим, что  $c = 1$ . Из таблицы следует, что при  $x = 1$ ,  $y = 12$ .

Подставим эти цифры в исходное уравнение для  $y = f(x)$ , и получим:

$$12 = 6,5 + a \cdot 1 - 1 = 5,5 + a.$$

Отсюда

$$a = 12 - 5,5 = 6,5.$$

В итоге искомая функция, представленная на рис. 2.5, будет иметь вид

$$Y = 6,5 + 6,5x - x^2. \quad (2.1)$$

Это простейшая математическая модель, адекватность которой проверить очень сложно. Поэтому в дальнейшем применили более точный метод построения уравнения регрессии, в котором возможна оценка адекватности построенной математической модели процесса.

### ***Построение математической модели связи влажности стружки с оптимальным содержанием в ней пылевидного кремния методом построения уравнения регрессии***

Для уверенного построения технологии ввода пылевидного кремния и выбора оптимальных параметров подготовки необходимо построить надежную математическую модель связи изучаемых параметров и убедиться в ее адекватности. С этой целью построим уравнение регрессии для данных табл. 2.2, и затем проверим его адекватность методами регрессионного анализа.

Построим таблицу расчета уравнения регрессии [138], где  $x$  – содержание СОЖ в %, а  $y$  – содержание пылевидного кремния в %.

Найдем величины  $x'$  и  $y'$ .

Имеем:

$$x' = 55/11 = 5; y' = 261,5/11 = 23,8.$$

По данным табл. 2.3 найдем значение коэффициента корреляции  $r$ , показывающего степень тесноты связи величин  $x$  и  $y$ , т.е. содержания СОЖ в смеси ( $x$ ) и оптимального содержания пылевидного кремния ( $y$ ).

Таблица 2.3

Расчет уравнения регрессии для математической зависимости связи содержания СОЖ и пылевидного кремния в смеси с алюминиевой стружкой

$x$	$y$	$x-x'$	$y-y'$	$(x-x')^2$	$(y-y')^2$	$x^2$	$y^2$	$xy$	$(y-y') \times (x-x')$
0	6,5	-5	-17,3	25	299	0	42,75	0	32,5
1	12	-4	-11,8	16	139	1	144	12	48
2	16	-3	-7,8	9	60,8	4	256	32	23,4
3	22	-2	-1,8	4	3,24	9	484	66	3,6
4	28	-1	+4,2	1	17,6	16	784	112	-4,2
5	32	0	8,2	0	67,2	25	1024	160	0
6	33	1	9,2	1	84,6	36	1089	198	9,2
7	33,5	2	9,7	4	94,1	49	1122,2	234,5	19,4
8	29	3	5,2	9	27,0	64	841	232	15,6
9	25,5	4	1,7	16	2,9	81	650,25	229,5	6,8
10	24	5	0,2	25	0,04	100	576	240	1,0
55	261,5	-	-	110	795,87	385	7013	1516,2	154,7

Имеем:

$$r = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / \sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}, \quad (2.2)$$

где  $n$  – число измерений.

В нашем случае  $n = 11$ .

Хорошей считают тесноту связи  $x$  и  $y$  при  $r = 0,8-0,5$ .

Для нашего случая находим следующее значение коэффициента корреляции

$$r = (11 \times 1516 - 14382,5) / \sqrt{[11 \times 385 - (55)^2][11 \times 261,5 - 261,5^2]} = 0,77 .$$

При  $r = 0,77$  тесноту связи  $x$  и  $y$  можно считать вполне удовлетворительной. А связь между  $x$  и  $y$  однозначно является нелинейной, что совпадает с вышеприведенным заключением о параболическом характере функции

$$Y = a + bx - cx^2 .$$

Коэффициенты  $a, b, c$  найдем из выражений теории корреляции

$$a = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] = 4,9 ,$$

$$b = (\sum y_i / n) - a (\sum x_i / n) = 6,3 ,$$

$$c = 1.$$

И окончательный вид уравнения регрессии для связи  $y = f(x)$ , будет:

$$Y = 4,9 + 6,3x - x^2. \quad (2.3)$$

Таким образом, мы получаем математическое выражение зависимости, представленной на рис. 2.5 двумя способами: эмпирическим подбором и с помощью метода регрессионного анализа.

Полученные зависимости (2.1) и (2.3)

$$Y = 6,5 + 6,5x - x^2,$$

и

$$Y = 4,9 + 6,3x - x^2$$

достаточно близки друг к другу, что дает нам основание надеяться на то, что полученные зависимости близко описывают реальное положение дел. Однако для полной уверенности необходимо провести математическую оценку адекватности полученной математической модели.

#### **Оценка адекватности полученных формул для зависимости $y = f(x)$**

Адекватность математических решений проверяют обычно с помощью различных статистических критериев согласия. В нашем случае относительно небольшой выборки данных наиболее подходящим является критерий Фишера  $F$ .

$$F = D_a / D_{cp},$$

где  $D_a$  – дисперсия адекватности;  $D_{cp}$  – средняя дисперсия всего эксперимента.

Имеем из [138]

$$D_a = \Sigma (y_{it} - y'_{i\bar{t}})^2 / (n - d)$$

и

$$D_{cp} = \Sigma_1^m \Sigma_1^n (y_{it} - y_{i\bar{t}})^2 / mn.$$

Здесь  $y_{it}$  – теоретическое значение функции для каждого измерения;  $y_{i\bar{t}}$  – экспериментальное значение функции из табл. 2.5;  $y'_{i\bar{t}}$  – среднее экспериментальное значение функции из  $m$  серий опытов (в нашем случае  $m = 2$ );  $n$  – количество измерений ( $n = 11$ );  $d$  – количество коэффициентов уравнения регрессии, в нашем случае  $d = 2$ , поскольку в эмпирическом уравнении

(2.1) и в регрессионном уравнении математической модели (2.3) имеется по два значащих члена, содержащих  $x$ .

После расчетов получаем

$$D_a = 0,86.$$

Средняя дисперсия  $D_{cp}$  вычисляется сначала для каждой серии опытов от 1 до  $m$ . В нашем случае  $m = 2$  и среднюю дисперсию можно определить сразу

$$D_{cp} = (5,59 + 5,59) / 2 = 5,59.$$

После этого находим искомый опытный критерий Фишера  $F_3$ .

$$F_3 = 0,86 / 5,59 = 0,15.$$

Теоретическое значение критерия Фишера  $F$  можно найти из соответствующих таблиц [138] при следующих степенях свободы:

$$q_1 = n - 1 = 11 - 1 = 10;$$

$$q_2 = n(m - 1) = 11(2-1) = 11.$$

При этих значениях степеней свободы имеем из таблиц [138] следующее значение  $F$ :

$$F = 2,9.$$

Так как  $F_3 < F$ , то полученная математическая модель адекватна и описывает изучаемую зависимость с доверительной вероятностью 95% вполне удовлетворительно.

### ***Исследование влияния дисперсности стружки на усвоение ею СОЖ и пылевидного кремния***

Разработка методики ввода пылевидного кремния в твердо-жидкий металл в смеси с носителем – алюминиевой стружкой – предполагает также предварительное изучение вопросов связи дисперсности стружки с усвоением носителем пылевидного кремния.

Надо отметить, что содержание влаги (СОЖ) и, соответственно, пылевидного кремния в смеси с алюминиевой стружкой зависит также от дисперсности стружки. Чем большее количество влаги и пылевидного кремния, тем лучше усваивать. Связь дисперсности стружки и пылевидного кремния в смеси



Рис.2.6 Связь оптимального содержания влаги и дисперсности стружки

определяли по той же методике на приборе ситового анализа. Для исследований отбирали стружку с дисперсностью  $D = 10, 20, 25, 33, 50, 100 \text{ см}^{-1}$ ,



Рис.2.7. Оптимальное содержание пылевидного кремния в смеси со стружкой различной толщины

что отвечает наиболее распространенным размерам стружки с толщиной 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1 мм. Полученные данные о связи оптимального содержания влаги с толщиной стружки представлены на рис. 2.6.

Из вышеизложенного следует, что оптимальное (т.е. не стекающее) содержание СОЖ для стружки является величиной

переменной и зависящей от дисперсности стружки. Соответственно, и величина оптимального содержания пылевидного кремния в смеси также будет величиной переменной для стружки с различной дисперсностью.

Это оптимальное содержание пылевидного кремния в смеси со стружкой разной дисперсности определяли по вышеизложенной методике с использованием прибора ситового анализа. Результаты опытов приведены на рис. 2.7.

На практике при механической обработке алюминиевых отливок часто применяют не только водно-масляную СОЖ, но и водно-керосиновую (иногда и другие виды СОЖ). Поэтому алюминиевая стружка может содержать и водно-керосиновую СОЖ.

В связи с этим нами были также проведены исследования по определению соотношения водно-керосиновой СОЖ и пылевидного кремния в смеси с алюминиевой стружкой. Методика исследований применялась также, что и в случае смеси с водно-масляной эмульсией. Результаты исследований представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Соотношение содержания водно-керосиновой СОЖ

и пылевидного кремния в смеси  
с алюминиевой стружкой толщиной 0,22 мм

Содержание СОЖ, %	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Содержание пылевидного кремния, %	6-7	13	20	26	26	19	17	12	9

Графически связь количества данного вида СОЖ и содержания пылевидного кремния в смеси представлена на рис. 2.8. Сравнивая данные рис. 2.3 и рис.2.8, можно видеть, что в случае смеси с водно-керосиновой СОЖ максимально достижимое оптимальное содержание пылевидного кремния (26%) существенно ниже, чем в случае смеси с водно-масляной СОЖ (34%). Это связано с тем, что минеральное масло лучше склеивает частицы кремния со стружкой.

После получения смеси пылевидного кремния со стружкой в оптимальных соотношениях, эту смесь вручную подавали на зеркало алюминиевого расплава в лабораторной печи сопротивления. Температура расплава при вводе смеси на основе алюминиевой стружки должна быть не более 680-700 °С, что позволяет после ввода стружки сразу перевести расплав в твердо-жидкое состояние. В твердо-жидком состоянии вязкость расплава многократно повышается и становится возможным ручное замешивание смеси в расплав.

Замешивание производится в производственных условиях заглаблением смеси в расплав вертикальными движениями лопаты, а в лабораторных условиях подобным же движением специальной стальной полоски.

Такая операция с одинаковым успехом проходит как в лабораторном тигле с массой расплава 100 г, так и в промышленных печах емкостью до

1,5 тонн по алюминию.

В лабораторных условиях применяли также прямое замешивание пылевидного кремния в твердо-жидкий алюминиевый расплав по такой же схеме.

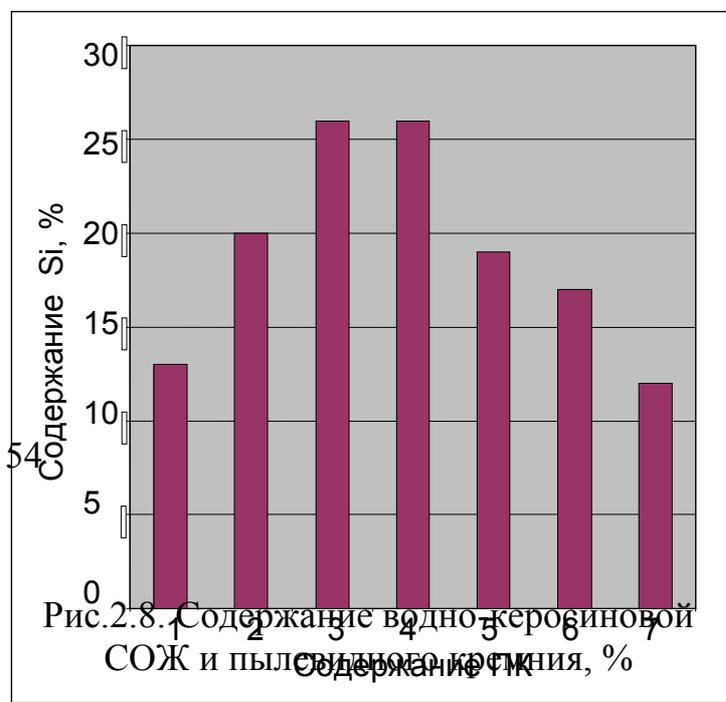


Рис.2.8. Содержание в водно-керосиновой СОЖ и пылевидного кремния, %

Этот процесс проходит несколько дольше, чем замешивание кремнево-стружечной смеси, требует более точного контроля температур, но в конечном результате достигаются те же самые результаты. Усвоение кремния в случае применения описанной технологии ввода пылевидного кремния в алюминиевый расплав достаточно высокое и стабильное. Данные приведены в главе 4.

**Глава 3.**  
**О ТЕОРИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛУМИНОВ**  
**СПЛАВЛЕНИЕМ КРЕМНИЯ С АЛЮМИНИЕМ И РОЛИ**  
**ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ КРЕМНИЯ В ЭТОМ ПРОЦЕССЕ**

**3.1. Об особенностях взаимодействия порошков с расплавами**

Как было показано в гл.1, одним из основных способов получения литейных силуминов является способ сплавления жидкого алюминия с кристаллическим твердым кремнием [1,2]. Поскольку в диссертации поставлена задача получения литейных силуминов с использованием пылевидных отходов кристаллического кремния, в первую очередь для решения этой задачи должны быть решены вопросы ввода пылевидного кремния в расплав алюминия.



Рис. 3.1 Схема контакта слоя порошка кремния с жидким алюминием

Проблема состоит в том, что как слишком крупные, так и слишком мелкие частицы кристаллического кремния плохо растворяются в жидком алюминии. Крупные куски кристаллического кремния долго прогреваются и поэтому медленно растворяются в расплаве. Слишком мелкие пылевидные частицы образуют сплошную массу, в которой уже проявляются по-

верхностные силы Ван-дер-Ваальса. Эти силы вызывают слабое притяжение частиц порошка друг к другу и препятствуют его дроблению на отдельные частицы. Практически это выражается в том, что при обычном механическом замешивании такой порошок образует комки и фактически не замешивается в расплав.

В то же время из-за наличия воздуха между частицами, насыпной вес такого порошка кремния мал (обычно  $1,5 - 2 \text{ г/см}^3$ ) и сам по себе такой порошок не тонет в жидком алюминии (плотность  $2,6 \text{ г/см}^3$ ) и плавает на зеркале расплава.

Когда порошок кремния плавает на поверхности расплава, он усваивается расплавом еще хуже, чем из крупных кусков кристаллического кремния.

Из рисунка видно, что контакт порошково-воздушной массы с расплавом осуществляется по плоскости. Причем непосредственный контакт с расплавом имеет только часть нижнего слоя порошка.

Допустим, на поверхность расплава дается слой порошка толщиной  $h = 10 \text{ мм}$  (это реальная цифра). Допустим также, что средний диаметр частиц порошка кремния  $d = 10 \text{ мкм}$ , или  $0,001 \text{ мм}$  – это тоже реальное значение. Найдя отношение  $h/d = 10000$ , получаем, что только один из десяти тысяч слоев порошка частично контактирует с расплавом. Соответственно, только  $0,0001$  часть общей площади поверхности частиц порошка непосредственно контактирует с расплавом в каждый данный момент времени. Плавление или растворение такой массы возможно только послойно, а это чрезвычайно медленный процесс. Здесь видна аналогия с плавлением не брикетированной алюминиевой стружки [3,4].

Как указывалось выше, любой насыпной порошок содержит также значительное количество воздуха. По объему содержание воздуха в насыпном порошке обычно достигает 40-50%. Воздух – плохой проводник тепла. В итоге прогревание и растворение порошка еще более замедляются, по сравнению с кусковым кристаллическим кремнием. Кроме того, как уже указывалось, воздух снижает эффективную плотность порошка, что

уменьшает глубину погружения порошка в расплав, заставляет порошок плавать по поверхности расплава, мешает его замешиванию и растворению.

Наконец, растворение крупных кусков, один раз начавшись, продолжается затем без перерыва. В то же время растворение порошково-воздушной массы начинается сначала для каждой отдельно взятой частицы, что также требует затрат так называемого времени ретардации (привыкания) в начале растворения каждой такой частицы. Это время затрачивается на протекание контактных процессов, таких, как смачивание, установление межатомных связей, что предшествует процессу растворения.

Немаловажно, что в процессе растворения крупных кусков кристаллического кремния образуется относительно небольшое количество побочных продуктов реакций, таких, как окислы. В процессе растворения порошка, в связи с наличием в нем воздуха, возникает большое количество окислов алюминия и кремния, которые еще больше затрудняют контакт кремния с алюминием, уменьшают коэффициент усвоения кремния. И в ряде случаев накопление примесей может вообще остановить процесс растворения.

Итак, анализ показывает, что существуют пять групп факторов, затрудняющих использование пылевидного кремния для получения литейных силуминов.

1. Очень малая площадь контакта порошка с расплавом, составляющая около 0,0001 от общей площади частиц порошка, и менее.

2. Фактор замедления процесса из-за прерывности растворения частиц порошка, когда растворение каждого нового слоя частиц начинается только после окончания растворения предыдущего слоя, а для начала растворения каждой новой частицы требуется затрата дополнительного времени ретардации.

3. Присутствие в насыпном порошке 40-50% по объему воздуха. Присутствие большого количества воздуха в порошковой массе снижает

эффективную плотность порошка, заставляет его плавать на поверхности расплава, вызывает окисление Si и Al.

4. Кроме того, наличие воздушных прослоек между частицами порошка резко снижает теплоемкость и теплопроводность такой массы. В свою очередь, это замедляет прогрев и растворение порошка кремния.

5. Фактор образования большого количества побочных продуктов реакций (окислы), которые затрудняют растворение и могут при накоплении привести к его полной остановке.

Нетрудно заметить, что из пяти вышеперечисленных групп факторов, затрудняющих использование пылевидного или порошкового кремния для получения литейных силуминов, три фактора прямо связаны с присутствием воздуха в насыпном порошке.

Два других фактора связаны с малой площадью контакта частиц порошка с расплавом. Точнее, с тем, что при использовании насыпного порошка в каждый данный момент с расплавом контактирует только 0,0001 часть общей поверхности порошка.

В то же время, именно дисперсность порошка в принципе должна обеспечивать его быстрое растворение в расплаве.

Дисперсностью порошков  $D$  называется отношение

$$D = S/V,$$

где  $S$  – площадь поверхности частицы порошка, а  $V$  – ее объем.

Если частицы имеют сферическую форму, то

$$D = S/V = 12\pi r^2 / 4\pi r^3 = 3/r,$$

т.е., дисперсность есть величина, обратная радиусу частиц.

В то же время дисперсность есть величина, обратная приведенному тепловому радиусу тел, характеризующему их тепловое сопротивление  $R$ :

$$R = V / S.$$

Следовательно,

$$D = 1/R.$$

Это означает, что, чем больше дисперсность частиц порошка, тем меньше их тепловое сопротивление. И это естественно, так как мелкие час-

тицы должны прогреваться быстрее, чем крупные. Но реально насыпной порошок по указанным выше причинам прогревается медленнее, чем кусковой кремний. Следовательно, чтобы использовать малое тепловое сопротивление дисперсных частиц для их быстрого прогрева, необходим полный контакт каждой частицы с расплавом алюминия. А для этого частицы кремния должны быть распределены в расплаве алюминия по одной.

Высокая дисперсность порошка также должна способствовать его более быстрому растворению, так как удельная поверхность вещества в порошкообразном виде увеличивается пропорционально его дисперсности. Но реально насыпной порошок растворяется медленнее, чем кусковой кремний, по причинам, указанным выше.

Таким образом, теоретический анализ показывает, что частицы пылевидного порошкообразного кремния должны быстро прогреваться и легко растворяться в жидком алюминии, а на деле этого не происходит. Мешает присутствие воздуха и отсутствие контакта одновременно каждой частицы с расплавом.

Мы приходим к заключению, что для успешного растворения пылевидного кремния в алюминии необходимо добиться выполнения следующих двух условий.

1. Обеспечить полный контакт каждой частицы порошка с жидким алюминием.

2. Устранить из системы воздух и заменить систему частицы-воздух-расплав на систему частицы-расплав.

По сути дела, решение этих проблем и означает создание приемлемой технологии получения литейных силуминов с использованием пылевидного кремния.

### **3.2. Об особенностях ввода дисперсных частиц кремния в расплавы алюминия**

Для выполнения указанных условий необходимо добиться равномерного распределения частиц пылевидного кремния в расплаве алюминия. Это можно сделать только путем замешивания пылевидных частиц в

расплав. Но из практики [135] известно, что замешивание тонкодисперсных частиц в перегретый расплав – весьма непростое дело. Далеко не всегда посторонние частицы замешиваются в расплав. Напротив, чаще всего после того или иного режима перемешивания вводимые частицы вновь всплывают на зеркало металла.

Задачи о вводе твердых дисперсных частиц в расплав решаются в таких близких областях литейного производства, как композиционное литье и суспензионное литье [137].

Для определения параметров ввода частиц пылевидного кремния рассмотрим задачу о замешивании частиц в расплав, решенную И.В. Гаврилиным с целью использовать это решение в данных конкретных условиях [137]. Будем называть однородную смесь дисперсных твердых частиц и жидкого металла суспензией. Следовательно, цель этого раздела – теоретическое определение оптимальных условий получения суспензии, состоящей из жидкого алюминия с равномерно распределенными в нем твердыми пылевидными частицами кремния, путем замешивания или другими механическими способами.

Замешивание очень часто сочетается с пропиткой. Оба эти способа являются преимущественно механическими способами, в которых получение суспензий связано с использованием внешних сил, в отличие, например, от химических способов.

Рассмотрим равновесие активных и реактивных воздействий для механических способов получения суспензий, состоящих из жидкой фазы и твердых дисперсных частиц.

Сначала определим энергию активных воздействий, способствующих образованию таких суспензий. Допустим, частица с радиусом  $r$  и массой  $m$  внедряется в расплав со скоростью  $v$ . Дополнительно к расплаву может прикладываться давление  $P$ . Для получения ЛКМ частица должна внедриться в расплав.

Кинетическая энергия движения частицы

$$E_k = mv^2/2; \quad v = dx/d\tau.$$

Энергия давления

$$E_p = pdV,$$

где  $V$  – объем системы.

Этим активным воздействиям, способствующим образованию суспензий, противостоят реактивные воздействия, препятствующие их образованию.

Реактивные явления:

1. Поверхностное натяжение. Чтобы внедриться в расплав, частица должна прорвать поверхность жидкости, т.е. проделать работу против силы поверхностного натяжения или капиллярного давления.

2. Химическое – адсорбционное взаимодействие с поверхностью расплава. Оно может как облегчать получение композиций, так и наоборот, затруднять этот процесс.

3. Поверхность большинства жидких сплавов покрыта оксидной пленкой. Эту пленку внедряющая частица также должна прорвать. Следовательно, надо учесть и работу разрушения оксидной пленки.

4. Силы внутреннего трения или вязкости жидкости. Их также должна преодолевать частица при внедрении в расплав, совершив работу против сил трения.

5. Архимедовы силы, т.е. силы выталкивания, всплывания или опускания (седиментации) из-за различия плотностей частицы и расплава в пол силы тяжести. Они также могут облегчать или затруднять процесс образования композиций, в зависимости от разницы плотностей частиц и расплава.

1) Найдем затраты работы на преодоление реактивных сил

$$A_\sigma = \sigma (1 - \cos\theta) dS,$$

где  $\sigma$  – коэффициент межфазного натяжения;  $\theta$  – краевой угол смачивания;  $S$  – поверхность контакта фаз для частицы сферической формы

$$S = 4\pi r^2.$$

2) Работа химических реакций на поверхности раздела фаз (адсорбции)

$$A_\mu = \mu dm_s$$

где  $\mu$ - химический потенциал;  $m_s$  – избыток какого-либо вещества по поверхности (адсорбция).

3) Работа по разрыву оксидной пленки:

$$A_n = \sigma_n dS dh,$$

где  $\sigma_n$  – прочность оксидной пленки;  $h$  – толщина пленки.

4) Работа по преодолению сил вязкого трения:

$$A_\eta = 6\pi\eta r v dl,$$

где  $\eta$ - коэффициент динамической вязкости;  $v$  – скорость частицы;  $l$  – путь частицы в жидкости.

5) Работа по преодолению Архимедовых сил (седиментации)

$$A_A = 4/3\pi r^3 (\delta_{ж} - \delta_{ч}) g dl,$$

где  $\delta_{ч}$  – плотность частицы или волокон;  $\delta_{ж}$  – плотность жидкости (матричного расплава).

Уравнение энергетического баланса для механических способов получения ЛКМ получается следующим образом:

$$A_k + A_p \geq A_\sigma + A_\mu + A_n + A_\eta + A_A.$$

Подставляя значение работ, получаем

$$\begin{aligned} m/2 (dx/dr)^2 + Pdv \geq & \sigma (1 - \cos\theta) dS + \mu dm_s + \\ & + \sigma_n dS dh + 6\pi\eta r v dl + 4/3\pi r^3 (\delta_{ж} - \delta_{ч}) g dl. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1) в первом приближении описывает процесс получения ЛКМ методами механического замешивания и пропиткой.

Это уравнение позволяет рассчитать все основные технологические параметры процесса получения ЛКМ: скорость замешивания, давление пропитки и т.п.

Уравнение (3.1) в принципе составлено для ввода частиц в расплав по одной и не учитывает их взаимодействия. Однако взаимодействие частиц друг с другом при их вводе в расплав – явление технологически вредное, т.е. уравнение (3.1) в этом смысле позволяет рассчитывать оптимальные параметры ввода частиц в расплав.

***Использование уравнения энергетического баланса для расчетов***

Уравнение (3.1) имеет бесконечное множество решений в зависимости от краевых условий. Рассмотрим некоторые простейшие основные случаи.

1. Первое решение уравнения энергетического баланса.

***Расчет скорости механического замешивания частиц кремния в расплав алюминия***

Рассмотрим случай чисто механического замешивания. В этом случае давление отсутствует ( $P = 0$ ). Будем считать также для упрощения, что поверхностно-активных добавок не будет ( $\mu = 0$ ), а оксидная пленка на расплаве отсутствует ( $h = 0$ ), вязкость расплава  $\eta = 0$  и, кроме того, будем считать скорость движения частицы постоянной  $\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{ж}}$ . Уравнение (3.1) примет вид

$$mv^2/2 \geq \sigma S (1 - \cos\theta) \quad (3.2)$$

Или при сферической форме частицы,

$$(4/3\pi r^3 \rho_{\text{ч}} v^2)/2 \geq 4\pi r^2 \sigma (1 - \cos\theta) \quad (3.3)$$

Из (3.3) можно найти критическую скорость частицы, необходимую для преодоления сил поверхностного натяжения

$$v_k = \sqrt{[6\sigma(1 - \cos\theta)]/r\rho_{\text{ч}}} . \quad (3.4)$$

При полном несмачивании  $(1 - \cos\theta) = 2$  и

$$V_k = \sqrt{12\sigma/r\rho_{\text{ч}}} \quad (3.5)$$

При полном смачивании  $(1 - \cos\theta) = 0$  и

$$V_k = 0 \quad (3.6)$$

Сравнение (3.5) и (3.6) указывает на важнейшую роль смачивания. Если смачивание вводимых частиц кремния жидким алюминием полное, то критическая скорость замешивания  $V_k = 0$  и частицы самопроизвольно усваиваются расплавом. Однако обычно частицы пылевидного кремния при вводе плохо смачиваются расплавом, поэтому для расчетов чаще всего пригодно уравнение (3.5). Только после периода ретардации, уже в состоянии суспензии, постепенно возникает и улучшается смачивание в системе алюминий кремний.

Расчет по формуле (3.5) дает для частиц Si жидком Al следующие значения в зависимости от  $r$  частиц. ( $\rho_{Si} = 2330 \text{ кг/м}^3$ ,  $\sigma_{Al} = 0,914 \text{ Дж/кг}^2$ ).

$$r = 1 \text{ мкм}; \quad V_k = 68,6 \text{ м/сек.}$$

$$r = 10 \text{ мкм}; \quad V_k = 21,6, \text{ м/сек.}$$

$$r = 100 \text{ мкм}; \quad V_k = 6,86 \text{ м/сек.}$$

Таким образом, мы определили скорость ввода частиц кремния в расплав алюминия в зависимости от их размеров и условий смачивания. На практике скорость частиц при замешивании примерно равна скорости вращения мешалки (импеллера).

Максимальная скорость импеллера по его наружному краю равна:

$$v = 2 \pi r_{\mu} n,$$

$r_{\mu}$  – радиус лопастей импеллера,  $n$  – число оборотов.

Зная  $r_{\mu}$  из конструкции установки, можно найти необходимое для успешного замешивания частиц число оборотов импеллера  $n$ :

$$n_k = v_k / 2 \pi r_{\mu} = (\sqrt{12\sigma / r\rho_{\text{ч}}}) / 2 \pi r_{\mu}. \quad (3.7)$$

Это также важный для практики технологический параметр процесса получения литых композиционных материалов. Ранее этот параметр определялся только эмпирическим путем.

*Пример.* Допустим, лабораторная мешалка имеет радиус лопастей  $r_{\mu} = 2 \text{ см}$ . В этом случае, при радиусе вводимых частиц  $r = 0,1 \text{ мм}$ ,  $n_k = 3200 \text{ об/мин}$ . Если же  $r = 0,001 \text{ мм} = 1 \text{ мкм}$ , то  $n_k = 32000 \text{ об/мин}$ . Эти расчеты показывают, что мелкие частицы замешать в расплав значительно труднее, чем крупные. Технически обеспечить  $n_k = 32000 \text{ об/мин}$  вполне возможно. Однако на практике это приводит к нежелательным последствиям в виде растворения рабочих органов (импеллеров) и виде вспенивания расплавов. Поэтому на практике замешивания проводят при числе оборотов импеллера  $n_k = 200-1000 \text{ мин}^{-1}$ . Для ввода в расплав крупных частиц ( $r \geq 0,1 \text{ мм}$ ) этого достаточно. Если же при вводе мелких частиц применять указанные малые скорости замешивания ( $n_k = 200-400 \text{ мин}^{-1}$ ), то эти частицы или вообще не вводятся в расплав или же самопроизвольно группируются в конгломераты, размер которых автоматически подстраивается под скорость

мешалки. То есть, при низких скоростях замешивания мелкие частицы в момент ввода комкуются и эти комки сохраняются в жидкости. В результате композит приобретает неоднородную структуру и низкие механические свойства. Размеры конгломератов без учета вязкости расплава можно определить из (3.7), положив  $r = r_{\text{кон}}$ , что подтверждается на практике.

Имеем

$$r_{\text{кон}} = (12\sigma)/(2\pi r_m n)^2 (\rho_{\text{ч}}).$$

Простые подсчеты показывают, что при обычных значениях  $n = 100 - 400 \text{ мин}^{-1}$ , величина  $r_{\text{кон}}$  достигает порядка  $0,1 - 1 \text{ мм}$ .

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что получить однородную суспензию пылевидного кремния с размерами частиц  $1 \text{ мкм}$  и менее в жидком алюминии не просто. Скорее, добиться равномерного распределения частиц кремния по одной не удастся. А получение конгломератов нежелательно тем, что такие конгломераты, кроме частиц кремния, содержат и воздух, и поэтому очень быстро всплывают вверх после замешивания. Суспензия получается неустойчивой и склонной к расслоению.

В связи с этим возникает вопрос: как обеспечить устойчивость конгломерированной суспензии?

Нас интересует вопрос устойчивости полученной суспензии, т.е. такое ее состояние, когда конгломераты частиц кремния не всплывают. Теоретически это означает, что нас интересует состояние достижения нулевой скорости всплывания конгломерата в жидкости. Очевидно, что основной силой, препятствующей всплыванию частиц и конгломератов кремния в расплаве может быть сила вязкого трения.

Зависимость скорости всплывания частиц в расплаве от его вязкости  $\eta$  известна и находится по формуле Стокса

$$V = 2/9 \Delta(1 - \delta/\Delta) r g/ \eta.$$

Из формулы следует, что обеспечить полную стабильность при  $\eta = 0$  невозможно. Для этого нужно, чтобы вязкость расплава приближалась к бесконечности. Поэтому поставим вопрос иначе: как обеспечить относительную устойчивость суспензии алюминий-кремний? Т.е. при какой вяз-

кости расплава скорость всплывания конгломератов становится достаточно низкой, с тем чтобы время контакта конгломератов с расплавом было больше длительности периода ретардации?

Из опыта известно, что период ретардации частиц кремния в расплаве жидкого алюминия, после которого начинается смачивание и взаимодействие, составляет в зависимости от температуры от 5 до 30 мин.

Чтобы обеспечить время пребывания конгломератов в расплаве порядка 30 мин, скорость всплывания в слое высотой 30 см должна быть не более 1 см/мин.

Отсюда находим требуемое минимальное значение вязкости расплава алюминия

$$\eta = 2/9 \Delta(1 - \Delta/\delta) r g/ V,$$

где  $V =$  от 0,1 до 0,01 мм/с.

Подставляя в эту формулу значения плотности кремниевоздушных конгломератов  $\Delta = 1500$  кг/м<sup>3</sup> и плотности жидкого алюминия  $\delta = 2600$  кг/м<sup>3</sup>, получаем  $\eta =$  от 1,38 до 13,85 г/(см с).

Вязкость жидкого алюминия при температуре плавления равна  $\eta = 0,0119$  г/(см с).

Таким образом, для удержания суспензии без расслоения в течение 30 – 60 мин требуется вязкость расплава, которая в 100 или в 1000 раз превышает вязкость обычного жидкого алюминия.

Как обеспечить такую вязкость?

Такой вязкостью алюминиевые сплавы обладают только в твердо-жидком состоянии.

Следовательно, теоретический анализ приводит нас к выводу о том, что пылевидный кремний следует вводить не в жидкий, а в твердо-жидкий алюминий, т.е. при температуре плавления алюминия в частично затвердевшем кашеобразном состоянии.

Это исключительно важный практический вывод, полученный чисто теоретическим путем. Этот вывод сразу определяет и температуру процесса получения суспензии – она должна быть равна температуре плавления

алюминия 660 °С, и состояние алюминия – твердо-жидкое. Для сплавов это температура лисвидуса и ниже.

### ***Гомогенизация ЛКМ***

Второй способ поддержания суспензии в однородном состоянии в течение достаточного для начала растворения времени состоит в том, чтобы непрерывно перемешивать суспензию. Этот процесс называется гомогенизацией.

Механическая гомогенизация – перемешивание расплава с большой скоростью без доступа воздуха. Для этого служат специальные устройства – гомогенизаторы. В них неподвижная крышка препятствует образованию воронки и замешиванию воздуха, вращающиеся лопасти дробят конгломераты.

Расчет скорости перемешивания при гомогенизации. В этом случае работают поверхностные силы и силы химической связи (когезии). Уравнение (3.1) приобретает вид

$$mv^2/2 \geq \sigma S (1 - \cos\theta) + \mu_i m_s$$

или

$$v_{\text{ГОМ}} \geq \sqrt{2[\sigma S(1 - \cos\theta) + \mu_i m_s] / m}.$$

Расчеты по последней формуле показывают, что эта скорость довольно велика и составляет около 1000-2000 об/мин для конгломератов кремния с радиусом 1 мм в жидком алюминии. Очевидно, что механическая гомогенизация возможно, но практически неудобна. Поэтому следует отдать предпочтение способу получения алюмо-кремниевых суспензий в твердо-жидком состоянии.

### **3.3 Особенности процессов получения эвтектических сплавов**

Литейные силумины относятся к группе эвтектических сплавов. Эти сплавы имеют сложный механизм образования, не все детали которого еще

известны, но их нужно знать для правильного выбора технологии их получения.

Рассмотрим основы современных представлений о процессе формирования жидких силуминов в процессе их плавки.

Процесс образования сплавов достаточно сложен и включает в себя несколько различных механизмов или стадий образования. Первая стадия сплавообразования – это процесс диспергирования или растворения лигатур и прочих добавок в жидкой основе сплава. Этот процесс по своей сути близок к процессу плавления, т.е. описывается той же схемой кластерных реакций по И.В.Гаврилину [41,42].

Но процесс сплавообразования имеет и существенные отличия от плавления, прежде всего по температуре растворения в той или иной среде. Эта температура, как правило, существенно ниже, чем температура плавления данной добавки в чистом виде.

Кроме того, в процессах растворения добавок и в образовании сплавов важную роль играют так называемые контактные явления и процессы массопереноса (диффузии и конвекции).

В частности, именно контактные явления служат причиной изменения температуры растворения по сравнению с температурой плавления данного вещества. Роль контактных явлений в процессе формирования эвтектик была впервые основательно рассмотрена в книге В.М. Залкина [7]. Здесь дается несколько иная концепция контактного плавления, с учетом взаимодействия элементов вещества и пространства в процессе плавления [8].

Именно контактные явления несколько отличают плавление и кристаллизацию многих сплавов от плавления и кристаллизации чистых металлов. К тому же по последовательности действия контактные явления участвуют в плавлении сплавов прежде процессов массопереноса.

Поэтому рассмотрим здесь сначала механизм влияния контактных явлений на плавление сплавов. Механизмы влияния различных видов массопереноса на образование сплавов будут рассмотрены ниже.

Напомним, что к плавлению ведут два пересекающихся процесса, происходящих при повышении температуры в твердых металлах, и не только в них. С одной стороны, это известное явление снижения прочности всех металлов с повышением температуры. С другой, это повышение концентрации и давления газа вакансий в твердых металлах. Действие этого механизма было описано в работе [6].

Для изучения механизма сплавообразования важно учитывать, что и фактор прочности и фактор давления газа вакансий при контакте двух разных металлов изменяются, в первую очередь в зоне контакта различных материалов или фаз. Такое проявление давления газа вакансий, как предсудочное расширение металлов и сплавов, широко известно. При получении сплавов обычно поочередно плавятся два или несколько различных металлов, сплавов или лигатур, т.е. для процесса получения сплавов характерен контакт различных твердых и жидких металлов в процессе их плавления и растворения.

Рассмотрим вначале, как изменяется давление газа вакансий на границе раздела двух различных металлов, и как оно влияет на температуру плавления.

Отметим, что при плотном контакте металлы могут обмениваться атомами по законам диффузии. Это известное явление. Точно так же разные металлы при плотном контакте могут обмениваться вакансиями.

Каждый металл при данной температуре имеет свою, только ему присущую концентрацию вакансий. Допустим, контактируют два металла А и В. Один из них имеет равновесную концентрацию вакансий  $C_A$ , другой  $C_B$ . Будем условно считать, что  $C_A$  больше чем  $C_B$ .

В результате на границе их раздела создается разница плотности газа вакансий  $\delta C = C_A - C_B$ , которая становится движущей силой для начала процесса диффузионного обмена вакансиями. Вакансии будут перетекать из металла с большей плотностью вакансий в металл с меньшей плотностью их. Скорость этого процесса равна скорости атомарной диффузии. В результате концентрации вакансий в граничной зоне выравниваются.

Однако в металле А в контактной зоне их количество становится меньше равновесного, а в металле В – больше равновесного.

Очевидно, что в таких условиях в контактной зоне температура плавления металла В снижается пропорционально разнице концентрации вакансий

$$\delta C = C_A - C_B$$

Отметим также, что в зоне контакта температура плавления второго металла за счет перераспределения вакансий должна повышаться, но в действительности это не всегда происходит. Часто снижаются температуры плавления обоих контактирующих металлов. Причина этого явления будет рассмотрена ниже при обсуждении роли эффекта Ребиндера в контактном плавлении.

Глубина контактной зоны невелика – всего несколько мкм и менее, но эта зона может возобновляться за счет массообмена в зоне контакта.

Или, например, образующие двойной сплав металлы А и В могли бы образовывать тонкодисперсную чередующуюся структуру, с толщиной слоев А и В, близкой к толщине контактной зоны каждого из металлов А и В. Такая структура могла бы плавиться по контактному механизму во всем объеме сплава.

Гипотеза о такой структуре на первый взгляд кажется искусственной. Однако именно такой тонкодисперсной микроструктурой с чередованием слоев или участков другой формы металлов А и В или твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$ , как известно, обладают многие эвтектические сплавы.

По сути, все сплавы по своей микроструктуре в той или иной мере неоднородны, хотя идеальные условия для контактного плавления создаются только в эвтектических тонкодисперсных структурах с чередованием участков двух разных фаз на микроуровне.

Отдельно следует упомянуть о скорости процессов растворения металлов в процессе плавки. Общеизвестно и подтверждено многими сотнями исследований, что растворение металлов друг в друге происходит со скоростью атомарной диффузии. На этом явлении даже основан один из

известных способов измерения коэффициентов диффузии – метод вращающегося диска [9].

Эти широко известные факты часто используют, как доказательство атомарного механизма процесса растворения и плавления металлов.

Однако не учитывается альтернатива – для плавления по кластерному механизму нужны вакансии. А вакансии передвигаются в металле со скоростью атомарной диффузии. Поэтому диффузионные скорости процессов растворения нисколько не мешают этим процессам проходить по кластерному механизму.

Это еще один пример действия принципов синергетики в процессах образования сплавов.

А именно, этот пример еще раз показывает, что диссипативные процессы действительно проходят в данной системе одновременно на всех возможных уровнях с использованием всех возможных механизмов.

В данном случае кластерный процесс растворения металлов проходит с использованием атомарного механизма диффузии вакансий.

К сожалению, принципы синергетики имеют настолько общий характер, что их нельзя применять напрямую. Например, нельзя взять для рассмотрения какое-либо явление и с помощью синергетики точно указать: это происходит на этом уровне, а это – на другом и третьем.

Каждое конкретное явление требует такого же конкретного изучения и в первую очередь выявления структурной или иной иерархии этого явления, а уже только после этого можно применять принципы синергетики к обнаруженной иерархии.

Поэтому практически принципы синергетики можно использовать в основном для объяснения уже обнаруженных явлений, что, впрочем, тоже очень важно.

Теперь рассмотрим действие *фактора понижения прочности* в зоне контакта различных металлов на образование сплавов и на контактное плавление.

В физике широко известен так называемый эффект Ребиндера, сущность которого заключается в многократном снижении прочности твердых металлов, находящихся в контакте с жидкими металлами и некоторыми другими жидкостями [10]. При вводе любых твердых добавок в тигель с жидким металлом возникает именно эта ситуация, что не в последнюю очередь облегчает диспергирование, а затем и растворение любых добавок в процессе плавки сплавов.

Механизм эффекта Ребиндера в точности не известен, но вполне очевидно, что этот эффект связан со смачиванием и растворением. Можно предположить, что эффект Ребиндера связан с диффузией элементов пространства жидкого контактного вещества в твердый металл. Элементы пространства всех видов могут диффундировать так же, как и элементы вещества. Такая диффузия микропустот давно изучена на примере диффузии вакансий.

Межкластерные разрывы, внедряясь диффузионным путем в поверхностную зону твердого металла, резко снижают прочность этой зоны, создавая в ней многочисленные мерцающие межкластерные разрывы, исполняющие роль микротрещин и снижающие прочность контактного слоя твердого вещества до прочности жидкости, т.е. почти до нуля. В связи с этим падает и суммарная прочность твердого металла. Твердое тело (в случае плавки силуминов – это кремний) при наличии таких микротрещин дробится на микроучастки твердой фазы. Таков механизм самодиспергирования твердого кремния в жидком алюминии. Т.е., под действием эффекта Ребиндера твердое тело не столько плавится, сколько самодиспергируется, образуя взвесь мельчайших твердых частиц кремния в жидком алюминии – суспензию. Так образуются и прочие эвтектические сплавы, т.е., согласно нашей теории, жидкие эвтектики при плавлении образуют не раствор, а тонкую суспензию твердого вещества в жидком. И только при нагреве выше температуры плавления тугоплавкого компонента вся эвтектика переходит в жидкое состояние, образуя смесь кластеров двух элементов.

Следовательно, в соответствии с эффектом Ребиндера, прочность твердых добавок в плавильных агрегатах литейных цехов резко снижается. А в соответствии с современной теорией плавления, снижение прочности в свою очередь непременно ведёт к снижению температуры плавления данного твердого металла.

Таким образом, если контактное перераспределение вакансий может уменьшать температуру плавления одного металла, но увеличивать температуру плавления второго контактного металла, то эффект Ребиндера во многих случаях сводит на нет это возможное повышение температуры плавления второго металла. В итоге в зоне контакта может снижаться температура плавления обоих находящихся в контакте металлов.

Теперь можно рассмотреть процесс контактного плавления в целом, последовательно.

Начинается контактное плавление с перераспределения вакансий и снижения температуры плавления того металла, концентрация вакансий в котором в результате такого перераспределения повышается. Условием такого перераспределения вакансий является значительная исходная разница концентраций вакансий в контактирующих телах.

Но после образования жидкой фазы с одной стороны контакта может начать действовать механизм эффекта Ребиндера по отношению к оставшемуся твердым металлу. В результате уменьшается прочность этого металла на поверхности контакта. Уменьшение прочности при том же давлении газа вакансий в этом металле снижает его температуру плавления в зоне контакта, уже по эффекту Ребиндера [10]. Эффект Ребиндера приводит к так называемому самодиспергированию тугоплавких металлов и других веществ в контакте с жидкими легкоплавкими металлами. Самодиспергирование означает самопроизвольное дробление тугоплавкого элемента в контакте с жидким легкоплавким металлом. При этом образуются частицы тугоплавкого компонента с размерами 0,1- 10 мкм, равномерно распределенные в легкоплавком металле.

Примеры самодиспергирования неоднократно описаны в литературе [10].

Ниже мы покажем, как в результате самодиспергирования такой сплав может иметь температуру плавления меньше, чем температуры плавления обоих его компонентов.

Такие сплавы известны – это эвтектические сплавы.

В других типах сплавов, например, в однофазных сплавах, контактный механизм не действует в полном объеме и их температура плавления всегда выше температуры плавления легкоплавкого компонента.

### **3.4 Строение жидких эвтектических сплавов**

Проблемы формирования жидких эвтектических сплавов рассматривались выше. Было показано, что в их образовании важную роль играют контактные явления. Однако контактные явления влияют только на некоторые параметры плавления и кристаллизации сплавов, но в принципе не меняют их структуру.

Жидкие эвтектики относятся к сплавам, не имеющим взаимной растворимости в твердом состоянии или имеющим ограниченную растворимость в твердом состоянии, но с неограниченной растворимостью в жидком состоянии.

Для них характерна температура плавления эвтектики, которая ниже температуры плавления обоих основных компонентов двойного сплава. А в твердом состоянии эвтектики характеризуются дисперсной микроструктурой, в которой дисперсные элементы металлов А и В чередуются в определенном порядке.

В связи с этим твердые эвтектики издавна относили к своеобразным смесям. К.П. Бунин и его последователи относят к смесям также и жидкие эвтектики [11, 12].

С позиций развиваемой теории жидкие эвтектики вблизи точки плавления представляют собой суспензии – смеси кластеров элементов А и дисперсных частиц В или их твердых растворов, в которых взаимодейст-

вие между одноименными кластерами или дисперсными частицами AA и BB выше, чем межэлементное взаимодействие АВ. Это означает, что кластеры А и дисперсные частицы В смешиваются неохотно, не самопроизвольно.

Поэтому главную роль в процессах формирования эвтектических сплавов в жидком состоянии играют процессы конвективного смешивания и кластерной диффузии. Процессы внутрикластерной диффузии в образовании эвтектик практически не участвуют или играют второстепенную роль, поскольку в них взаимодействие между разнородными атомами АВ значительно меньше, чем между однотипными атомами AA или BB.

Последние опыты также показали, что многие, возможно, даже все жидкие эвтектики в отсутствие конвекции неустойчивы и имеют тенденцию к расслоению на исходные элементы в поле силы тяжести (см. ниже). Это указывает на важную роль межкластерного взаимодействия в этих сплавах.

Для получения жидких эвтектических смесей разнородных слабо-взаимодействующих кластеров надо затратить некоторое количество энергии.

Обычно для получения таких смесей вполне достаточно энергии естественной или искусственной конвекции.

Структурная формула жидких эвтектик сразу после расплавления для случая полного отсутствия взаимной растворимости в твердом состоянии имеет вид

$$S = \Sigma \{ \alpha_a + A_b \},$$

где  $\alpha_a$  и  $A_b$  – соответственно кластеры, состоящие из атомов только элементов А и дисперсные частицы элемента В.

Такая формула структуры неполна в том плане, что она не отражает связи между кластерами разных типов. Такие связи по природе жидкого состояния должны быть мерцающими, т.е. возникать при сближении соседних разноименных кластеров и разрываться при их расхождении в процессе тепловых колебаний.

По своей природе эти связи должны носить характер интерметаллических связей без образования постоянных интерметаллических соединений.

Видимо, более детальные исследования жидких эвтектик могут дать более подробные сведения о такого рода мерцающих интерметаллических или межэлементных (как в случае силуминов) связях. Подобные связи существуют и в твердых эвтектиках уже в виде постоянных связей между элементами их микроструктуры, однако эти связи пока плохо изучены.

В то же время существование мерцающих связей типа АВ в жидких эвтектиках как раз и является тем фактором, который обеспечивает их относительную стабильность и возможность технического использования. При полном отсутствии или слабости таких связей сплав просто распадается на две жидкости.

Наличие такого рода относительно слабых связей в жидких эвтектиках между разнородными кластерами облегчает смещение или сдвиг таких разнородных кластеров относительно друг друга. Это объясняет широко известный факт более высокой текучести эвтектических сплавов по сравнению со сплавами других типов.

Итак, жидкие эвтектические сплавы обладают высокой текучестью в связи с тем, что связи между разнородными кластерами, из которых они состоят, слабее, чем связи между одноименными кластерами.

Можно сказать, что именно неустойчивость жидких эвтектик придает им более высокую текучесть.

### **3.5 Об особенностях формирования эвтектического сплава Al-Si. Расчет температуры и концентрации эвтектической точки силуминов**

Температура плавления и кристаллизации металлов и сплавов определяет многие параметры технологических процессов. В то же время в теории пока не существует методов расчета температуры плавления металлов и сплавов.

Рассчитаем температуру плавления металлов и эвтектических сплавов, исходя из представлений кластерно-вакуумной модели строения жидких металлов и сплавов [6].

Известно, что при плавлении металлы получают большое количество дополнительной энергии в виде скрытой теплоты плавления, но температура образующейся жидкости при этом равна температуре твердого тела. Такое приращение энергии без изменения температуры возможно только в том случае, если в системе, данном случае в жидком металле, возникают новые степени свободы, т.е. новые виды движения. При анализе элементарного акта плавления ранее было показано, что в результате плавления в жидкости возникает новый вид движения – тепловые колебания кластеров, и одновременно, как результат процесса тепловых колебаний, возникают мельчайшие, но чрезвычайно многочисленные мерцающие внутренние поверхности – межкластерные разрывы [6]. Термин «мерцающие» означает, что в течение каждого периода тепловых колебаний эти межкластерные разрывы последовательно исчезают (закрываются) при сближении соседних кластеров, и вновь открываются в процессе расхождения соседних кластеров [6]. Таким образом, энергия тепловых колебаний каждого кластера будет численно равна энергии образования единичного межкластерного разрыва. В процессе тепловых колебаний межкластерные разрывы мерцают, а энергия колебаний поочередно переходит из потенциальной энергии разрывов в кинетическую энергию движения кластеров и наоборот. Из этого следует, что энергия системы является общей для составляющих её элементов вещества и пространства (вакуума). Энергия элементов вещества и пространства не суммируется, а непрерывно перераспределяется между ними в процессе мерцаний. Это одна и та же энергия в разных формах, например, кинетическая энергия колебаний кластеров, непрерывно переходящая в потенциальную энергию образования мерцающих разрывов, и обратно.

Эти известные элементы теории позволяют нам рассчитать температуру плавления металлов и эвтектических сплавов.

Найдем энергию тепловых колебаний кластеров.

В соответствии с теоремой классической статистики о равномерном распределении энергии по степеням свободы, любая дополнительная энергия в системах, состоящих из большого числа частиц, на микроуровне равномерно распределяется между всеми составляющими этой системы.

Элементами вещества в жидкости на микроуровне являются кластеры и атомы, а элементами пространства со свойствами физического вакуума являются мельчайшие межкластерные разрывы, размеры которых известны.

На каждую частицу вещества и на каждый элемент пространства в результате плавления придется одна и та же дополнительная доля энергии, равная

$$E_i = \Delta H_{\text{пл}} / (N_0 + N_k), \quad (3.8)$$

где  $N_0$  – число Авогадро или количество атомов в грамм-атоме металла;  $N_k$  – количество кластеров в грамм-атоме жидкого металла,  $\Delta H_{\text{пл}}$  – скрытая теплота плавления металла.

Поскольку один кластер в среднем при температуре плавления содержит около тысячи атомов, то  $N_k$  равно примерно 0,001  $N_0$ , и последнее выражение можно с погрешностью не более 0,1% записать в виде

$$E_i = \Delta H_{\text{пл}} / N_0. \quad (3.9)$$

С другой стороны, известно, что энергия тепловых колебаний одного атома равна

$$E_a = (3/2) kT, \quad (3.10)$$

где  $k$  – константа Больцмана.

В соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии, размеры частиц не имеют значения и энергия тепловых колебаний кластера, состоящего из многих атомов, будет равна той же величине, что и энергия колебаний единичного атома:

$$E_k = E_a = (3/2) kT. \quad (3.11)$$

При температуре плавления величины  $E_k$  и  $E_i$  должны быть равны, или

$$E_k = E_i = (3/2) kT_{\text{пл}}. \quad (3.12)$$

Сравнение значений  $E_k$  и  $E_i$  из (3.9) и (3.12) соответственно даёт возможность проверить принятую гипотезу о равенстве этих величин.

Для этого рассчитаем значения  $E_k$  и  $E_i$ .

Результаты расчетов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Энергия тепловых колебаний кластеров в жидких металлах при температуре плавления

Металл	Na	Pb	Zn	Fe	Cr	Ni	Co
$E_k$ , дж, расчёт по (3.12)	0,77 $10^{-20}$	1,24 $10^{-20}$	1,87 $10^{-20}$	3,74 $10^{-20}$	4,50 $10^{-20}$	4,66 $10^{-20}$	4,77 $10^{-20}$
$E_i$ , дж, расчёт по (3.9)	0,43 $10^{-20}$	1,15 $10^{-20}$	1,73 $10^{-20}$	3,08 $10^{-20}$	3,22 $10^{-20}$	2,92 $10^{-20}$	2,73 $10^{-20}$
$E_i/E_k$	0,56	0,93	0,92	0,83	0,72	0,62	0,57

Из данных таблицы 3.1 следует, что выдвинутая гипотеза о равенстве величин  $E_i$  и  $E_k$  подтверждается, поскольку значения этих величин численно очень близки. Небольшая погрешность определения составляет около  $\pm 20\%$ , что в такого рода расчётах представляет обычно большую редкость, учитывая различие в электронных структурах, особенности строения кристаллических решеток и т.п.. Полагая, что физически величина  $E_k$  определена более точно, на основе данных таблицы 3.1 можно рассчитать и средний поправочный коэффициент к формуле (3.9). Этот коэффициент равен 0,707.

Вводя этот коэффициент в (3.9), имеем уточненную формулу

$$E_i = 0,707 \Delta H_{пл} / N_0 . \quad (3.13)$$

Важнейший вывод этого раздела состоит в том, что скрытая теплота плавления с небольшой погрешностью равна энергии тепловых колебаний элементов системы при температуре плавления, и, следовательно, после плавления эта энергия действительно расходуется на создание новых степеней свободы движения в жидких металлах – *кинетической энергии тепловых колебаний кластеров и входящих в их состав атомов, как единого целого, непрерывно переходящей в потенциальную энергию образования мерцающих межкластерных элементов пространства, и обратно.*

Данные таблицы 3.1 количественно подтверждают достоверность это заключения.

Предыдущие расчёты, если они верны, позволяют сделать ещё один важный шаг – рассчитать температуру плавления металлов. Для этого достаточно приравнять правые части выражений (3.9) и (3.12) с учетом того, что в расчётах для таблицы 3.1 предполагалось, что  $T = T_{пл}$ .

Получаем

$$\Delta H_{пл} / N_0 = (3/2) kT_{пл}.$$

Отсюда получаем выражение для расчёта температуры плавления металлов

$$T_{пл} = \Delta H_{пл} / 1,5 N_0 k. \quad (3.14)$$

Получено исключительно простое выражение (3.14) для расчёта температуры плавления металлов, связывающее эту температуру с известными физическими константами: скрытой теплотой плавления, числом Авогадро и константой Больцмана.

Результаты расчетов температуры плавления металлов по (3.14) приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Температура плавления металлов

Me	Al	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Mo
$\Delta H_{пл}, \text{ ккал} \cdot \text{ моль}^{-1}$	2,58	5,51	3,5	4,4	4,18	3,12	1,73	1,72	8,74
$T_{пл}, \text{ К по (3.14)}$	876	1857	1179	1428	1406	1051	583	529	2945
$T_{пл}, \text{ К, экспериментально [13]}$	933	2190	1517	1811	1728	1357	692	505	2890

Как следует из таблицы 3.2, формула (3.14) позволяет получить только приближенные значения температуры плавления с точностью от 2 до 30%.

И хотя эта точность невелика для практического использования, следует отметить, что других способов расчёта температуры плавления с такой же или с более высокой точностью не существует. Формула (3.14) даёт

на сегодня наивысшую точность расчёта температуры плавления металлов. В совокупности с другими расчетными данными, данные таблицы 3.2 подтверждают применимость развиваемой теории для описания и расчета широкого круга параметров и свойств жидких металлов.

Подход, использованный выше, можно применить и к расчету температур плавления некоторых сплавов, в первую очередь, эвтектического типа.

Используем известную идею о том, что эвтектические сплавы представляют собой не столько растворы, сколько чрезвычайно тонкодисперсные смеси, с большой площадью дополнительных внутренних поверхностей раздела между элементами, составляющими эвтектику. В отличие от мерцающих поверхностей раздела между одноименными кластерами, поверхности раздела между разноименными кластерами и более крупными частицами в эвтектиках не являются мерцающими, вследствие слабого взаимодействия между кластерами различных компонентов они более стабильны.

Компоненты эвтектик не равноценны, их участие в формировании сплава неодинаково. Совокупность имеющихся экспериментальных данных по центрифугированию эвтектик и данные гравитационных седиментационных экспериментов указывают на то, что одна из фаз в жидких эвтектиках всегда представлена более крупными частицами, чем другая [12-14,15]. Другими словами, одна из фаз образует дисперсную фазу, а другая – дисперсионную среду. Последнюю фазу назовем ведущей, так как именно она является жидкой в нормальном смысле этого слова в расплаве эвтектик. Дисперсная, или ведомая фаза, всего лишь диспергируется в дисперсной среде за счет энергии последней.

Проблема диспергирования ведомой фазы эвтектик заслуживает отдельного рассмотрения в следующей работе.

Развитие этих идей приводит нас к гипотезе о том, что при плавлении и кристаллизации эвтектик фактически плавится или кристаллизуется только одна часть сплава – назовем ее ведущей (не путать с базовой фазой

по [12]), а вторая – ведомая фаза – ведет себя пассивно в том смысле, что не плавится или не кристаллизуется, а диспергируется или конгломерируется под влиянием ведущей фазы.

Известно также, что эвтектики отличаются термодинамической неустойчивостью и склонностью к распаду в жидком состоянии, что было доказано в ходе точных седиментационных экспериментов [14,15].

В совокупности эти факты означают, что эвтектические сплавы обладают избыточной внутренней энергией в жидком и в твердом состоянии.

Сделаем вытекающее из вышесказанного допущение о том, что эта избыточная энергия и есть энергия диспергирования сплава, точнее, энергия самодиспергирования тугоплавкого компонента, энергия образования его межэлементных относительно стабильных внутренних поверхностей раздела. В случае силуминов это энергия самодиспергирования кремния.

При кристаллизации такого сплава выделяется не вся его скрытая теплота кристаллизации, а только часть ее, поскольку при кристаллизации эвтектик закрываются не все внутренние поверхности, а только мерцающие межкластерные разрывы в ведущей фазе – в нашем случае в жидком алюминии. Энергия межэлементных внутренних поверхностей Al-Si как бы вычитается из скрытой теплоты кристаллизации ведущей фазы.

В соответствии с формулой (3.14), уменьшение скрытой теплоты кристаллизации вещества автоматически означает уменьшение его температуры плавления.

Такова теоретическая цепочка причин и следствий, имеющих место при формировании и кристаллизации эвтектических сплавов.

Остается определить, насколько верна эта теория. Для этого из вышеприведенных соображений рассчитаем температуру плавления эвтектик и сопоставим её с известными экспериментальными данными.

Сначала определим, насколько уменьшается скрытая теплота плавления ведущей фазы или её части при образовании эвтектических смесей.

Внимательное изучение диаграмм состояния эвтектических сплавов дает основания утверждать, что температура плавления ведущей фазы как-

то связана с концентрацией ведомой фазы в точке эвтектической концентрации. Физический смысл этого утверждения состоит в том, что именно в эвтектической точке достигается 100% концентрация того соотношения компонентов, которое и называется собственно эвтектикой. И, соответственно, при 100% эвтектики достигается наибольшая дисперсность эвтектического сплава. А наибольшая дисперсность отвечает наибольшей площади внутренних межфазных поверхностей раздела, наибольшей внутренней энергии сплава, которая вычитается из скрытой теплоты плавления ведущей фазы.

Обычно ведущая фаза – та, ближе к 100% концентрации которой расположена точка эвтектической концентрации на диаграмме состояния.

Сказанное можно выразить в простых математических пропорциях.

$$\Delta H_{\text{пл}}^E = \Delta H_{\text{пл}} C_E,$$

где  $C_E$  – абсолютная атомная концентрация ведущей фазы в эвтектической точке;  $\Delta H_{\text{пл}}^E$  – эффективная скрытая теплота плавления ведущей фазы эвтектики.

Тогда

$$T_{\text{пл}}^E = \Delta H_{\text{пл}} C_E / 1,5 N_0 k. \quad (3.15)$$

Разделим выражение (3.15) на выражение (3.14). Получаем

$$C_E = T_{\text{пл}}^E / T_{\text{пл}}. \quad (3.16)$$

Отсюда находим:

$$T_{\text{пл}}^E = T_{\text{пл}} C_E. \quad (3.17)$$

Выражение (3.17) получено здесь впервые. Выражения (3.16, 3.17) исключительны по своей простоте и лаконичности. На первый взгляд, столь простая формула никак не может отражать сложную действительность. Однако формула (3.17) хороша тем, что её также исключительно легко проверить простым расчетом. Автор выполнил такие расчеты температуры плавления эвтектик для самых различных эвтектических сплавов. Результаты приведены в таблице 3.3

Таблица 3.3

Экспериментальные и расчетные значения температуры

плавления эвтектик

№ пп	Эвтектика	Ведущая фаза	Температура плавления ведущей фазы, С, [16]	Эвтектическая концентрация ведущей фазы, С <sub>Е</sub> , % ат. [16]	Т <sup>Е</sup> <sub>пл</sub> , С, эксперимент, [16]	Т <sup>Е</sup> <sub>пл</sub> , С, расчет по (3.17)
1	Al-Si	Al	660	0,883	577	582
2	Al-Pd	Al	660	0,925	615	611
3	Al-Pb	Al	660	0,998	658,5	658,6
4	Al-Ni	Al	660	0,973	640	642
5	Al-La	Al	660	0,975	641	643
6	Al-Ge	Al	660	0,697	424	460
7	Al-In	Al	660	0,953	634	629
8	Al-Fe	Al	660	0,997	655	658
9	Al-Cu	Al	660	0,827	548	546
10	Al-Co	Al	660	0,9955	657	657
11	Al-Ce	Al	660	0,98	638	646
12	Al-Be	Al	660	0,975	645	644
13	Tl-Ag	Tl	302	0,972	291	293
14	Bi-Cd	Bi	271	0,45	144	122
15	Fe-C	Fe	1534	0,827	1147	1268
16	Mo-C	Mo	2625	0,875	2200	2296
17	Ni-C	Ni	1455	0,9	1318	1309
18	Bi-Sn	Sn	232	0,57	139	132
19	Al-Zn	Zn	419	0,887	382	372

Любой желающий может продолжить эти расчеты. Из данных таблицы 3.3 следует, что чрезвычайно простая формула (3.17) дает возможность рассчитать температуры плавления большинства эвтектических сплавов в эвтектической точке с очень небольшой ошибкой, часто близкой к погрешности экспериментальных данных. Наибольшая точность расчетов получена для типично эвтектических сплавов с отсутствием заметной растворимости компонентов друг в друге. Наибольшие отклонения расчетных данных получены для систем с заметной растворимостью компонентов друг в друге.

Это также свидетельствует в пользу принятой нами гипотезы о том, что ведомая фаза в процессах плавления и кристаллизации эвтектик участвует пассивно, в основном за счет внутренней энергии ведущей фазы. Действительно, в формуле (3.17) какие-либо параметры второй, ведомой фазы

эвтектического сплава, кроме эвтектической концентрации, отсутствуют. Это означает, что ни температура плавления, ни скрытая теплота плавления ведомой фазы на температуру эвтектического плавления (кристаллизации) не влияют.



## ГЛАВА 4

### РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛУМИНОВ ПУТЕМ ВВОДА ПЫЛЕВИДНОГО КРЕМНИЯ В АЛЮМИНИЕВЫЕ РАСПЛАВЫ

#### 4.1. Получение силуминов с помощью ввода пылевидного кремния на зеркало жидкого алюминия и на дно тигля

Для опытов использовали алюминий марки А6 и сплав АК5М2, а также отходы пылевидного кремния состава, описанного в п. 2.1. Опыты проводили в лабораторной печи с регулировкой температуры, описание которой дано выше в п. 2.2.

Пылевидный кремний вводили в количестве 9-22% с целью получения достаточно высококонцентрированных лигатур и Al-Si и силуминов. С целью получения требуемой концентрации пылевидный кремний вводили в расплав алюминия отдельными порциями, увеличивая количество кремния на зеркале расплава постепенно до нужного предела.

Для плавки использовали алундовые тигли емкостью 50-500 г по алюминию.

Методика ввода пылевидного кремния на зеркало металла в тигле и на дно тигля описана в п. 2.3. Эта методика дублировала наиболее распространенный способ получения силуминов за счет ввода кускового кристаллического кремния или крупнозернистого порошка кремния (диаметром более 0,5 мм) на зеркало расплава в печах. При легировании алюминия кристаллическим кремнием такого ввода на зеркало расплава обычно достаточно для достижения требуемого результата. Куски кремния утаплива-

ют в жидком алюминии, где они и растворяются. Иногда прибегают к заворачиванию кремния в металлическую фольгу.

В случае использования пылевидного кремния ввод его на зеркало алюминия как в насыпном виде, так и завернутым в фольгу, оказался неэффективным в соответствии с нашими расчетами в гл. 3. Пылевидный кремний плавает на поверхности жидкого алюминия, не растворяясь в нем и не смешиваясь с расплавом при попытках ручного замешивания.

Мы применяли ввод пылевидного кремния на зеркало жидкого алюминия при температурах 700, 750, 800, 850, 900 °С, с последующей выдержкой, перемешиванием, и отбором проб через каждые 30 минут до 2,5 часов выдержки. Полученные пробы металла исследовали на микроструктуру и на химический состав. Результаты исследований полученных проб приведены в таблице 4.1.

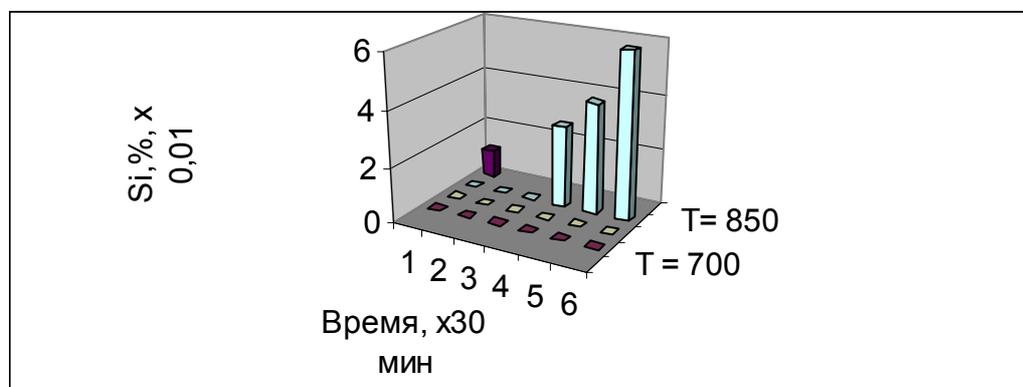
Таблица 4.1

Усвоение кремния жидким алюминием при вводе пылевидного кремния на зеркало расплава в зависимости от температуры и времени контакта с расплавом

Время, минут	0	30	60	90	120	150
Содержание кремния в пробе при 700 °С	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Содержание кремния в пробе при 750 °С	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Содержание кремния в пробе при 800 °С	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Содержание кремния в пробе при 850 °С	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,06
Содержание кремния в пробе при 900 °С	0,00	0,00	0,06	0,11	0,12	0,14

Таким образом, согласно данным таблицы 4.1, достичь заметного растворения кремния, входящего в состав пылевидного кремния, при вводе последнего на зеркало расплава алюминия, не удалось даже при 900 °С. Более высокие температуры мы не применяли, поскольку обычное плавильное оборудование литейных цехов, кроме индукционных печей, с трудом

обеспечивает получение температур выше 900 °С. рис. 4.1 показывает хорошую относительную динамику роста содержания кремния в образцах при T выдержки 900 °С. Однако, это лишь относительный рост, измеряемый в сотых долях процента. Для достижения приемлемых концентраций



кремния в расплаве порядка 10% при такой динамике пришлось бы выдерживать расплав в контакте с кремнием в течение нескольких суток непрерывно, что, конечно, практически неприемлемо.

Рис. 4.1 Изменение содержания кремния в расплаве при вводе пылевидного кремния на зеркало расплава

Микроструктура образцов не показала присутствия признаков эвтектики.

Были проделаны также опыты с вводом пылевидного кремния на дно холодного тигля в начале плавки. Пылевидный кремний взвешивали и засыпали на дно тигля в количестве 20% от массы металла. Затем загружали твердый алюминий, проводили нагрев, плавку, перегрев, и выдержку расплава при тех же температурах, что и в случае подачи пылевидного кремния на зеркало расплава. После выдержки через каждые 30 минут отбирали пробы из расплава. Пробы охлаждали и исследовали на химический состав и микроструктуру. График изменения содержания кремния в расплаве со временем выдержки при различных температурах показан на рис. 4.2.

Цифровые результаты химического анализа образцов показаны ниже в таблице 4.2.

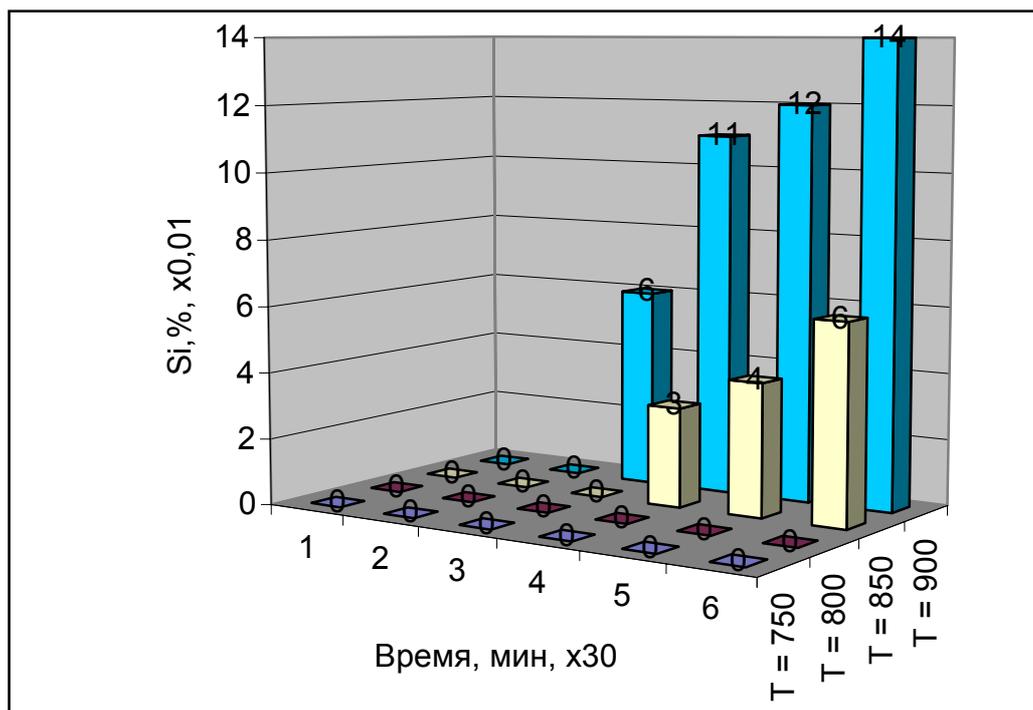


Рис. 4.2 Изменение содержания кремния в расплаве при вводе пылевидного кремния на дно тигля

Таблица 4.2.

Усвоение кремния жидким алюминием при вводе пылевидного кремния на дно тигля в зависимости от температуры и времени контакта с расплавом

Время, минут	0	30	60	90	120	150
Содержание кремния в пробе при 700С	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Содержание кремния в пробе при 750С	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Содержание кремния в пробе при 800С	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Содержание кремния в пробе при 850С	0,00	0,00	0,02	0,06	0,09	0,10
Содержание кремния в пробе при 900С	0,00	0,01	0,06	0,12	0,17	0,23

Из сравнения данных табл. 4.1 и 4.2 можно видеть, что ввод пылевидного кремния на дно тигля при прочих равных условиях несколько улучшил растворение кремния и его усвоение расплавом. Но полученная максимальная концентрация кремния в алюминии (0,23%) при температуре плавки 900 °С и времени выдержки в жидком состоянии 2,5 часа не позволяет надеяться на практическое использование данного метода.

Рис. 4.2 также показывает лучшую динамику процесса растворения кремния при вводе пылевидного кремния на дно тигля, но абсолютные значения концентрации кремния здесь измеряются также сотыми долями процента, что практически также неприемлемо, как и в случае ввода пылевидного кремния на зеркало расплава.

Поэтому дальнейшие исследования этого способа ввода пылевидного кремния в алюминий были прекращены, как неперспективные.

#### **4.2. Получение силуминов способом ввода пылевидного кремния в расплав путем механического замешивания импеллером**

Опыты проводили по методике и на установке, описанных выше в главе 2. Замешивание проводили при температурах 750, 800, 850, 900 °С с вводом 20% пылевидного кремния по массе с последующей выдержкой в течение 30 минут, и с отбором проб через каждые 5 минут. Процесс замешивания длился примерно 3-5 минут, так что первый отбор пробы проводили сразу после окончания замешивания пылевидного кремния в расплав.

Отметим, что не все опыты по замешиванию импеллером были успешными. При температуре 800 °С после окончания замешивания произошло отторжение порошка расплавом (весь порошок всплыл на поверхность расплава сразу после окончания замешивания). Далее, при температуре 850 °С порошок удалось замешать только после второго раза, с использованием прокалки порошка. При 900 °С прокаленный порошок пылевидного кремния замешивался с трудом, подачу пришлось сократить и длительность замешивания составили 12 минут вместо 4 минут при 750 °С. Часть порошка не была усвоена и ушла в шлак.

Вторым недостатком методики замешивания с импеллером было замеченное пыление кремния при вводе. Это означает, что часть вводимого порошка теряется и не попадает в расплав еще в процессе ввода.

Полученные пробы исследовали на химический состав и микроструктуру. Результаты опытов по химическому составу (количество кремния в сплаве после опытов) приведены в таблице 4.3 и на рис. 4.3.

Таблица 4.3.

Усвоение кремния жидким алюминием при вводе пылевидного кремния в расплав методом замешивания импеллером

Время, минут	5	10	15	20	25	30
Содержание кремния в пробе при 750С	14,0	12,8	12,3	12,5	12,4	12,3
Содержание кремния в пробе при 800С	15,0	14,0	13,7	13,6	13,4	13,4
Содержание кремния в пробе при 850С	14,0	12,2	11,8	12,0	12,1	11,9
Содержание кремния в пробе при 900С	9,0	8,1	6,9	6,9	7,0	6,9

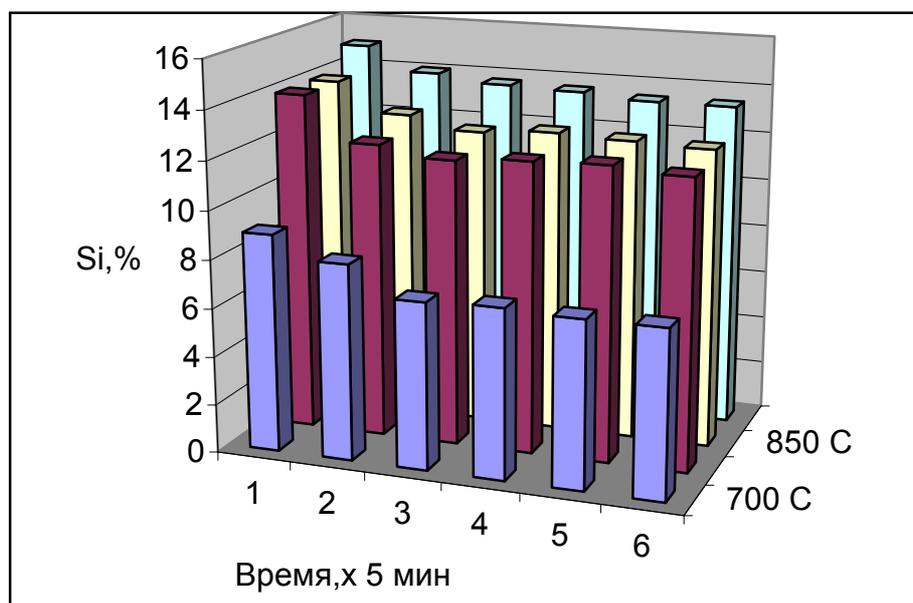


Рис. 4.3. Изменение содержания кремния в расплаве при замешивании при различных температурах

Данные таблицы 4.3 и рис. 4.3 очень интересны и показательны. Эти данные указывают на то, что при данном способе ввода существует некоторая оптимальная температура ввода, примерно равная 800 °С. При этой температуре коэффициент усвоения введенного кремния максимальный и достигает 75%. Учитывая, что содержание кремния в пылевидных отходах составляет 90% и более, и что часть кремния теряется за счет пыления при вводе, этот результат следует считать хорошим.

При температурах ввода 750 и 850 °С коэффициент усвоения составил около 70%, а при 900 °С – всего 44%. Как особенность данного спосо-

ба ввода следует отметить, что во всех случаях содержание кремния в сплаве было максимальным сразу после ввода и затем оно несколько снижалось и стабилизировалось. Мы объясняем это тем, что сразу после ввода в расплаве кремний замешан неравномерно и в виде комочков-конгломератов, не пропитанных расплавом. Комочки, содержащие воздух, по мере выдержки частично всплывают и удаляются из расплава, что и приводит к снижению концентрации кремния в анализах.

Микроструктура твердого сплава, полученного с использованием ввода и выдержки при 800 °С, через 5 и 30 минут выдержки, показана на фотографиях рис. 4.4 а,б.

На фотографиях можно видеть, что сразу после ввода пылевидный кремний распределен в расплаве неравномерно и в основном виде непропитанных расплавом комочков – конгломератов порошка кремния. Через 30 минут сплав представляет собой уже мелкозернистую Al – Si эвтектику, но еще с отдельными включениями мелких комочков – конгломератов пылевидного кремния. Это означает, что процесс растворения пылевидного кремния при условиях опыта проходит не очень быстро и не до конца.

Как объяснить снижение содержания кремния в расплаве с течением времени? Мы полагаем, что это объясняется действием закона Стокса и строением конгломератов пылевидного кремния. Эти конгломераты представляют собой смесь частиц пылевидного кремния с воздухом до 40%. Присутствие воздуха резко снижает плотность конгломератов и способствует их всплыванию.

Известно, что скорость всплывания посторонних частиц в жидкости по закону Стокса равна

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\eta}, \quad (4.1)$$

где  $v$  – скорость всплывания;  $r$  – радиус частицы;  $\rho_p$  – плотность частицы;  $\rho_f$  – плотность расплава и частиц;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\eta$  – вязкость расплава.

Из формулы (4.1) видно, что в первую очередь в шлак будут всплывать частицы с наибольшей величиной  $r$ . По мере всплывания конгломератов общее содержание кремния в расплаве будет снижаться.



а)

кремния снижается. Мелкие конгломераты в соответствии с законом Стокса всплывают медленнее и кремний в них успевае т раствориться в алюминии до удаления в шлак.

Судя по данным табл. 4.3, всплывание конгломератов происходит достаточно быстро, так как уже через 10 минут содержание кремния в расплаве стабилизируется. Наименьшее усвоения пылевидного кремния (45%) получено при температуре 900 °С. При этой температуре в эксперименте наблюдали массовое всплывание пылевидного кремния после замешивания. В соответствии с законом Стокса это объясняется снижением вязкости

б)

Рис. 4.4. Микоструктура образцов сразу после замешивания пылевидного кремния импеллером (а) и через 30 минут выдержки при  $T = 800\text{ °C}$  (б).  $\times 120$

расплава  $\eta$  и соответствующим возрастанием скорости всплывания конгломератов.

Вывод по применению способа механического замешивания пылевидного кремния в расплавы алюминия импеллером состоит в том, что

максимальный устойчивый коэффициент усвоения кремния составляет 67-68%. Оптимальная температура ввода пылевидного кремния в расплав этим способом составляет около 800 С.

### 4.3. Тепловой расчет процесса замешивания пылевидного кремния

Одной из особенностей механического замешивания является то, что в расплавленный алюминий вводится холодный ( $t = 20\text{ C}$ ) порошок пылевидного кремния в значительных количествах – в наших опытах это количество составляло 20% мас. В результате смешивания с расплавом порошок пылевидного кремния прогревается и частично растворяется в расплаве уже в процессе ввода (замешивания). С другой стороны, температура расплава снижается в результате отдачи тепла на прогрев порошка. С учетом тепловых потерь в окружающую среду (воздух, тигель), температура расплава может снижаться очень значительно, на десятки и сотни градусов, а расплав может частично затвердевать и переходить в твердо-жидкое состояние и терять жидкотекучесть. Потеря жидкотекучести, в свою оче-

редь, – явление отрицательное, так как она может приводить к прекращению замешивания и усвоения кремния, т.е. ограничивает количество вводимого порошка.

Поэтому представляется полезным и необходимым построить математическую модель теплообмена в системе расплав – пылевидный кремний – форма (тигель). Для построения математической модели составим уравнение теплового баланса из следующих соображений.

Нам необходимо найти, какую исходную температуру должен иметь жидкий алюминий, чтобы в результате замешивания в него определенного количества порошка кремния (примем это количество равным 20%) температура жидкого алюминия не опускалась ниже 670 °С, т.е. чтобы теплота кристаллизации алюминия не выделялась. Здесь мы исходим из соображения о том, что пылевидный кремний, как показывают опыты, за время замешивания сколько-нибудь существенно не растворяется и остается в основном в твердом состоянии. Это соответствует получению в итоговом состоянии сразу после замешивания суспензии, состоящей из жидкого алюминия плюс 20% твердых частиц кремния. Это содержание твердой фазы отвечает состоянию нулевой гравитационной жидкотекучести, которая и должна наблюдаться в конце процесса замешивания.

Разница температур

$$\theta_k - \theta_{кр} = 670 - 660 = 10 \text{ } ^\circ\text{C}$$

должна обеспечивать минимальный запас жидкотекучести для успешного завершения процесса замешивания. Таким образом, задача может быть сформулирована следующим образом: **зная конечную температуру процесса (670 °С), необходимо определить необходимую для обеспечения ввода 20% пылевидного кремния начальную температуру расплава алюминия.**

Исходя из этих соображений, составляем исходное уравнение теплового баланса в следующем виде:

$$Q_k = Q_{зам} - (Q_{л} - Q_{Si}), \quad (4.2)$$

где

$$Q_k = c M_{Al} t_k, \quad (4.3)$$

$Q_k$  – теплосодержание металла в момент окончания замешивания пылевидного кремния;  $c$  – теплоемкость жидкого алюминия;  $M_{Al}$  – масса жидкого алюминия (или сплава на его основе);  $t_k$  – температура в конце замешивания (выше было принято  $t_k = 670$  °С);

$$Q_{зам} = c M_{Al} t_{зам}, \quad (4.4)$$

где  $Q_{зам}$  – теплосодержание металла в начале замешивания;  $t_{зам}$  – температура металла в начале процесса замешивания порошка пылевидного кремния;  $Q_{л}$  – потери тепла в окружающую среду в процессе замешивания;  $Q_{Si}$  – потери тепла на прогрев кремния.

Потери тепла в окружающую среду найдем по методу А.И.Вейника:

$$Q_{л} = (b_{cp} / \sqrt{\pi}) (t_{п} - t_{ф}) S \sqrt{\tau}, \quad (4.5)$$

где  $b_{cp}$  – коэффициент аккумуляции тепла окружающей средой (воздухом) при замешивании;  $t_{п}$  температура на поверхности раздела металл-воздух;  $t_{ф}$  – начальная температура воздуха;  $S$  – площадь поверхности контакта расплава с воздухом;  $\tau$  – время замешивания.

Величину потерь тепла на прогрев порошка кремния, замешанного в металл  $Q_{Si}$ , найдем из выражения:

$$Q_{Si} = c_{Si} M_{Si} t_k, \quad (4.6)$$

где  $c_{Si}$  – теплоемкость твердого кремния;  $M_{Si}$  – масса вводимого кремния.

Подставим найденные значения величин  $Q_k$ ,  $Q_{зам}$ ,  $Q_{л}$ , и  $Q_{Si}$  из (4.3 – 4.6) в (4.2). Получаем

$$c M_{Al} t_k = c M_{Al} t_{зам} - (b_{cp} / \sqrt{\pi}) (t_{п} - t_{ф}) S \sqrt{\tau} + c_{Si} M_{Si} t_k.$$

Отсюда искомая величина начальной температуры металла при замешивании  $t_{зам}$  будет равна:

$$t_{зам} = [ M_{Al} t_k + (b_{cp} / \sqrt{\pi}) (t_{п} - t_{ф}) S \sqrt{\tau} - c_{Si} M_{Si} t_k ] / c M_{Al} \quad (4.7)$$

В формуле (4.7) неизвестны величины  $b_{cp}$ ,  $t_{п}$ ,  $S$ ,  $\tau$ . Из [135] имеем

$$b_{cp} = t_k (b_m / (b_m + b_{cp})),$$

где  $b_m$  – коэффициент аккумуляции тепла алюминием. Величины  $t_{п}$ ,  $S$ ,  $\tau$  – определяются из опыта. В наших опытных плавках имели  $t_{п} = 800$  °С,

$S = 0,01 \text{ м}^2$ ,  $\tau = 420$  секунд. Подставляя все найденные значения величин в 4.7, получаем

$$t_{\text{зам}} = 780 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Принимаем с некоторым запасом, что начальная температура металла перед замешиванием должна быть около  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Дальнейшие опыты подтвердили оптимальность именно этой температуры расплава перед замешиванием (см. таблицу 4.3). При этой температуре замешивание проходило с максимальным коэффициентом усвоения кремния. Экспериментально падение температуры при замешивании изучали путем установки термопар в расплав в процессе замешивания. Данные об изменении температуры композиции записывались на потенциометры КСП-4. Результаты этих исследований приведены на рис.4.5.

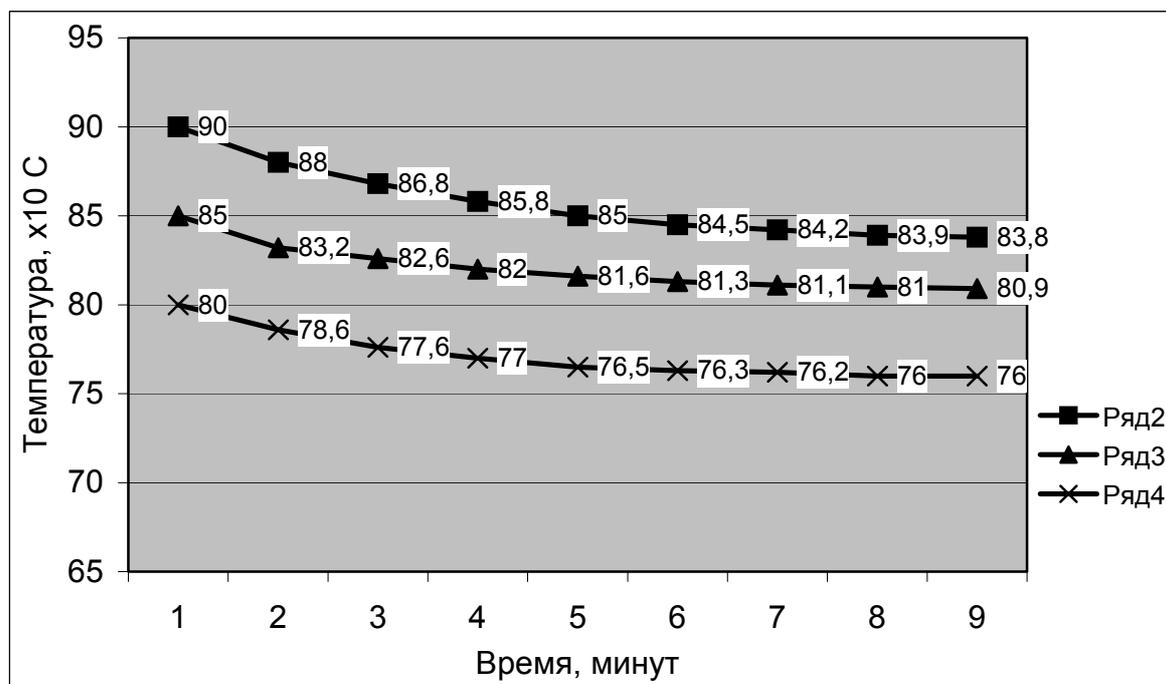


Рис. 4.5 Изменение температуры расплава при замешивании пылевидного кремния

Из данных рис. 4.5 следует, что реальное понижение температуры при замешивании пылевидного кремния в расплав алюминиевого сплава при начальной температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет не  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , как следует из расчета, а  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это указывает на то, что имеются какие-то неучтенные факторы. Видимо, имеются какие-то неучтенные факторы. В то же время эта

точность достаточно велика для ориентировочных расчетов и по данной математической модели.

#### **4.4. Исследования получения силуминов вводом пылевидного кремния в твердо-жидкие расплавы с использованием метода математического планирования эксперимента**

Метод ввода пылевидного кремния в твердо-жидкие расплавы наименее исследован в связи с тем, что этот метод впервые создан и испытан в настоящей работе. Методика ввода пылевидного кремния в твердо-жидкие расплавы описана выше в разделе 2.4, там же описана лабораторная установка для плавки силуминов.

В настоящем исследовании изучали влияние основных производственных факторов на усвоение кремния из пылевидных отходов при вводе последних в твердо-жидкие расплавы алюминия и его сплавов. В качестве основного применяли алюминий марки А6, сплав АК5М2 и его стружку.

В первую очередь исследовали вариант ввода пылевидного кремния в смеси со стружкой. В опытах на лабораторной установке систематически изучали влияние следующих факторов на усвоение кремния расплавом алюминия.

1. Влияние температуры расплава в момент ввода смеси алюминиевой стружки с пылевидным кремнием.

2. Влияние времени выдержки готовой композиции в твердо-жидком и жидком состоянии.

3. Влияние температуры нагрева композиции после ввода пылевидного кремния.

*Наличие одновременно трех разных факторов затрудняет применение обычных линейных экспериментов в связи с тем, что потребуется слишком большое количество опытов. Кроме того, обычные линейные эксперименты не позволяют установить взаимное влияние двух или более факторов, что в данном случае может иметь место. Поэтому для дальнейших исследований нами был выбран метод математического планирования экспериментов.*

С позиций теории математического планирования эксперимента связь коэффициента усвоения кремния с указанными параметрами при прочих равных условиях в общем виде можно выразить функцией

$$Si = f(x_1, x_2, x_3), \quad (4.8)$$

где  $x_1$  – температура расплава в момент ввода пылевидного кремния,  $x_2$  – время выдержки готовой композиции (смеси твердо-жидкого расплава с пылевидным кремнием и стружкой),  $x_3$  – температура нагрева композиции после ввода пылевидного кремния.

Функция (4.8) в теории планирования эксперимента называется функцией отклика [138]. Эта функция описывает некоторую поверхность в трехмерном пространстве переменных  $x_1, x_2, x_3$ . Согласно (4.8), мы имеем дело с типичным трехфакторным экспериментом. Это означает, что для данного исследования целесообразно применить метод математического планирования эксперимента с построением вероятностной математической модели функции (4.8) с целью отыскания связи коэффициента усвоения кремния с параметрами  $x_1, x_2, x_3$  [139]. Планирование эксперимента позволяет при минимальном количестве опытов достигнуть наивысшей точки поверхности отклика, т.е. в нашем случае найти наилучшие условия усвоения кремния.

Функцию отклика можно представить также в виде многочлена

$$Si = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum \beta_{ii} x_i^2 \quad (4.9)$$

Где  $x_i, x_j$  – факторы (температура, время и т.п.),  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$  – так называемые коэффициенты регрессии, численно отражающие влияние того или иного фактора или совокупности факторов на аргумент (усвоение кремния).

Уравнение (4.9) называется уравнением регрессии. Коэффициенты регрессии определяют по результатам специально спланированных экспериментов.

Задача поиска коэффициентов регрессии решается поэтапно, это один из основных принципов метода математического планирования эксперимента.

1-й этап. Варьируя, т.е. изменяя в каждом опыте сразу все факторы по определенной схеме, мы ищем на первом этапе только *направление последующего движения к области оптимума*. Для этого изучается любой малый участок поверхности отклика и строится его линейная модель

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_k x_k \quad (4.10)$$

Линейная модель (4.10) позволяет определить направление наибольшего градиента на поверхности отклика. Это направление к искомому максимуму величины коэффициента усвоения кремния.

2-й этап состоит в том, что с помощью построенной модели (4.10) осуществляется этап так называемого крутого восхождения по поверхности отклика до искомой точки максимума, которая является в геометрическом смысле вершиной трехмерной (в нашем случае) поверхности отклика.

### ***Выбор параметра оптимизации и определяющих его факторов***

Для перехода к первому этапу необходимо выбрать параметр оптимизации и влияющие на него факторы. В нашем случае параметр оптимизации это содержание кремния в композиции (величина  $S_i$ ). Факторы были указаны ранее – это 1) температура в момент ввода смеси пылевидного кремния со стружкой; 2) время выдержки композиции в твердо-жидком состоянии после ввода; 3) температура нагрева композиции после ввода.

После выбора параметра оптимизации и факторов для них априорно, из соображений здравого смысла, устанавливается некий основной (исходный) уровень и так называемые интервалы варьирования, т.е. изменения (шаги изменения факторов в опытах). Прибавление интервала варьирования к основному уровню даст верхний уровень варьирования, а вычитание – нижний. Изменять величину факторов можно только на этих уровнях.

Удобно записывать верхний уровень как +1, а нижний – как -1, а основной уровень – как 0. Это так называемые кодовые значения факторов, отражающих их натуральные значения.

Связь кодовых ( $x_i$ ) и натуральных ( $X_i$ ) определяется соотношением

$$x_i = (X_i - X_{i0}) / \Delta X_i, \quad (4.11)$$

где  $X_{i0}$  – натуральное значение фактора на нулевом уровне, а  $\Delta X_i$  натуральное значение интервала варьирования,  $X_i$  – натуральное значение фактора на данном (верхнем или нижнем) уровне.

В нашем случае в качестве основного уровня для температуры металла в момент ввода смеси стружки с пылевидным кремнием выберем априорно значение  $X_0 = t = 700$  °С, а интервал варьирования температуры  $\Delta X_i = \pm 50$  °С.

Тогда

$$X_0 + \Delta X_1 = (750 - 700) / 50 = +1,$$

$$X_0 - \Delta X_1 = (650 - 700) / 50 = -1.$$

По этому же принципу выбираем уровни и интервалы варьирования прочих факторов. Сведем выбранные условия опытов по методу математического планирования в таблицу.

Таблица 4.4

Условия опытов по вводу пылевидного кремния в смеси с алюминиевой стружкой в твердо-жидкий алюминий

Факторы	Температура ввода, °С	Время выдержки, мин	Температура нагрева, °С
Код фактора	$X_1$	$X_2$	$X_3$
Основной уровень $X_0$	700	20	800
Интервалы варьирования, $\Delta X_i$	50	10	50
Верхний уровень, +1	750	30	850
Нижний уровень, -1	650	10	750

По данным условиям осуществили так называемый полный факторный эксперимент, т.е. эксперимент с использованием всех возможных сочетаний факторов по таблице 4.4. Полный факторный эксперимент требует проведения большего числа опытов, чем дробный факторный эксперимент, но обеспечивает значительно более высокую степень надежности получаемых результатов.

Число опытов полного факторного эксперимента определяется числом уровней варьирования – у нас их два и числом факторов – у нас их три. Согласно [139] в этом случае необходимое число опытов  $N$  будет равно:

$$N = 2^3 = 8.$$

Следовательно, нам необходимо поставить восемь лабораторных опытов по изучению усвоения пылевидного кремния твердо-жидким алюминием. Для конкретного математического планирования условий этих восьми опытов по данным [138-139] строим матрицу полного факторного эксперимента по схеме  $2^3$ . Имеем (табл. 4.5):

Таблица 4.5

Матрица планирования опытов по схеме  $2^3$

План	№ опыта	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y$ , [Si, %]
$2^3$	1	+	+	+	14,4
	2	-	+	+	18,0
	3	+	-	+	15,9
	4	-	-	+	18,2
	5	+	+	-	16,1
	6	-	+	-	18,7
	7	+	-	-	17,3
	8	-	-	-	19,0

Плюсы и минусы в матрице означают соответственно верхний и нижний уровни варьирования соответствующего фактора. Например, в первом опыте все три фактора задаются на верхнем уровне, т.е. опыт №1 проводится при следующих условиях: температура металла перед вводом  $t = 750$  °С; время выдержки композиции в твердо-жидком состоянии после ввода смеси пылевидного кремния со стружкой  $\tau = 30$  минут; температура нагрева – 850 °С.

Падение температуры при вводе смеси пылевидного кремния с алюминиевой стружкой изучали экспериментально, по методике, описанной в главе 2 и выше в разделе 4.3. Результаты экспериментов приведены на графиках рис. 4.6.

По данным Рис. 4.6. хорошо видно, что, начиная процесс ввода смеси кремния с алюминиевой стружкой при существенно различных температурах, в итоге мы получаем очень близкие конечные температуры про-

цесса. Это объясняется, во-первых, тем, что резкое снижение температуры идет в области жидкого состояния, а в области твердо-жидкого состояния это падения замедляется. Это понятно, поскольку в области твердо-жидкого состояния при охлаждении выделяется скрытая теплота кристаллизации, которая во много раз больше величины теплоемкости. Во вторых, в процессе ввода композиция может подогреваться теплом печи.

По результатам опытов отбирали пробы полученной композиции и производили для проведения химический анализ и анализ микроструктуры. Результаты химического анализа на содержание кремния в полученных пробах приведены выше в таблице 4.5 в столбце  $Y = \text{Si}, \%$ .

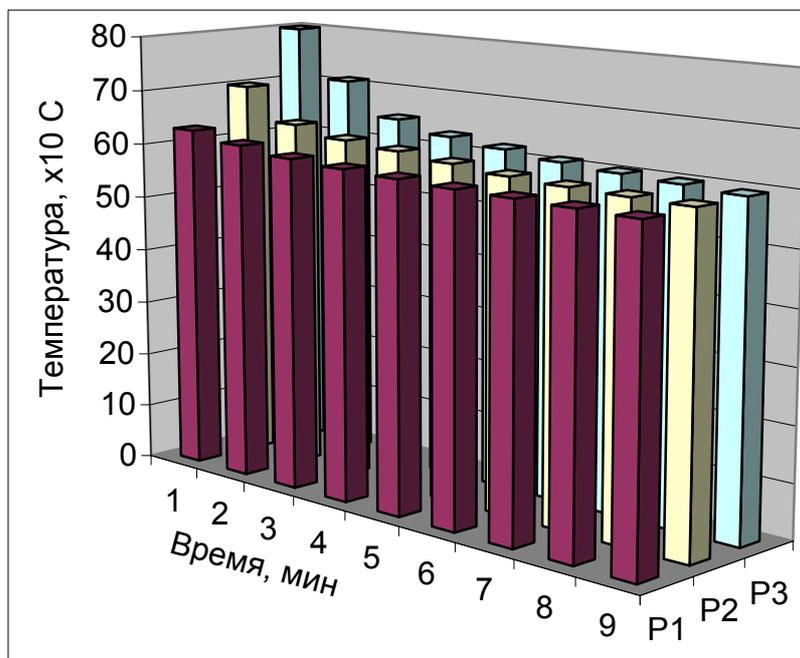


Рис. 4.6. Изменение температуры расплава при вводе смеси пылевидного кремния со стружкой: 1 ряд –  $T$  ввода  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 ряд –  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 3 ряд –  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

По полученным данным первый этап опытов по схеме математического планирования эксперимента завершается построением линейной модели небольшого участка поверхности отклика в виде:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 . \quad (4.12)$$

Опыты в матрице не дублировали.

Для определения коэффициентов  $b$  (см. 4.12) необходимо сначала рассчитать дисперсию опытов  $S$ . Для этого ставится еще три эксперимента на основном уровне ( $x_1 = 700$  °C;  $x_2 = 20$  мин;  $x_3 = 800$  °C).

Результаты этих опытов сведены в таблицу 4.6.

Таблица 4.6

Результаты опытов на нулевом уровне

№ опыта	$y_i$	$\Delta y = (y_i - y_{cp})$	$\Delta y^2$
1	18,9	2,0	1,0
2	16,8	0,1	0,01
3	15,2	1,0	1,0
Функция $y$	$y_{cp} = (18,9 + 16,8 + 15,2) / 3 = 17,2$	-	$\Sigma \Delta y^2 = 3,01$

По данным таблицы 4.6 рассчитаем дисперсию опытов  $S$ :

$$S^2 \{y\} = (\Sigma \Delta y^2) / (f = n - 1) = 3,01 / 2 = 1,505$$

Далее по результатам опытов по схеме матрицы планирования (см. табл. 4.5) рассчитаем численные значения коэффициентов регрессии линейного уравнения (4.12) по следующей формуле:

$$b_i = (\Sigma x_{in} y_{in}) / N, \quad (4.13)$$

где  $i$  – номер фактора;  $n$  – номер опыта;  $N$  – число опытов в матрице;  $x_{in}$  – значение данного фактора  $x_i$  в  $n$ -ном опыте;  $y_{in}$  – значение параметра оптимизации в том же опыте.

Получаем следующую систему значений  $b$ :

$$b_0 = (14,4 + 18 + 15,9 + 18,2 + 16,1 + 18,7 + 17,3 + 19,6) / 8 = 17,275,$$

$$b_1 = (14,4 - 18 + 15,9 - 18,2 + 16,1 - 18,7 + 17,3 - 19,6) / 8 = -1,31,$$

$$b_2 = (14,4 + 18 - 15,9 - 18,2 + 16,1 + 18,7 - 17,3 - 19,6) / 8 = -1,31,$$

$$b_3 = (14,4 + 18 + 15,9 + 18,2 - 16,1 - 18,7 - 17,3 - 19,6) / 8 = 0,61.$$

Квадратичная дисперсия в значениях этих опытов будет равна

$$S^2 \{b_i\} = S^2 \{y\} / N$$

или

$$S^2 \{b_i\} = 1,505 / 8 = 0,19.$$

Следовательно, среднеквадратичная ошибка каждого опыта

$$S \{ b_i \} = \sqrt{(S^2 \{ b_i \})} = \sqrt{0,19} = 0,43.$$

Выбрав удовлетворительный уровень значимости  $\alpha = 0,05$ , и взяв из таблиц [139] соответствующее значение критерия Стьюдента

$$t_{0,05;8} = 2,30,$$

рассчитываем величину доверительного интервала  $\Delta b_i$  :

$$\Delta b_i = \pm t S \{ b_i \} = 2,30 \cdot 0,43 = 0,99$$

Абсолютные значения коэффициентов регрессии  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2 > \Delta b_i$  . Согласно теории вероятностей и теории математического планирования, это означает, что коэффициенты считаются статистически значимыми. Коэффициент  $b_3 = 0,61 < 0,9$ , следовательно. Этот коэффициент не является статистически значимым. Это означает, что фактор  $x_3$  – температура перегрева металла после выдержки в твердо-жидком состоянии – не является статистически значимым. Такой фактор не оказывает заметного влияния на усвоение кремния и может быть исключен из математической модели

Следовательно, линейная модель первого этапа поиска оптимального решения может быть упрощена и представлена в виде

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2$$

Или, с учетом численных значений коэффициентов регрессии

$$Y = 17,275 - 1,31 x_1 - 1,31 x_2 \quad (4.14)$$

В это уравнение значения факторов следует подставлять в кодированном масштабе (см. выше).

Проверим полученную линейную модель на адекватность. Для этого составим следующую таблицу.

Таблица 4.7

Расчет дисперсии линейной модели процесса легирования алюминия пылевидным кремнием (4.14)

№ опыта	$Y_{\text{эксп}}$	$Y_{\text{расч}}$	$\Delta y$	$\Delta y^2$
1	14,4	12,39	1,71	1,89
2	18,0	15,0	3,0	9,0
3	15,9	15,0	0,9	0,81
4	18,2	17,62	0,6	0,36
5	16,1	12,39	3,71	13,76

6	18,7	15,0	3,7	13,76
7	17,3	15,0	2,3	5,29
8	19,3	17,62	1,7	2,89
Сумма	-	-	-	$\Sigma \Delta y^2 = 48,76$

По данным таблицы 4.7, квадратичная дисперсия неадекватности линейной модели составит:

$$S_{\text{неад}}^2 = 48,76 / (8 - 2) = 8,12.$$

Здесь 8 – общее число опытов, а 2 – число значимых коэффициентов регрессии в линейном уравнении регрессии.

Теперь можно найти расчетное значение критерия Фишера  $F$  для нашей модели по формуле

$$F = \Sigma (y_{\text{прасч}} - y_{\text{пэксп}})^2 / (N - k^1), \quad (4.15)$$

где  $y_{\text{прасч}}$  и  $y_{\text{пэксп}}$  – расчетные и экспериментальные значения параметра оптимизации  $y$  (содержание Si, %) в  $n$ -ном опыте, соответствующее данным табл. 4.7;  $N$  – число опытов;  $k^1$  – число коэффициентов в уравнении регрессии, включая и  $b_0$ .

Подставляя в (4.15) соответствующие значения, находим:

$$F = 8,12 / (8 - 3) = 1,62.$$

При 5%-ном уровне значимости ( $\alpha = 0,05$ ) находим по таблицам [138-139] соответствующее табличное значение критерия Фишера

$$F_{\text{табл}} = 19,16.$$

Поскольку расчетное значение критерия Фишера 1,62 в нашем случае меньше его табличного значения, то гипотеза об адекватности линейного уравнения регрессии (4.14) не отвергается.

Предварительные выводы по первому этапу построения математической модели процесса легирования алюминия пылевидным кремнием.

1. Путем проведения экспериментов по специальной схеме математического планирования выяснилось, что из предварительно выбранных для исследования трех факторов реально влияют на усвоение кремния только два – температура металла при вводе пылевидного кремния и время выдержки в твердо-жидком состоянии после ввода. Третий фактор – температура перегрева металла – по результатам первого этапа исключен из

рассмотрения, как статистически малозначимый, т.е. практически не влияющий на усвоение пылевидного кремния.

2. В согласии с линейным уравнением регрессии, оба вышеуказанных значимых фактора оказывают примерно равное по силе воздействие на усвоение кремния алюминием, и это воздействие в уравнении отрицательное, т.е., для улучшения усвоения кремния и температуру ввода, и время выдержки нужно выдерживать на нижнем из принятых уровней:  $t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , а  $\tau = 10$  минут.

Как видно из этих предварительных выводов, уже на этой первой ступени поиска оптимальных условий усвоения кремния алюминием с помощью метода математического планирования нам удалось сделать достаточно важные и конкретные практические выводы.

***Вторая стадия математического планирования и проведения экспериментов*** – это так называемое ***крутое восхождение по поверхности отклика***

Задача первой стадии – определение направления движения к области оптимума (направление наибольшего градиента поверхности отклика). Задача второй стадии – достижение оптимума, т.е. определение численных значений факторов, обеспечивающих оптимальное усвоение кремния из пылевидного кремния в данных условиях.

Вторая стадия в экспериментальном смысле является продолжением первой стадии из восьми опытов, условия и результаты которых были приведены в табл.4.5. Отличия второй стадии состоят в том, что продолжение опытов начинается из позиции с наилучшим достигнутым результатом. Показатели  $x_1$  и  $x_2$ , дающие наилучшее усвоение кремния для первой серии опытов, будут начальными для второй серии. Это  $t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , а  $\tau = 10$  минут.

Для второй серии опытов намечаются другие величины шагов  $\Delta X_i$ , как правило, меньшие, чем шаги в первой серии опытов.

Выберем для температуры шаг варьирования, равный  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , тогда соответствующий шаг для второго фактора – времени, можно вычислить из соотношения

$$(b_2 \Delta X_2)/(b_1 \Delta X_1) = \Delta 2/\Delta 1/.$$

Поскольку в нашем случае  $b_1 = b_2$ , то и

$$\Delta 2 = (\Delta X_2 \Delta 1)/\Delta X_1 = 10 \cdot 10/50 = 2 \text{ мин.}$$

Пользуясь величинами  $b_i$ ,  $\Delta X_i$ , наметим серию мысленных опытов, исходя из соображений здравого смысла. Мысленные опыты позволяют уменьшать количество реальных опытов. После 1-2 мысленных опытов ставится один реальный опыт и т.д., пока результаты не достигнут максимума. Соответственно, план и результаты стадии крутого восхождения приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8.

План и результаты опытов стадии крутого восхождения  
в задаче об оптимизации усвоения кремния

Факторы и опыты	Температура ввода, С $X_1$	Время выдержки, мин $X_1$	Содержание кремния, % $Y$
$b_i$	-1,31	-1,31	
$b_i \Delta X_i$	650	10	
Шаг	10	2	
Мысленный опыт №1	640	8	
Реальный опыт 9	630	6	19,6
Мысленный опыт №2	620	4	
Реальный опыт 10	610	2	16,9

Полученные результаты действительны для данных конкретных условий. Наилучший результат был получен в 9-м опыте, после чего в опытах пошло снижение результата. Соответственно, оптимальные условия или близкие к ним были достигнуты в 9-м опыте.

Оптимальные параметры процесса, таким образом, установлены, и составляют:  $t = 630$  С, а  $\tau = 6$  минут. Эти параметры реальны для условий опытов (сплав АК5М2), поэтому на этом серия опытов по поиску оптимума заканчивается. Достигнутый результат можно считать близким к оптимальному, поскольку дальнейшие поиски в области оптимума предполагают использование еще более дробных шагов (по температуре не более 5

°С, по времени не более 1 мин) что практически уже лишено смысла в данных условиях.

Эти параметры показывают, что усвоение кремния при использовании данной методики действительно оптимально при низких температурах, т.е. в твердо-жидком состоянии. Следовательно, теоретический механизм усвоения кремния в твердо-жидком состоянии, предложенный в главе 3, можно считать обоснованным экспериментально.

Сам по себе метод математического планирования не дает никаких ответов на конкретные вопросы о механизме наблюдаемых явлений. Он только позволяет достичь оптимизации той или иной заданной величины. Объяснение механизмов явлений остается уделом физической теории.

В нашем случае низкие температуры усвоения пылевидного кремния, по нашему мнению, указывают на то, что гипотеза о контактном механизме плавления дисперсных частиц кремния в жидком алюминии и в расплавах на его основе, сформулированная нами в главе 3, подтверждается экспериментально. Гипотезу о контактном механизме плавления пылевидного кремния в алюминии подтверждают также результаты микроскопического анализа. Эти результаты показывают, что растворение кремния в расплаве сплава АК5М2 и в чистом жидком алюминии при температурах 660 (в алюминии), 650 и 700 °С – в сплаве АК5М2 – идет не менее интенсивно, чем при 800 или при 900 °С. А усвоение кремния в твердо-жидком алюминии даже выше, чем в жидком, поскольку за счет высокой вязкости твердо-жидкого расплава исключается всплывание кремния в шлак.

#### **4.5 Сравнение эффективности различных технологий по вводу пылевидного кремния в алюминиевые расплавы**

Параметры и особенности использованных нами и описанных в главе 4 технологий ввода пылевидного кремния в расплавы алюминия приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Сравнение эффективности различных технологий  
по вводу пылевидного кремния в алюминиевые расплавы.

Наименование технологии	Максимальное усвоение кремния в данной технологии %	Оптимальная температура процесса, С	Оптимальное время плавки, мин	Необходимость применения спецоборудования
1. Ввод пылевидного кремния на зеркало расплава	0,14	900 и более	120 и более	Нет
2. Ввод пылевидного кремния на дно тигля	0,23	900 и более	120 и более	Нет
3. Механическое замешивание импеллером	15,0	800	5-10	Да
4. Замешивание в твердо-жидком состоянии	19,6	630	6	Нет

В графической форме часть данных табл.4.9 представлена на рисунках 4.7 - 4.9. Номера методик на рисунках соответствуют номерам в таблице 4.9.

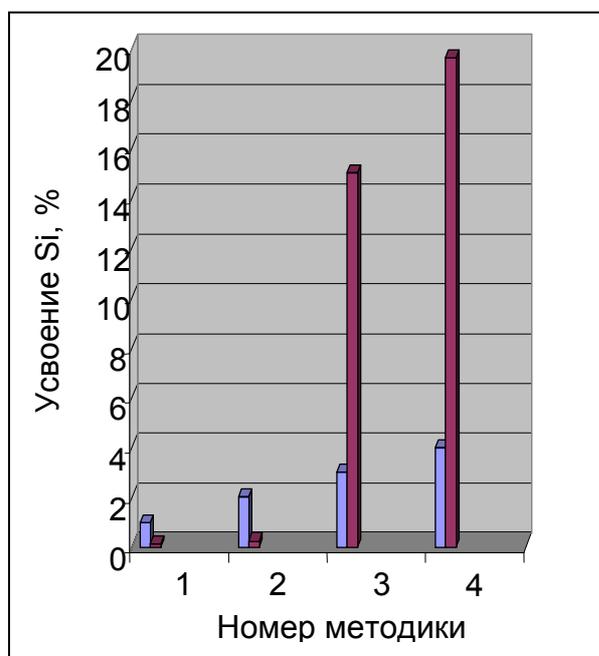


Рис.4.7. Усвоение Si в различных методиках

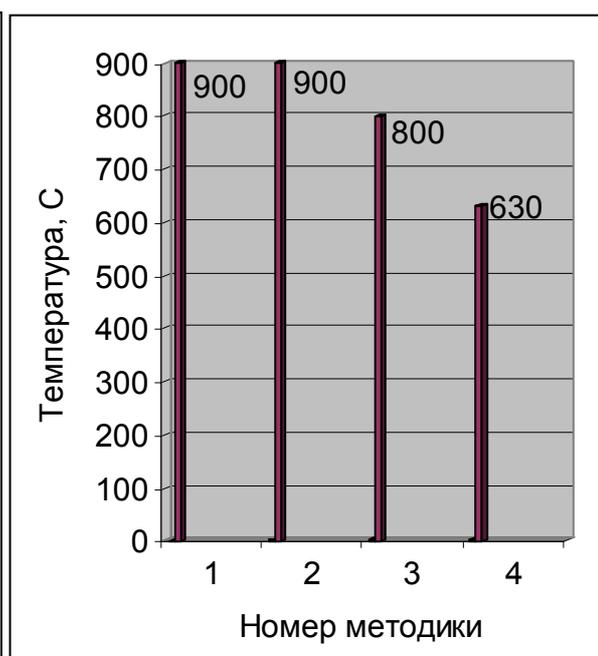


Рис.4.8. Температуры методов

Данные табл. 4.9 и рисунков 4.7. – 4.9. позволяют сделать вывод о том, что по сумме показателей наиболее эффективным и наиболее простым для освоения в производстве является способ замешивания в твердо-жидком со-

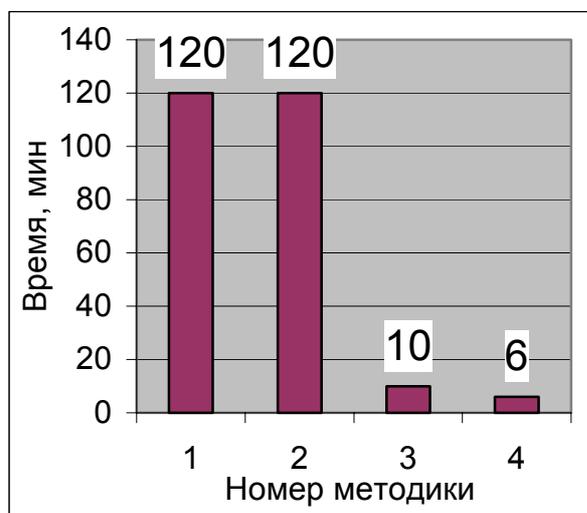


Рис.4.8. Время плавки

стоянии.

Способ механического замешивания порошков импеллером также дает достаточное усвоение кремния, но требует значительно больших затрат энергии на перегрев металла. Кроме того, этот способ нуждается в применении нестандартного спецоборудования – смесителей.

Поэтому мы рекомендуем для внедрения в производство технологию замешивания смеси пылевидного кремния с алюминиевой стружкой в твердо-жидкие расплавы на основе алюминия.

#### **4.6.Исследования процесса формирования структуры и свойств силуминов при вводе пылевидного кремния**

Процесс формирования структуры и свойств силуминов исследовали путем отбора проб по ходу плавки через каждые 15-30 минут. Из полученных образцов изготавливали микрошлифы, на которых изучали процесс формирования микроструктуры силуминов в зависимости от времени плавки и от температуры плавки. Содержание кремния в образцах поддерживали на уровне 18-19%.

1.Структура силуминов в процессе ввода пылевидного кремния. Образец твердо-жидкой смеси С был взят из тигля при  $T = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$  сразу после ввода первой порции пылевидного кремния, примерно через 3 – 4 минуты после начала ввода. Микроструктура твердо-жидкой смеси чистого алюминия с пылевидным кремнием показана на рис. 4.10-4.11.

Как и следовало ожидать, твердо-жидкая смесь отличается большой неоднородностью микроструктуры. На рис.4.10 показан участок микроструктуры с большим конгломератом частиц пылевидного кремния, частично пропитанным алюминием. Размеры конгломерата превышают 2мм в диаметре. Рядом наблюдаются более мелкие конгломераты и отдельные частицы пылевидного кремния. Видны белые зерна чистого алюминия ( $\alpha$  – фазы) и участки пластинчатой эвтектики Al-Si между ними.

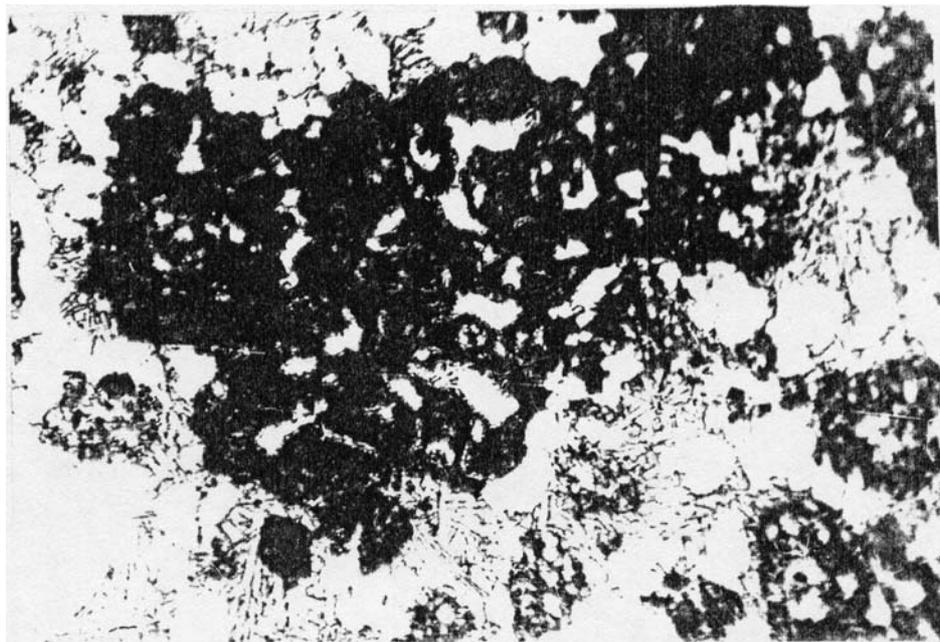


Рис.4.10 Участок микроструктуры с большим конгломератом частиц пылевидного кремния, частично пропитанным алюминием.  $\times 160$

На рис. 4.11 показана микроструктура того же образца на другом участке. Здесь присутствуют только отдельные мелкие включения частиц пылевидного кремния. Большая часть шлифа занята крупными округлыми включениями  $\alpha$  – фазы, между которыми располагаются участки алюмо-кремниевой эвтектики. Этот образец показывает, что процесс растворения пылевидного кремния в алюминии при  $T = 660$  °C начинается практически сразу после начала контакта. Через 3-4 минуты после такого неполного взаимодействия количество эвтектики в микроструктуре по объему уже достигает 20-25%. Это указывает на очень высокую скорость взаимодейст-

вия и полностью подтверждает нашу гипотезу о контактном механизме растворения кремния в алюминии (см. гл.3).

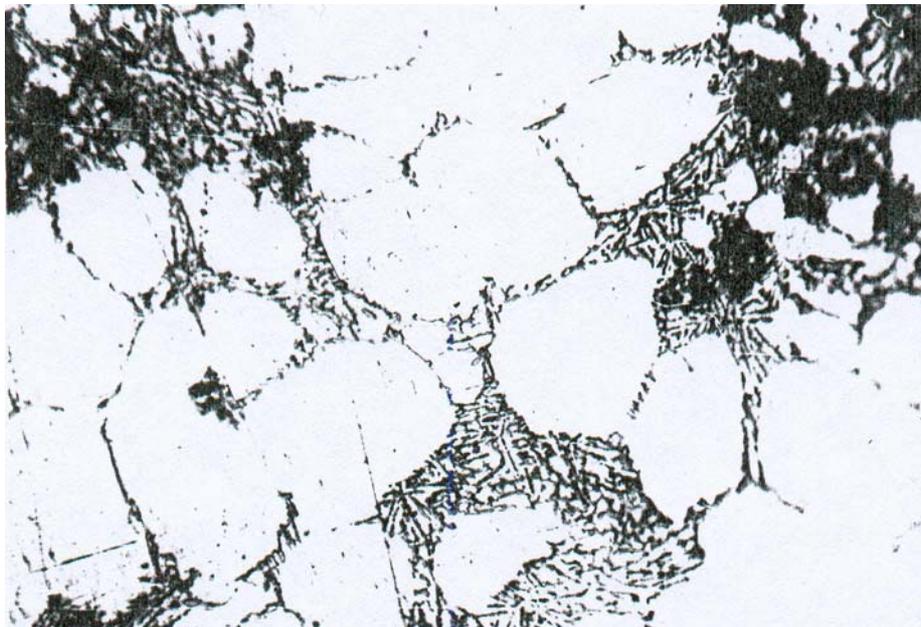


Рис. 4.11 Микроструктура того же образца на другом участке.  $\times 160$

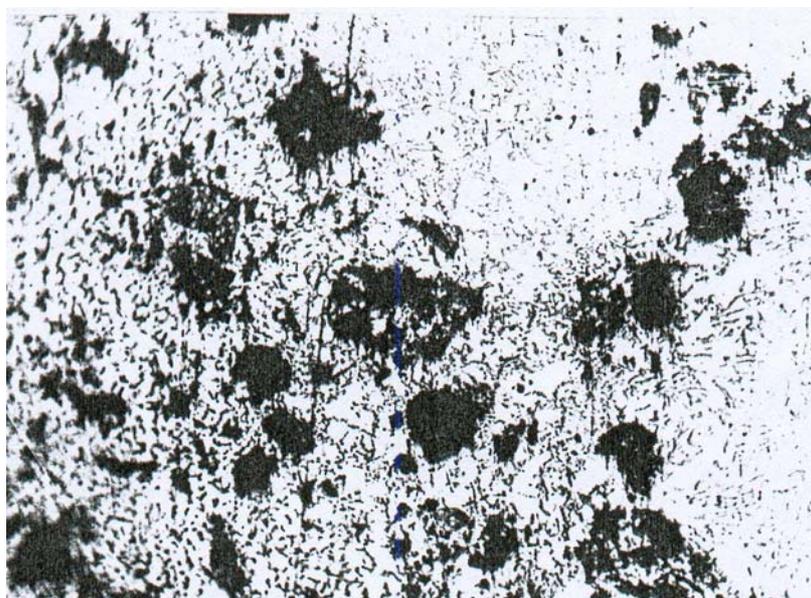


Рис. 4.12 Микроструктура сплава через 30 минут выдержки при 660-670 °С

Через 30 минут выдержки при 660-670 °С микроструктура сплава изменяется. Остаются только отдельные мелкие конгломераты пылевидно-

го кремния с размерами не более 0,1 мм в диаметре (см. рис. 4.12.). Остальная часть шлифа занята эвтектикой с отдельными кристаллами  $\alpha$  – фазы. Площадь эвтектики на шлифе уже достигает 80 – 90%.

Для протекания процессов самоочищения расплава путем всплывания включений проводили нагрев расплава до 750 – 800 – 850 °С и выдерживали сплав при этих температурах. Микроструктура сплава через 30 минут выдержки при  $T = 750$  °С показана на рис. 4.13. Здесь видно, что большую часть шлифа занимает уже алюмо-кремниевая эвтектика, достаточно мелкозернистая, с отдельными включениями заэвтектического кремния диаметром около 50 мкм.

При температуре выдержки  $T = 800$  °С микроструктура изменялась в сторону укрупнения эвтектики и кристаллов первичного кремния (см. рис. 4.14. Включения пылевидного кремния занимают не более 1% площади шлифа.

При температуре выдержки  $T = 850$  °С микроструктура снова изменяется (см. рис. 4.15). Включений пылевидного кремния почти нет, кристаллы первичного кремния вырастают до размеров 0,15 – 0,25 мм, и наряду с эвтектикой в микроструктуре появляются перистые дендриты первичного алюминия ( $\alpha$ -фазы), что указывает на нестабильность эвтектики. С позиций диаграммы состояния сплава алюминий-кремний такая микроструктура не должна существовать, поскольку она обладает признаками одновременно заэвтектического и доэвтектического сплава. Однако практика показала, что сплавы с такой микроструктурой возможны и реализуются в нашей технологии. Такие сплавы характерны для неравновесных условий плавки.

Одновременно с образцами для изучения микроструктуры получали и образцы для испытаний полученных сплавов на прочность. Из литых образцов вырезали стандартные и подвергали их испытаниям. Изменение прочности получаемых силуминов в зависимости от температуры и времени выдержки сплава в жидком состоянии показано на диаграмме рис. 4.16.

Эти данные показывают, что прочность получаемого сплава минимальна в период ввода пылевидного кремния и возрастает по мере растворения его в алюминии. Максимального значения около 17 МПа прочность сплава достигает после выдержки в течение 30 минут при температуре 750 °С.



Рис. 4.13. Микроструктура сплава через 30 минут выдержки при  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

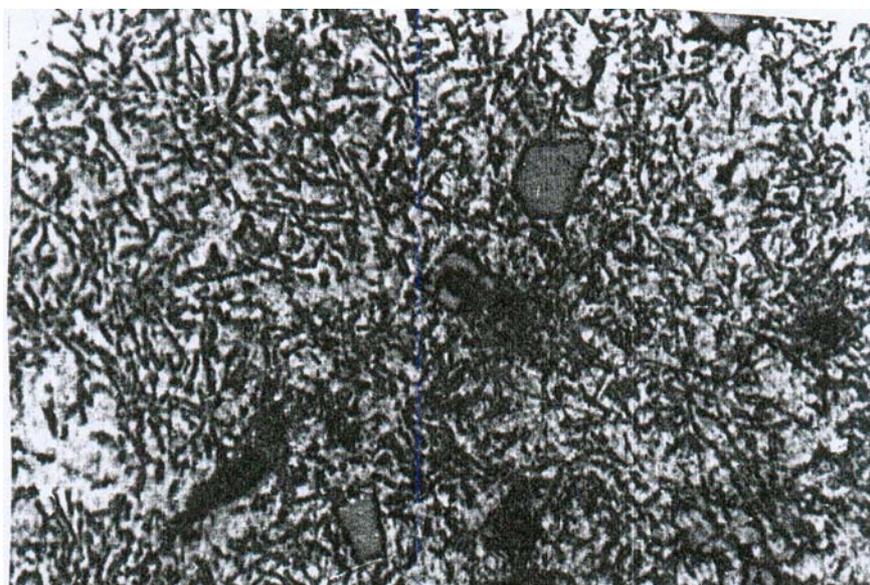


Рис. 4.14. Микроструктура силумина при температуре выдержки  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\times 160$

При более высоких температурах прочность сплава вновь начинает падать, что, вероятно, связано с ростом размеров кристаллов первичного кремния.

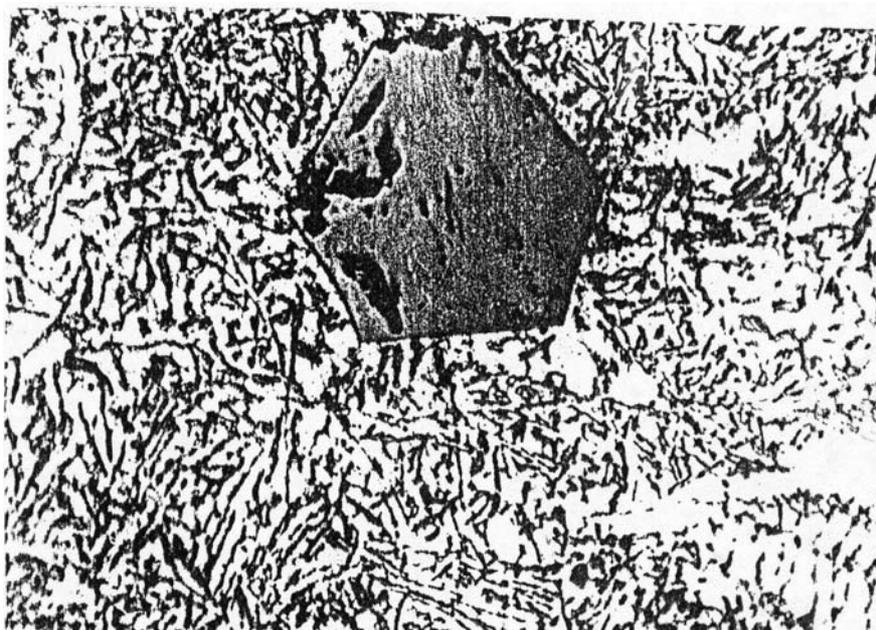


Рис. 4.15 Микроструктура сплава при температуре выдержки  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\times 160$

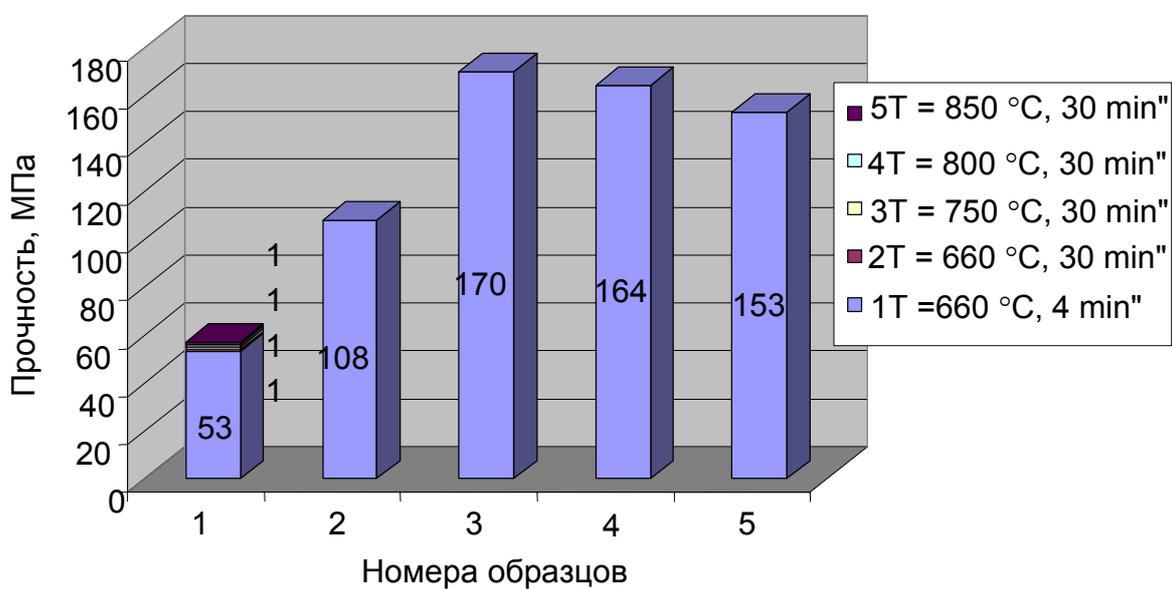


Рис. 4.16 Прочность сплава Al-Si с пылевидным кремнием

Таким образом, мы определили и оптимальные условия плавки силицидов с пылевидным кремнием после ввода. Эти условия включают нагрев сплава до 750 °С и выдержку при этой температуре в течение 30 мин.

## ГЛАВА 5

### ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛУМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЫЛЕВИДНОГО КРЕМНИЯ

#### 5.1 Описание технологического процесса

Внедрение вновь разработанной технологии переплава пылевидного кремния в среде твердо-жидкого расплава с целью получения литейных силуминов проводили в литейном цехе ООО «Чермет» в г. Прохладный. Для плавки использовали печь сопротивления типа САТ-200, емкостью 200 кг по алюминию.

#### *Шихтовые материалы*

Для получения металлической основы силуминов использовали металлолом на основе алюминия – отходы алюминиевого проката, а также бытовые и промышленные отходы алюминия. Для опытных плавки по определению коэффициента усвоения кремния использовали в основном отходы проката технически чистого алюминия. Для промышленных плавки использовали также неклассифицированные бытовые и промышленные отходы алюминиевых сплавов. Внешний вид исходного металлолома показан на рис. 5.1.

Металл, полученный после расплавления отходов проката, содержал от 0,00 до 0,16% Si. Количество металлолома в шихте составляло 70-80 %.

Вторым исходным шихтовым материалом была низкокремнистая стружка от механической обработки проката и деформируемых алюминиевых сплавов с содержанием кремния не более 0,5%.

Алюминиевая стружка использовалась, как носитель, облегчающий замешивание пылевидного кремния в расплав. Пылевидный кремний, смешиваясь со стружкой, распределяется относительно тонким слоем по поверхности частиц стружки. Это позволяет избежать комкования пылевидного кремния при замешивании и облегчает сам процесс замешивания.

Вторая функция стружки в нашей технологии – функция охладителя, позволяющего непосредственно в момент ввода быстро и надежно перевести расплав в твердо-жидкое состояние, многократно повысить его вязкость и тем самым обеспечить удержание стружки в расплаве в течение времени, достаточного для растворения по контактному механизму.

Третья функция стружки – экономическая. Стружка является самым дешевым видом отходов алюминия. Ее применение обеспечивает низкую себестоимость и конкурентоспособность получаемых силуминов.

Содержание стружки в шихте составляло 14-15%. Именно это количество стружки оптимально как с позиций экономики, так и с позиций экологии. Внешний вид доставляемой на завод стружки в мешках показан на рис. 5.2.



Рис. 5.1. Внешний вид исходного металлолома



Рис. 5.2. Внешний вид доставляемой на завод стружки в мешках

Третий компонент шихты – отходы пылевидного кремния с содержанием кремния 90-98%. Внешний вид отходов пылевидного кремния в состоянии поставки показан на рис. 5.3. Назначение пылевидного кремния в шихте – легирование алюминия кремнием. Второе назначение пылевидного кремния – экономическое. Пылевидный кремний является сегодня наиболее дешевым видом кремния для легирования алюминия. При стоимости кристаллического кремния порядка 1000 – 1600 у.е. за тонну в зависимости от качества, стоимость отходов пылевидного кремния еще недавно не превышала 100 у.е. за тонну. Это позволяет снизить расходы на легирующий элемент до 10 раз.

Количество пылевидного кремния в шихте при опытных плавках меняли в пределах 10,15,20%.

### ***Подготовка шихтовых материалов к плавке***

Металлолом очищается от стальных и прочих посторонних деталей. Технический лом алюминиевых сплавов отделяли от стальных вставок с помощью специальной печи, в которой плавка лома ведется не в ванне, а

на наклонной плоскости. Расплавляясь, алюминиевый сплав стекает по наклону в ванну печи, а стальные и прочие вставки остаются в твердом состоянии на плоскости и легко удаляются скребками.

Пылевидный кремний в состоянии поставки слеживается и комкуется. Поэтому перед плавкой пылевидный кремний необходимо измельчить. Процесс измельчения показан на Рис.5.4. Затем пылевидный кремний подсушивается при 110-120 °С, в течение часа.

Алюминиевая стружка подбирается чистой по примесям железа и содержанием масла не более 5%. Перед использованием стружка подсушивается для удаления влаги при температуре 110-120 °С.

Процесс сушки стружки и пылевидного кремния показан на рис.5.5.

Опытно-промышленные плавки по выплавке силуминов с пылевидным кремнием проводили в промышленной электрической печи сопротивления САТ-200 емкостью 200 кг по алюминию. Цель плавки состояла в проверке лабораторных рекомендаций по технологии выплавки силуминов с использованием пылевидного кремния, их уточнении и определении промышленного коэффициента усвоения кремния из пылевидного кремния в конкретных заводских условиях. На основе плавки уточнялась технология.

### ***Порядок плавки***

В печь загружались отходы алюминиевого проката в количестве 70-80% от объема плавки. Металл нагревали и расплавляли обычным порядком. Сразу после расплавления, не перегревая металл ( $T = 660-700$  °С), с поверхности расплава снимали шлак и вводили поочередно часть стружки и часть пылевидного кремния в количестве примерно четверти от общего количества того и другого компонента. Порядок ввода важен: следует вводить сначала стружку, затем пылевидный кремний. При обратном порядке ввода замешивание пылевидного кремния затрудняется, а коэффициент усвоения кремния падает на 30-40%. Момент ввода пылевидного кремния в печь на стружку показан на рис. 5.6.



Рис.5.3. Внешний вид отходов пылевидного кремния в состоянии поставки

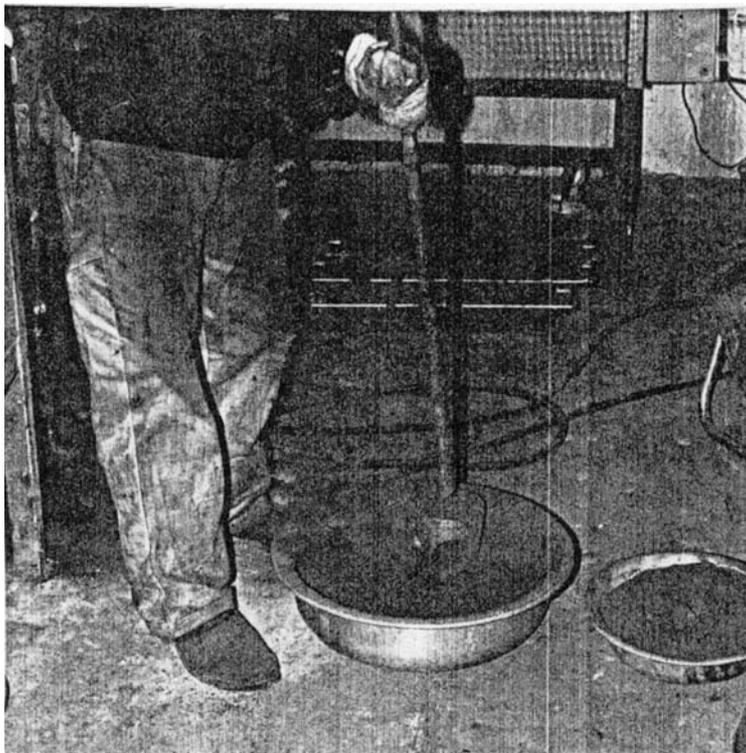


Рис.5.4. Процесс измельчения пылевидного кремния

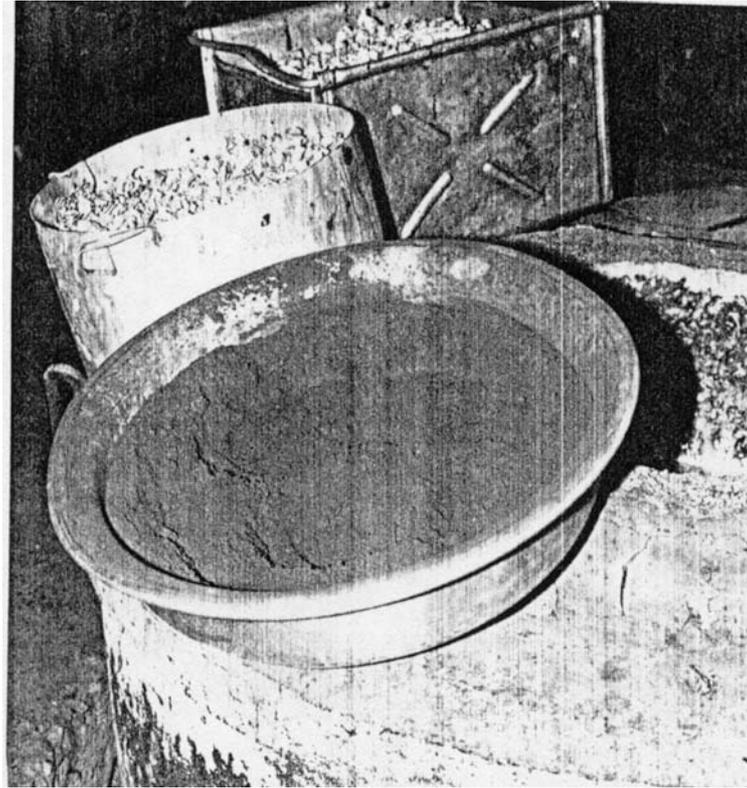


Рис.5.5. Процесс сушки стружки и пылевидного кремния

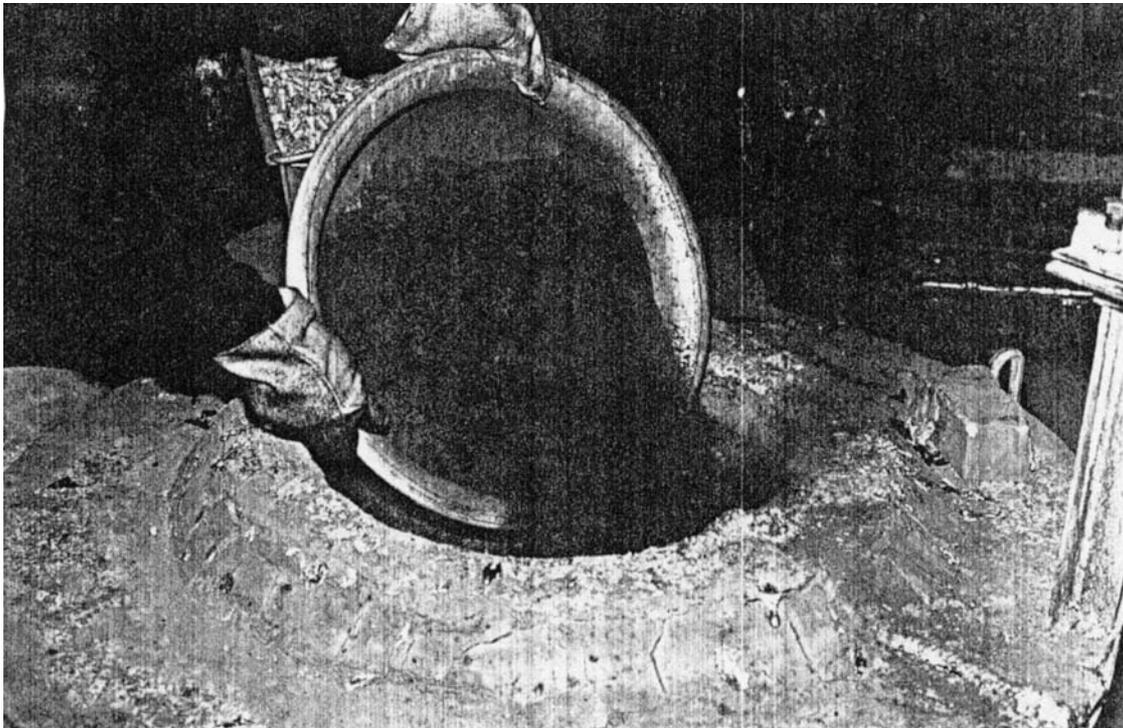


Рис. 5.6. Момент ввода пылевидного кремния в печь на стружку

Сразу после ввода начинается процесс ручного погружения смеси стружки и пылевидного кремния в расплав. Начальная стадия процесса замешивания твердых компонентов шихты в расплав показана на рис. 5.7.

Твердые компоненты вводят небольшими порциями во избежание распада композиции на комки. Размеры порций определяются по месту.

Одновременно с погружением стружки расплав охлаждается до температур порядка 580-600 °С (что ниже исходной температуры плавления шихты) и переходит в твердо-жидкое суспензионное состояние. То, что сплав при этом полностью не затвердевает, указывает на снижение его температуры плавления. Понижение температуры плавления расплава становится возможным потому, что в твердо-жидкой смеси интенсивно идет реакция контактного растворения кремния в алюминии с образованием значительного количества алюмо-кремниевой эвтектики с температурой плавления  $T = 577$  °С.

Этот механизм контактного плавления и растворения кремния был теоретически изучен выше в главе 3, а данные экспериментов, подтверждающие протекание контактных низкотемпературных реакций растворения кремния, приведены в главе 4. Данные, полученные в заводских условиях, также подтверждают факт протекания низкотемпературных реакций растворения кремния в данном технологическом процессе.

После ввода последней порции твердо-жидкая суспензия тщательно перемешивается в течение 3-5 минут вручную или механическими мешалками до перехода всей массы в однородное сметанообразное состояние. Вязкость расплава при этом перемешивании даже несколько снижается. Это состояние расплава показано на рис. 5.8.

Сразу после окончания перемешивания включается нагрев печи. Металл сначала переводится в жидкое состояние, а затем перегревается до  $T = 750$  °С и выдерживается при этой температуре в течение 30 минут для протекания реакций самоочищения расплава путем всплывания различных включений в шлак. Одновременно заканчиваются процессы растворения остатков кремния.

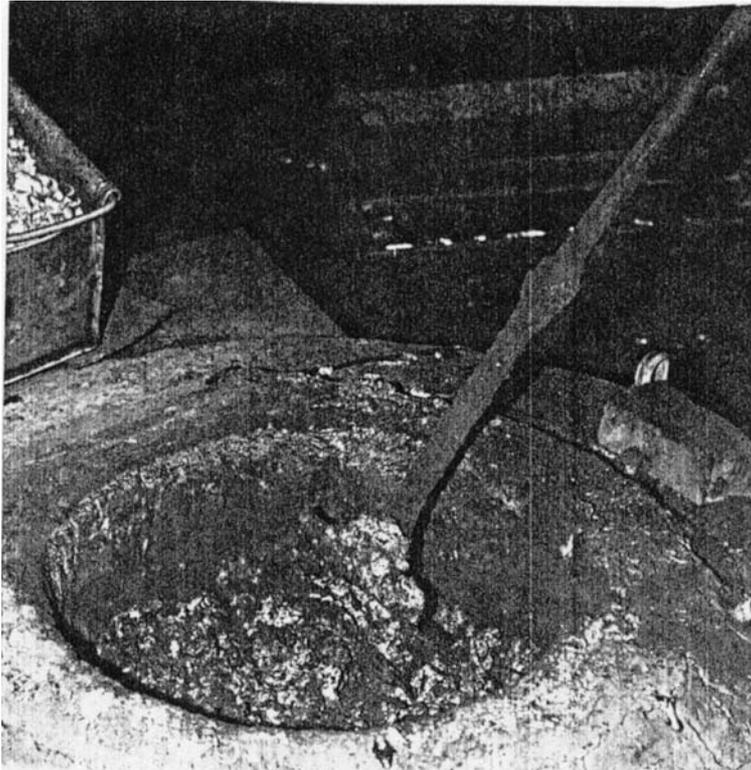


Рис. 5.7. Начальная стадия процесса замешивания твердых компонентов шихты в расплав

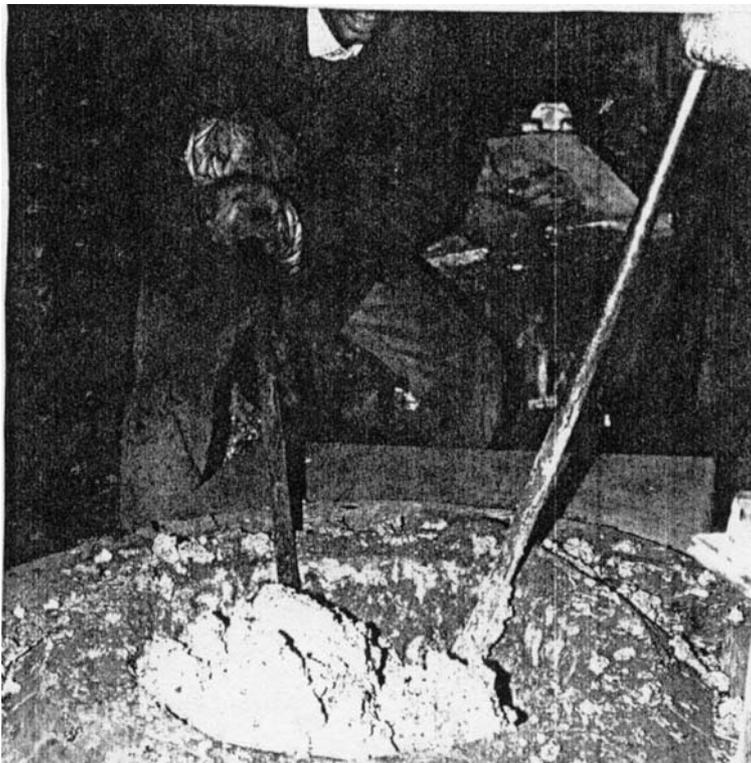


Рис. 5.8. Состояние расплава после ввода последней порции смеси

После выдержки снимается шлак (рис.5.9) и отбирается проба металла для анализа (рис. 5.10).

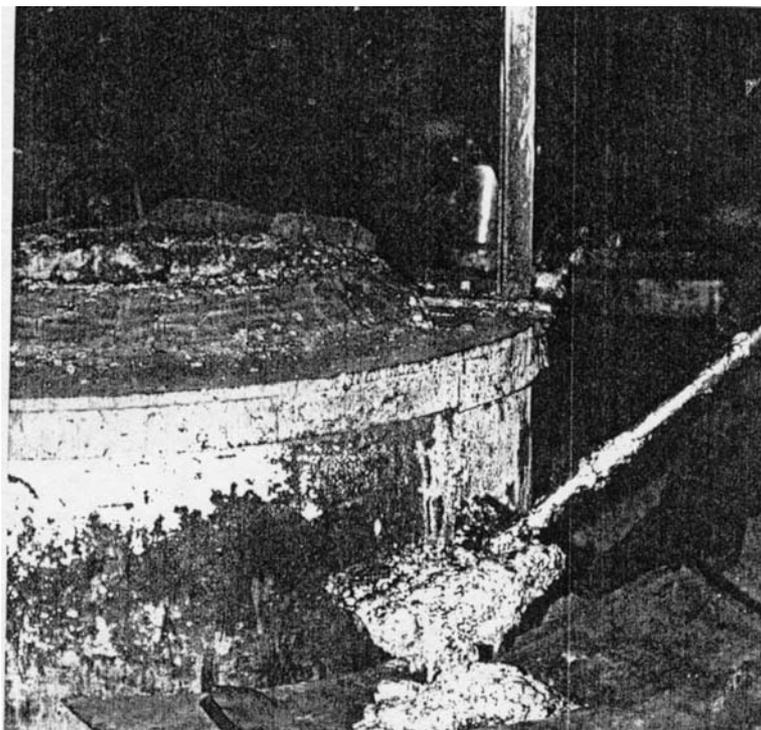


Рис.5.9. Съём шлака после выдержки

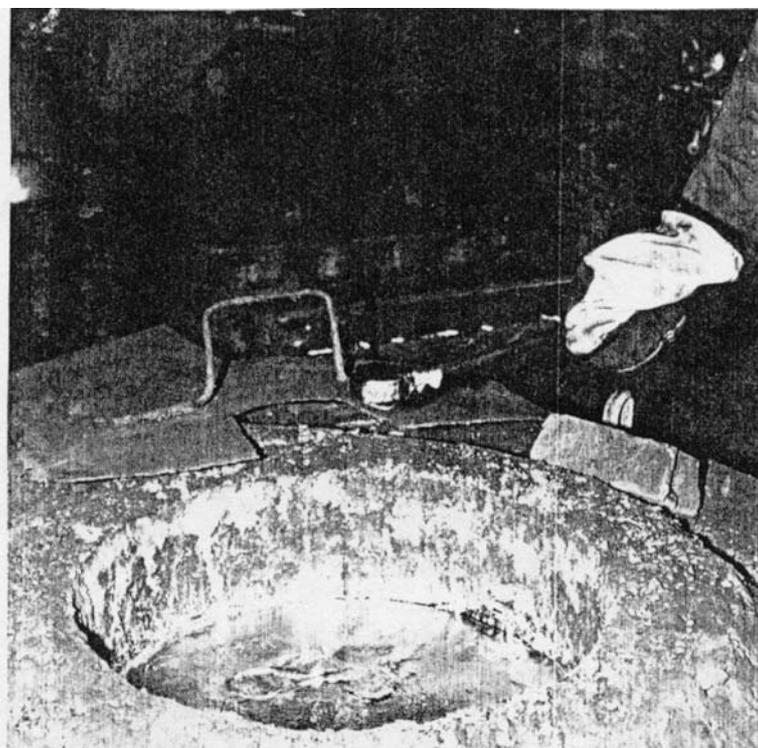


Рис. 5.10. Отбор пробы металла для анализа

После этого готовый металл разливается в изложницы (рис.5.11).

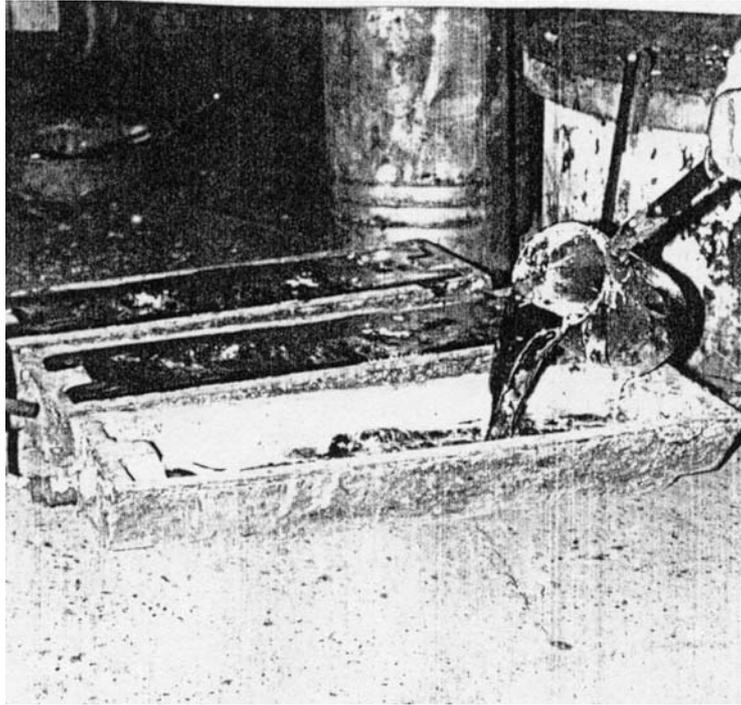


Рис.5.11.Готовый металл разливается в изложницы

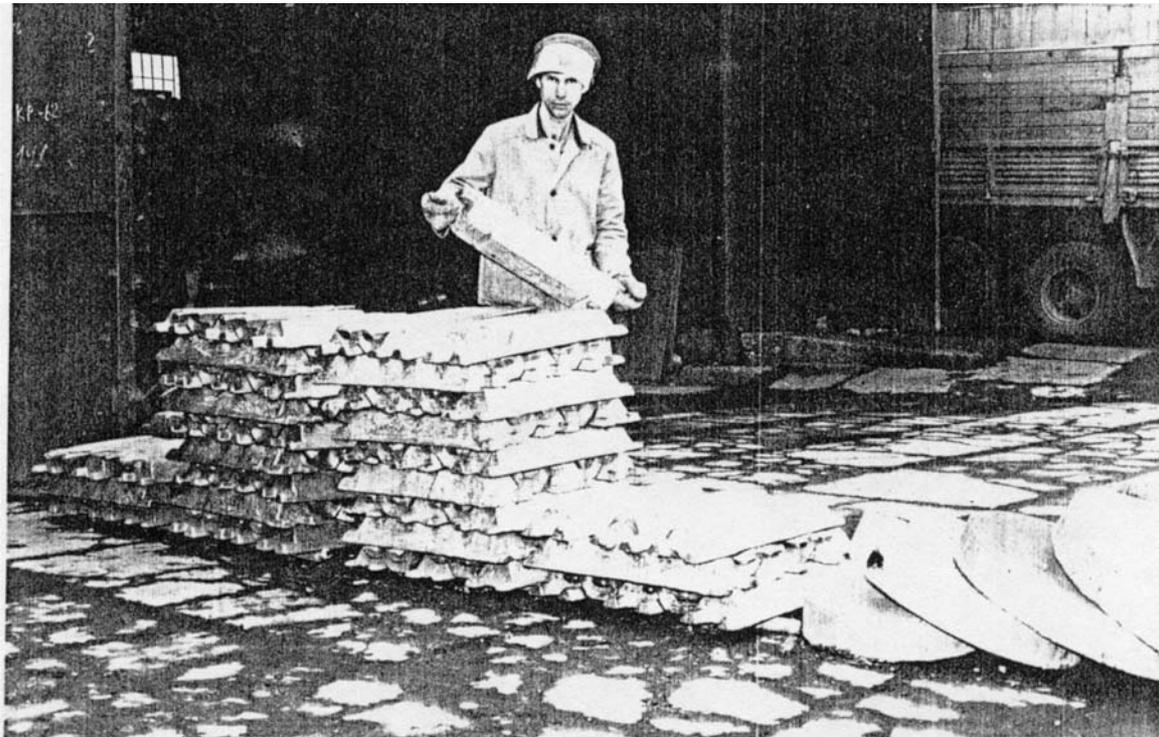


Рис. 5.12 Готовые слитки полученного силумина

После охлаждения слитки полученного силумина извлекаются и используются либо как шихтовый материал для получения конструкционных

литейных силуминов тина АК12 или продается, как товарный сплав с сертификатом состава.



Рис. 5.13. Готовые отливки из сплава АК12, полученного с использованием пылевидного кремния

Слитки полученного силумина, готовые к продаже, показаны на рис. 5.12, а готовые отливки из сплава АК12, полученного с использованием пылевидного кремния по описанной выше технологии, показаны на рис. 5.13.

Таким образом, в литейном цехе ООО «Чермет» освоен полный цикл легирования алюминия кремнием из пылевидных отходов от получения слитков до получения товарного литья из полученных силуминов.

## **5.2. Анализ химического состава, свойств и структуры силуминов, полученных с использованием пылевидного кремния**

Силумины, полученные методом легирования в твердо-жидком состоянии с использованием пылевидного кремния, исследовали стандартными методами на химический состав, пористость, твердость, макро- и микроструктуру.

Химический состав образцов ряда опытных плавов. Проведенных в заводских условиях, приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Химический состав силуминов, выплавленных по технологии легирования пылевидным кремнием в твердо-жидком состоянии

Количество введенного пылевидного кремния, %	Состав, %					
	Si, %	Cu, %	Fe, %	Zn, %	Ni, %	Mn, %
10	7-8	0,01	0,25	0,01	0,01	следы
15	12,3	0,01	0,24	0,01	0,01	следы
20	13,95	0,01	0,28	0,06	0,80	0,01
20	14,28	0,01	0,26	0,08	0,84	0,01
20	15,8	0,01	0,26	0,01	0,01	0,02
20	15,0	0,01	0,02	0,8	0,01	0,03

Изменение содержания кремния в силуминах в зависимости от количества введенного пылевидного кремния показано на рис. 5.14.

Коэффициент усвоения кремния в зависимости от количества введенного пылевидного кремния практически не изменяется и колеблется в пределах 79-82%. Для расчетов принимаем коэффициент усвоения кремния при вводе пылевидного кремния методом ввода в твердо-жидком состоянии 80%.

Помимо среднего содержания кремния в сплавах, изучали также распределение кремния по высоте получаемых слитков.

Можно отметить, что колебания содержания кремния в верхней и нижней частях слитков составляют около 1%, что обычно для такого рода составов силуминов.

### *Твердость*

Твердость получаемых силуминов с содержанием Si 12% колеблется в пределах 65-76 единиц НВ, при содержании кремния 13,95% твердость составляет 70-78 НВ, при содержании кремния 15,6% твердость сплава возрастает до 80-90 НВ (см. рис. 5.15). То есть, с ростом содержания кремния твердость получаемых силуминов растет, что соответствует общим правилам.

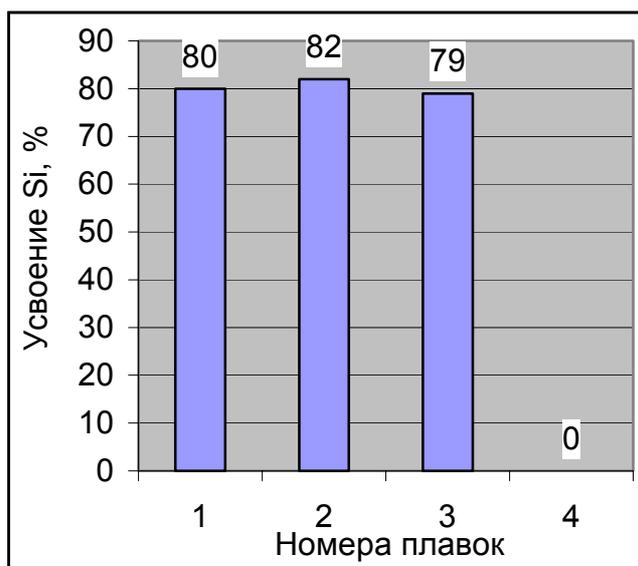


Рис.5.14. Коэффициент усвоения кремния

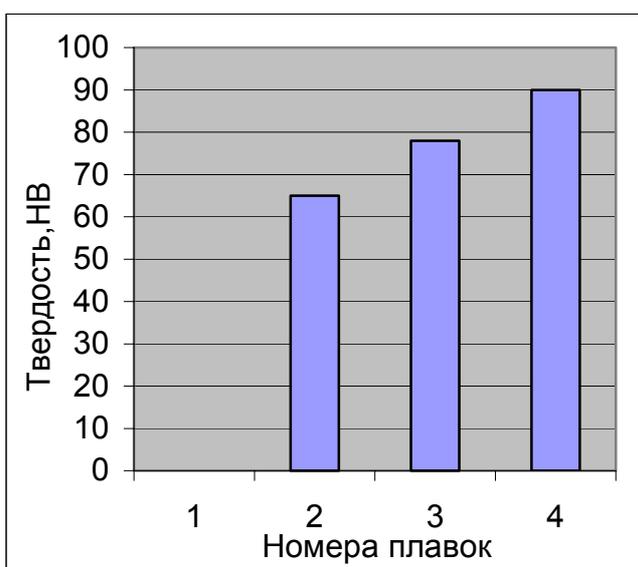


Рис.5.14. Коэффициент усвоения кремния

Макроструктуру полученных силуминов изучали путем травления поперечных макрошлифов слитков в 12% растворе NaOH при  $T=50-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Макроструктура мелкозернистая, что указывает на большое количество центров кристаллизации в расплаве.

Пористость силуминов соответствует 1 баллу по Гост 1583-93, что является вполне удовлетворительным уровнем качества. В центре слитков, как обычно, находятся усадочные раковины на глубине 20мм от верхней поверхности, что также соответствует обычной картине для такого рода слитков и соответствует требованиям ГОСТ.

#### *Микроструктура силуминов*

Микроструктура полученных в промышленных плавках силуминов довольно неоднородная.

Типичные участки микроструктуры с 12,3% кремния показаны на рис. 5.16. Микроструктура сплава, содержащего 13,95% кремния, показана на рис. 5.17. Микроструктура сплава, содержащего 15,6% кремния, показана на рис. 5.18.

Как следует из рис.5.16, при содержании кремния 12,3% микроструктура силумина типично эвтектическая, с одиночными мелкими кри-

сталлами первичного кремния диаметром менее 10 мкм. При увеличении содержания кремния до 13,95% основное поле шлифа также занято эвтектикой, но количество и размеры первичных кристаллов кремния заметно



Рис. 5.16. Типичные участки микроструктуры сплава с 12,3% кремния, х200



Рис. 5.17 Микроструктура сплава, содержащего 13,95% кремния, х200

увеличиваются (до 50 мкм). При содержании кремния в сплаве 15,6% в микроструктуре слитков наблюдаются крупные кристаллы первичного

кремния (100-200 мкм), дендритные кристаллы  $\alpha$ -фазы и эвтектика (рис.5.17). Отметим, что подобную неравновесную микроструктуру мы наблюдали также в лабораторных исследованиях (см. гл.4).

В целом микроструктура слитков соответствует их химическому составу и положению на диаграмме состояния, за исключением представленной на рис.5.18. Появление неравновесной микроструктуры, как и в лабораторных исследованиях, можно объяснить особыми условиями формирования сплава в твердо-жидком состоянии.



Рис. 5.18. Микроструктура сплава, содержащего 15.6% кремния, х200

### Библиографический список

1. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справ. / Под ред. Дж.Е. Хэтча. – М.: Металлургия, 1989. – 422 с.
2. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов: Справ. 2-е изд., перераб. и доп. / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Бунов и др. – М.: Металлургия, 1983. – С. 280.
3. Алюминиевые сплавы. Плавка и литье алюминиевых сплавов: Справ. рук. – М.: Металлургия, 1970. – 416 с.
4. Алюминиевые сплавы. Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. / С.Г. Алиева, М.Б. Альтман, С.М. Амбарцумян и др. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1984. – 528 с.
5. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавка и литье легких сплавов. – М.: Металлургия, 1969. – 680 с.
6. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: Пер. с англ. Т1. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии. 1962. – 608 с.
7. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: Пер. с англ. Т2. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии. 1962. – С. 609-1488.
8. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов: Справ. – М.: Металлургия. 1973. – 760 с.
9. Ребиндер П.А., Лихтман М.С. Исследования в области прикладной физхимии поверхностных явлений. – М.: ОНТИ. 1937. – 247с.
10. Бунин К.П. К вопросу о строении металлических эвтектических расплавов // Изв. АН СССР. ОТН. – 1946. – № 3. – С. 308.
11. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. – М.: Металлургия, – 1978. – 312 с.
12. Свойства элементов: Справ. // Под ред. Г.В. Самсонова – М.: Металлургия. 1976. – 600 с.
13. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов: Пер. с англ. – М.: Металлургия. 1972. – 247 с.

14. Марч Н.Г. Жидкие металлы: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1972. – 127 с.
15. Глазов В.М., Вертман А.А. // Структура и свойства жидких металлов. – М.: Металлургия, 1960. – С. 141-146.
16. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа: М.: Наука, 1969. – 180 с.
17. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. – М.: Металлургия, 1987. – 151 с.
18. Вертман А.А., Самарин А.М. Доклады АН СССР, 1960. Т.134. – № 3. – С. 629-631.
19. Данилов В.И. Структура и кристаллизация жидкости. – Киев. Изд-во АН УССР, 1950. – 260 с.
20. Мазур В.И. и др. // Материалы IX Всесоюз. конф. по электронной микроскопии. – М.: 1973. – С. 236-237.
21. Белашенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. – М.: Атомиздат, – 1970. – 315 с.
22. Салли И.В. Физические основы формирования структуры сплавов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 219 с.
23. Добаткин В.И. // Металлургия и металловедение цветных сплавов. – М.: Наука. 1982. – С. 53-61.
24. Гольдер Ю.Г., Белоцерковец В.В. // Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа: Материалы II Всесоюз. конф.: Днепропетровск: ДметИ. 1982. – С. 199-201.
25. Пономаренко А.М., Белов С.А. // Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа: Материалы II Всесоюз. конф. Днепропетровск: ДметИ. 1982. – С. 125-126.
26. Мазур В.И., Пригунова А.Г., Таран Ю.Н. Метастабильные соединения и фазы в сплавах алюминий – кремний // Физика металлов и металловедение. 1980. Т.50. Вып.1. – С.123-128.

27. Материалы в машиностроении: Энцикл. В 40 т. / Под ред. акад. О.А. Бочных. Т. II-2. Стали. Чугуны; Под ред. д-р техн. наук Н.Н. Александрова. М.: Машиностроение, 2000. – 780 с.
28. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. – Львов.: Вища шк. 1977. – 162 с.
29. Гаврилин И.В. Ликвация кремния в жидких силуминах // Литейное производство. – 1982. – № 2. – С. 4.
30. Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П. О ликвации в жидких эвтектических сплавах // Изв. АН СССР. Металлы. – 1984. – № 3. – С. 191-193.
31. Гаврилин И.В., Корогодов Ю.Д., Шаршин В.Н., Тихонов Н.П. Равновесная химическая неоднородность в жидких литейных сплавах// Литейное производство. – 1984. – № 1. – С. 3-5.
32. Никитин В.И., Гаврилин И.В., Шаршин В.Н., Хмелевских А.И. Седиментация в жидких алюминиевых сплавах в зависимости от структуры шихты // Литейное производство. – 1991. – № 6. – С. 12.
33. Савинцев П.А. О начале контактного плавления // Изв. вузов. Физика. – 1967. – № 1. – С. 62-64.
34. Сахно Г.А. Контактное плавление металлов // Физика металлов и металловедение. – 1990. – Т.30. – № 1. – С. 192-196.
35. Хренов К.К. и др. О роли диффузии в контактном плавлении // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 190. – № 2. – С. 402-405.
36. Городецкий А.Г., Захаров В.П. // II Всесоюз. симпозиум по активной поверхности твердых тел. – Тарту: Изд-во ТГУ, 1977. – С. 30.
37. Лашко Н.Ф. Контактные процессы при пайке. – М.: Металлургия, 1977. – 192 с.
38. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1983. – 359 с.
39. Щукин Д.Е. Коллоидная химия. – М.: МГУ, 1982. – 351 с.
40. Гаврилин И.В. Теория и технология композиционного литья. Дис... д-ра техн. наук. – СПб: СПбГУ. – 1991. – 380 с.

41. Гаврилин И.В. Динамическая неоднородность в жидких сплавах // Литейное производство. – 1996. – № 11. – С. 9.
42. Гаврилин И.В. О механизме формирования жидких сплавов и их наследственности // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 10-11.
43. Полищук В.П., Мельник Б.А. Рентгенографическое исследование структуры жидких сплавов Al-Si, выплавленных в магнитодинамической печи // Литейное производство. – 1989. – № 7. – С. 6-7.
44. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. – М.: Металлургия. 1971. – 560 с.
45. Никитин В.И., Парамонов А.М., Павлов В.В., Переведенцев В.В. Измельчение структуры алюминиевых сплавов за счет обработки шихты // Литейное производство. – 1984. – № 5. – С. 13-15.
46. Воздвиженский В.М., Грачев В.А., Спасский В.В. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1984. – 432 с.
47. Сенин В.Н., Лещинский Р.Г., Гайдишар А.А. О переходе кремния из глинозема в электролитический алюминий // Повышение эффективности и надежности работы алюминиевых электролизеров. – Л., 1988. – С. 60-64.
48. О возможности получения алюминий-кремниевых сплавов в шахтной печи. Feasibility of an aluminum-silicon blast furnace / Troup.R.L. "Light Met. , 1984. Proc.Tech. 113th Ann., Met", Los Andgeles, Calif, Febr 27 ГПНТЬ СССР.
49. А.с. 1470799 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 С 1/02, С 22 В 9/10. Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов/ Неменюк Б.М., Стриженков М.И. и др. Оpubл. в Б.И., 1989, № 13.
50. А.с. 1488697 СССР, МКИ<sup>4</sup> F 27 В 3/08. Способ получения алюминиевых сплавов/ Полищук В.П., Яковлев В.С. и др. Оpubл. в Б.И., 1989, № 23.

51. Патент 2030476 Россия, МКИ<sup>6</sup> С 22 С 21/02. Шихта для получения алюминиево-кремниевых сплавов/ Бережной И.А., Лебедев В.Н., Вайсман Б.О. и др. Опубл. в бюл. 1995, № 7.

52. Патент 2034927 Россия, МКИ<sup>6</sup> С 22 С 1/02. Способ получения заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов/ Лисай В.Э., Маленьких А.Н., Козинец В.И. Опубл. в бюл., 1995, № 13.

53. А.с. 1196405 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 С 1/06. Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов/ Андриюшевич А.А., Храменков А.И. и др. Опубл. в Б.И., 1985, № 45.

54. А.с. 1502663 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 С 21/02. Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов/ Иванов О.И., Киселев А.И., Ланкин В.П. и др. Опубл. в Б.И., 1989, №31.

55. А.с. 1286638 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 С 1/02. Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов/ Гасик М.И., Венцовский А.В., Вайсман Б.О. и др. Опубл. в Б.И., 1987, № 4.

56. Непрерывное получение заэвтектических сплавов Al-Si / Итикава Киеси, Исидзука Самтору; Заяв. 62-247037, Япония. Опубл. 28.10.87. МКМ С 22 С 1/02.

57. Образование сплавов Al-Si при температурном восстановлении кремнезема. Formation of Al-Si-alloys by electrolysis and by thermal reduction of silica in cryolitealumina melts. Zhuxian Oiu, Zhonglin Zhang, Grjotheim K., Kvanden H. "Aluminium". 1987, № 12, 1247-1260 (англ.).

58. Получение алюминий-кремниевых сплавов с использованием шахтных и электродуговых печей. Feasibility of an aluminum-silicon blast ARC proces. Stevenson D.T. "Light Met., 1984. Proc. Techn. Sess. 113<sup>th</sup> Annu, Met., Los Angeles, Calif., Fe,r27-March 1, 1984, Warendale, Pa, 1984, 1613-1631 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР.

59. Получение алюминиево-кремниевых сплавов и солей смеси Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub> из фторсиликата натрия. Preparation of aluminum-silicon alloys and criolite-aluminium fluoride mixtures from sodium fluosaailicfte / Abdel

Hamid Ahmed A., Kassem Mohamed F // *Erzmetal*- 1994. – 47, №9. – С. 528-535 (англ.) Место хранения ГПНТБ.

60. Качественный металлический кремний для алюминиевой промышленности. Silicon metal qualities for the aluminum in industry. Halvorsen G., Schussler G. "Alum.Technol'86: Proc.Int.conf, London, 11-13 March, 1986" London, 1986. – С. 139-146 (англ.).

61. Колобнев И.Ф., Крымов В.В., Мельников А.В. Цветное литье из легких сплавов: – Справ. литейщика. М.: Машиностроение, 1974. – 416 с.

62. Мышляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния.: – М.: Наука, 1972. – 212 с.

63. Патент 5069875 США, МКИ<sup>5</sup> С 22 С 1/02. Способ легирования алюминия кремнием. Method of addition of silicon to aluminum Ohyama Koji; Tsunoda Masaki: Nikkin Flux Lnc. Оpubл. 1991.

64. Теличко Г.В.. Щербакова Г.К.. Семенова О.Н., Железняк Л.В. Использование в шихте кристаллического кремния взамен силумина// Литейное производство. – 1993. – № 1. – С. 7-8.

65. Цветное литье: Справ. / Н.М.Галдин, Д.Ф.Чернега, Д.Ф.Иванчук; Под общ.ред. Н.М.Галдина. – М.: Машиностроение, 1989. – 528 с.

66. Грачев В.А., Русалов С.А. Металлургия литейного производства. – Ташкент: УКИТУВЧИ, 1987. – 304 с.

67. Зазерская Т.О., Боричева Л.К., Абрамов А.А. Твердые включения в деталях из алюминиевых сплавах отлитых под давлением // Литейное производство. – 1990. – № 6. – С. 30.

68. А.с. 1258861 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 В 9/05. Газораспределительное устройство для рафинирования алюминиевых сплавов газами / Золотой А.Л., Милицын К.Н. и др., Оpubл. в Б.И., 1986, № 35.

69. А.с. 12775000 СССР, МКИ<sup>4</sup> С01 F 7/46. Способ очистки высококремнистого глиноземсодержащего сырья от железа/ Манташян А.А., Мартирисян В.А. и др. Оpubл. в Б.И., 1986, № 45.

70. А.с. 1666842 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 В 21/06. Состав для рафинирования алюминия и его сплавов фильтрацией/ Аносов В.Ф., Беляев Л.А. и др. Оpubл. в Б.И., 1991, № 29.

71. А.с. 1673620 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 С 1/06. Флюс для обработки алюминиево-кремниевых сплавов/ Никитин Ю.П., Ланина З.Н., Ахметов Т.Г. и др. Оpubл. в Б.И., 1991, № 32.

72. А.с. 1693100 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 В 9/10. Способ обработки алюминиево-кремниевых сплавов// Спасская М.М., Гогин Н.П., Калистов В.В. Оpubл. в Б.И., 1991, № 43.

73. Абрамов А.А., Зелов В.Б. Водород в литейных алюминиевых сплавах// Литейное производство. – 1984. – № 1. – С. 10-12.

74. Антипин В.П., Данилкин В.А., Григорьева А.А. О взаимодействии водорода и окислов в алюминиевых сплавах // Литейное производство. – 1981. – № 5. – С. 11-13.

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

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

77. Кушка Н.К., Чернега Д.Ф. Повышение плотности тонкостенных алюминиевых отливок при литье под низким давлением в керамические формы // Литейное производство. – 1981. – № 3. – С. 10-11.

78. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.

79. Лебедев В.М., Мельников А.В., Николаенко В.В. Отливки из алюминиевых сплавов. – М.: Машиностроение, 1970. – 216 с.

80. Леви Л.И., Кантеник С.К. Литейные сплавы. М.: Высш. шк. 1967. – 436 с.

81. Леви Л.И., Мариенбах Л.М. Основы теории металлургических процессов и технология плавки литейных сплавов. – М.: Машиностроение, 1970. – 496 с.

82. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. Литейное производство черных и цветных металлов. 2-е изд. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.

83. Метод дегазации расплавов алюминия и его сплавов. Син Кацутаро: Цуеэмото Наору, Масуда Юдзи. Кавамото Такси; Заявка 61-34126, Япония. Опубл. 18.02.86. МКИ С 22 В 21/06, С 22 В 9/05.

84. Песчанский И.П., Дзымбал Л.Т. Электрошлаковое рафинирование алюминиевых сплавов // Литейное производство. – 1984. – № 1. – С. 12-13.

85. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учеб. для вузов. // А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин и др.: – М.: Металлургия, 1986. – 416 с.

86. Тимошкин В.И., Соловьев В.П., Мацнев Р.М. Комплексная обработка алюминиевых сплавов с продувкой инертным газом// Литейное производство. – 1989. – № 5. – С. 8-9.

87. Черняк И.В., Ивлев В.Б., Петров И.К., Туник А.А. Устранение неметаллических включений из алюминиевых сплавов // Литейное производство. – 1983. – № 9. – С. 13-14.

88. Чистяков Г.В. Повышение механических свойств медистых силуминов // Литейное производство. – 1980. – № 5. – С. 10.

89. Чурсин В.М., Бидуля П.Н. Технология цветного литья. – М.: Металлургия, 1967. – 252 с.

90. Юдкин В.С. Производство и литье сплавов цветных металлов. Т1. Теоретические основы плавки и литья. – М.: Металлургия, 1967. – 384 с.

91. Федотов В.М. и др. Новые концепции в области металлургии вторичного алюминия // Ресурсосберегающие процессы. – М.: ВИМИ, - НИИР, Вып. 1-2. 1991. – С. 39-41.

92. Абрамов А.А., Петрова С.Г., Рокомонюк Н.И., Макагон Б.Я. Эффективность различных модификаторов для силуминов // Литейное производство. – 1981. – № 3. – С. 9-10.

93. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Семенова О.Н. Получение и использование сплава АЛ4СК с модифицированной структурой // Литейное производство. – 1984. – № 6. – С. 13-14.

94. Карасева Т.А. Упрочнение литейных алюминиевых сплавов замешиванием частиц окислов в расплав // Литейное производство. – 1984. – № 5. – С. 15-16.

95. Кисин В.И., Приставко И.В. Ультразвуковая обработка алюминиевого сплава с Ni и Si // Литейное производство. – 1981. – № 11. – С. 8.

96. Коровина Т.А., Щербакова Г.К., Семенова О.Н., Железняк Л.В. Применение лигатуры Al-Ti-V для стабилизации механических свойств алюминиевых литейных сплавов // Литейное производство. – 1993. – № 1. – С. 8-9.

97. Куцова В.З., Попова Н.В., Коваленко К.И., Криммель А.Г. Исследование структуры, фазового состава и механических свойств сплава АЛ4, модифицированного лигатурой Al-Si-Sr // Литейное производство. – 1991. – № 8. – С. 8-10.

98. Малиновский Р.Р. Состав шихты для выплавки алюминиевых сплавов // Литейное производство. – 1980. – № 5. – С. 9-10.

99. Пастухов Э.А., Сермягин В.И., Ватолин В.И. Влияние температурной обработки жидкого Al-Si сплава на его структуру // Литейное производство. – 1990. – № 11. – С. 12-13.

100. Курдюмов А.В., Федосов А.С., Инкин С.В. Влияние примесей на литейные свойства алюминиевых сплавов в твердом состоянии // Литейное производство. – 1982. – № 11. – С. 6-7.

101. Курдюмов А.В., Инкин С.В., Бехер Р., Бехер И. Влияние ряда элементов на структуру и поверхностное натяжение сплавов АЛ4, модифицированных натрием и стронцием // Литейное производство. – 1988. – № 7. – С. 10.

102. Курдюмов А.В., Федосов А.С., Инкин С.В. Влияние примесей на литейные свойства алюминиевых сплавов // Литейное производство, в твердом состоянии // Литейное производство. – 1982. – № 11. – С. 6-7.
103. Пушмашев П.И. Статистический анализ механических свойств алюминиевых сплавов // Литейное производство. – 1980. – № 7. – С. 17-18.
104. Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах. – Самара: СамГТУ. 1995. – 248 с.
105. Крушенко Г.Г. О природе наследственности металлических материалов// Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа: ДметИ. 1982. – С. 128-130.
106. Крушенко Г.Г. Доэвтектические сплавы системы алюминий-кремний, приготовленные на шихте, обработанной физическими методами // Литейное производство. – 1983. – № 8. – С. 10-11.
107. Голованов А.Ю., Никитин В.И. Синтезирование силумина на основе применения деформированных отходов // Литейное производство. – 1992. – № 3. – С. 9.
108. Трахтенберг Б.Ф., Кенис М.С., Крестьянов В.И., Трошина Л.В. Диагностика основных методов технологической наследственности // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 13.
109. Трахтенберг Б.Ф., Крестьянов В.И., Физическая модель наследственности по схеме модифицирования третьего рода // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 13.
110. Затуловский С.С. Суспензионная разливка. – Киев: Наук. думка. – 1981. – 251 с.
111. Рутман М.М., Поташкин М.Д., Лацман П.С. Оценка эффективности модифицирования эвтектики силуминов электромагнитным методом // Литейное производство. – 1987. – № 12. – С. 10-11.
112. Электромагнитное перемешивание алюминиево-кремниевых сплавов. Electromagnetic stirring of aluminum silicon alloys / Currey D.A. Pickels C.A. // Mater. Sci. 1988. – 23. №10. – С. 3756-3763. (англ.).

113. Разливка алюминий-кремниевого сплава. Афано Йодзи, Симиндзу Йосихиро, Такахата Дзюнъити; Заявка 60-165332, Япония. МКИ С 22 1/02, В 22 Д 1/00. Оpubл. 28.08.85.

114. Рутман М.М. Особенности модифицирования эвтектики силуминов // Литейное производство. – 1988. – № 6. – С. 12-13.

115. Семенов О.Н., Ганиев И.Н., Железняк Л.В. Влияние химического состава и условий получения сплава АД4СК на его свойства // Литейное производство. – 1982. – № 12. – С. 19-20.

116. Способ измельчения зерна эвтектического Al-Si- сплава. Ока Кадзууси, Иосида Масахиро; Заявка 60-17141, Япония, МКИ С22 С 1/02, С 22 С 21/02. Оpubл. в Бюл. 1987.

117. Способ измельчения первичных кристаллов в заэвтектических сплавах Al-Si /Курамасу Юкио, Хасимото Акио, Икэтани Йисики; Заявка 60-245737, Япония, МКИ С 22 С 1/02, В 22 Д 1/00.

118. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: Справ. / З.Н. Арчакова, Г.А. Балаховцев, И.Г. Басов и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallургия, 1984. – 408 с.

119. Галушко А.М., Стриженков М.И., Мушиц В.И., Ивахов И.С. Использование в шихте стружки собственного производства алюминиевых сплавов // Литейное производство. – № 9. – С. 17-18.

120. Кимстач Г.М. Приготовление вторичных алюминиевых сплавов из стружки на машиностроительных заводах // Литейное производство. – 1981. – № 1. – С. 14-15.

121. Коржанов В.А., Бычков Ю.Б., Журавлева В.А., Скрипченко З.Я. Исследование свойств высококремнистых силуминов из лома и отходов с целью их унификации. – Донецк: Всесоюз. ин-т вторич. цвет. металла, 1986 (Рукопись деп. В ЦНИИЭИцветмет. 17.04.86. № 1414-цм).

122. Патент 2016110. Россия, МКИ<sup>5</sup> С 22 С 1/02. Способ переработки отходов кремния// Лисай В.Э., Маленьких А.Н., Зверев Ю.А., и др. Оpubл. в бюл. 1994, № 13.

123. Петрова Л.З., Иванов И.Б. Использование кремниевых отходов для приготовления алюминиевых сплавов повышенной чистоты// ВТРОМЕТ-90: 2 Нац. науч.-техн. конф. с междунар. участием. – Варна; София, 1990.

124. Производство алюминиевого сплава, содержащего плохо растворимые добавки, и устройство для его получения: Заявка 63-76832 Япония МКИ<sup>4</sup> С 22 С 1/02, В 22 Д 21/04/ Савада Сусуму, Каноно Осаму; Ниппон коге к.к. Опубл. 07.04.88.

125. Производство слитков из сплавов алюминий-кремний. Мидзуно ИОСИКАЦУ, Исомура Хироюки, Гоми Фуку; Заявка 60-63335, Япония. МКИ С 22 С 1/02, В 22 Д19/00, Опубл. 11.04.85.

126. Использование вторичного сырья для производства ответственных отливок из силуминов / Д.Н. Худоруков, А.М. Галушко, В.П. Тимошенко и др. // Литейное производство. – 1981. – № 1. – С. 13-14.

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

128. Гаврилин И.В./Проблемы переплава алюминиевой стружки в литейных цехах // Легкие сплавы. – 1999. – № 3. – С. 36-40.

129. Гаврилин И.В., Кечин В.А. Технология переплава стружки алюминиевых сплавов // Теория и технология литейных сплавов /Владим. гос. ун-т, – Владимир. – 1999. – С. 70.

130. Фарми А.Ф., Курдюмов А.В., Михайлов А.М., Инкин С.В. Нейтрализация примесей натрия в расплаве АЛ2 добавками висмута и сурьмы // Литейное производство. – 1983. – № 5. – С. 12.

131. Храмченков А.И., Андрушевич А.А., Краев Б.А., Осипов Л.Ф./ Применение модификаторов длительного действия при производстве отливок из сплава АЛ4 // Литейное производство. – 1984. – № 6. – С. 11-13.

132. Мадянов А.М. Суспензионная разливка. – М.: Metallurgy. 1969. – 185 с.

133. Специальные способы литья: Справ. / Под ред. акад. В.А. Ефимова. – М.: Машиностроение. 1991. – 727 с.
134. Флемингз М.К., Мерабян Р.Э. Литье частично твердеющих сплавов: Пер. с англ. // Материалы 40-го Междунар. конгресса литейщиков. – М.: Машиностроение. 1974. – С. 344.
135. Гаврилин И.В. /Устройство для получения литых композиционных материалов: А. с. РСФСР. № 1772199, 1992.
136. Затуловский С.С. Суспензионная заливка. – Киев.: Наук. думка. 1981. – 237 с.
137. Гаврилин И.В., Рыжиков А.А. Определение параметров суспензионной заливки // Основы образования литейных сплавов. – М.: Наука. 1970. – С. 74-78.
138. Крутов В.И. и др. Основы научных исследований. – М.: Высш. шк. 1989. – 400 с.
139. Адлер Ю.П. и др. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука. 1970. – 323 с.

Научное издание  
ГАВРИЛИН Игорь Васильевич  
КЕЧИН Владимир Андреевич  
КОЛТЫШЕВ Василий Иванович

Получение литейных силуминов  
с использованием пылевидного кремния  
и металлоотходов

Монография

Печатается в авторской редакции  
Технический редактор Е.П. Викулова  
Компьютерная верстка К.В. Косарева  
Дизайн обложки И.К. Сухарев

ЛР № 020275. Подписано в печать 25.12.03.  
Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.  
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 8,83. Уч.-изд. л. 9,45. Тираж 400 экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс  
Владимирского государственного университета.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.