

## Создание металлокомпозитов на основе алюминия путем кристаллизации жидкого металла в поле центрифуг

О. В. Анисимов, В. И. Костиков, Ю. В. Штанкин

---

Исследованы возможности применения процесса кристаллизации жидкого алюминия в поле центрифуги для создания градиентных композиционных материалов (КМ), упрочнённых наночастицами SiC и ZrO<sub>2</sub>. Показано, что введение в исходный расплав предварительно спрессованных смесей порошков Al и наночастиц позволяет получить их равномерное распределение в КМ при проведении экспериментов с коэффициентом гравитации 250. Установлено, что имеет место взаимодействие наночастиц SiC с Al с образованием Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, а также наблюдается рост зерна конечного композита при повышении концентрации наночастиц. Установлена сложная зависимость предела прочности на изгиб полученных КМ, которая объясняется только с применением градиентной модели межфазного слоя, предложенной в работах школы И.В.Образцова.

**Ключевые слова:** центрифуга, коэффициент гравитации, алюминий, наночастица, прочность.

---

The possibility of using of liquid aluminum crystallization in centrifuge field was investigated for creation of composite materials reinforced by nanosized particles of SiC and ZrO<sub>2</sub>. It was shown that introduction of pre-pressed Al-powders and nanosized particles in basic melt allows to get its homogeneous distribution in composite during experiments with gravitation coefficient of 250. It was established that there is interaction between Al and nanosized SiC with Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> formation and grain growth in final composite with increasing of content of nanoparticles. Complex dependence of ultimate bending strength for composites obtained is established which is explained only using gradient model of interface layer proposed in works of Obraztsov scientific school.

**Key words:** centrifuge, gravitation coefficient, aluminum, nanosized particles, strength.

---

### Введение

Известные методы создания высокопрочных деформируемых и литейных алюминиевых сплавов в большой степени уже использованы, а полученные характеристики не удовлетворяют требованиям конструкторов современной техники [1, 2]. Композиты на основе сплавов алюминия, упрочненные высокопрочными и высокомодульными волокнами тугоплавких соединений и углерода, не получили до настоящего времени широкого применения вследствие дефицитности таких волокон, малой пластичности и сложности технологии таких КМ.

В связи с этим проблема создания недефицитных металломатричных композитов для массового

применения в современной технике остается весьма актуальной. Наиболее перспективными в этом отношении являются методы создания КМ путем введения в расплав алюминия дисперсных частиц тугоплавких соединений. Однако имеются большие трудности при попытке добиться равномерного распределения этих частиц в расплаве. Имеет место образование конгломератов упрочняющих частиц вследствие их высокой поверхностной энергии. Эта тенденция усиливается при уменьшении размеров дисперсных частиц. Особенно ярко она проявляется при применении частиц наноразмеров. Кроме этого, при кристаллизации матричных КМ в данном случае реализуются все недостатки литых материалов: ликвация, усадочные раковины, трещины, микро-

химическая и связанная с ней микрофизическая неоднородность, крупные зерна, дендриты и т.д. Основные методы борьбы с этими недостатками литого металла — регулирование скорости охлаждения и модифицирование расплавов. Наиболее широко применяется метод модифицирования, но при получении матричного материала сложного химического состава это неприменимо вследствие существенного изменения исходного состава и соответствующих свойств. Имеющиеся методы изменения скорости охлаждения жидкого металла достаточно трудоемки и требуют применения сложного аппаратного оформления.

В последние годы широкое применение получили процессы, сочетающие операции литья и повышения давления в жидком металле, литья и вибрации, литья и ультразвука и др.

### Экспериментальная часть

О возможности применения средних давлений при кристаллизации металлов для улучшения качества литых заготовок опубликовано много работ, например [3]. Давление, прикладываемое к кристаллизующемуся расплаву, оказывает серьезное влияние на значение основных теплофизических параметров жидкости: температуру плавления, коэффициент теплопроводности, удельную теплоемкость, скрытую теплоту кристаллизации, поверхностное натяжение, плотность, вязкость и др. [4].

Для процессов кристаллизации наиболее существенны изменение двух параметров: температуры плавления и размеров критического зародыша.

В первом случае повышение температуры плавления можно вычислить по уравнению Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{пл}(V_2 - V_1)}{Q_{пл}}, \quad (1)$$

где  $dT$  — изменение температуры плавления, обусловленное изменением давления на величину  $dP$ ;  $T_{пл}$  — температура плавления;  $V_1$  и  $V_2$  — объемы 1 кг твердой и жидкой фазы, соответственно;  $Q_{пл}$  — скрытая теплота кристаллизации.

Расчеты по этому уравнению хорошо совпадают с экспериментальными данными, которые показывают, что температуры плавления у чистых металлов, плавящихся с увеличением объема (Al, Fe, Mg, Cu, Ni, Sn, Pb, Zn), вырастают в среднем на 3–10 °C при повышении давления на 0,1 МН/м<sup>2</sup> и снижаются для металлов, которые плавятся с уменьшением объема (Bi, Sb) [4].

Для расчетов критического радиуса  $r_k$  зародыша обычно используют выражение:

$$r_k = \frac{2\sigma T_{пл} M}{\rho Q_{пл} \Delta T}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность жидкого металла;  $\Delta T$  — переохлаждение расплава;  $M$  — молекулярная масса материала расплава;  $\sigma$  — межфазное поверхностное натяжение на границе расплав-кристалл.

Подставляя в уравнение (2) уравнение (1), легко получить уравнение:

$$r_k = \frac{2\sigma dT}{\rho \Delta T (V_2 - V_1) dP}, \quad (3)$$

из анализа которого следует, что уменьшение  $r_k$  может быть достигнуто не только из-за снижения  $\sigma$  и увеличения  $\Delta T$ , но и за счет повышения внешнего давления.

В работе [5] оценено влияние давления на величину  $\sigma$ . Получено следующее уравнение:

$$\left(\frac{d\sigma}{dP}\right) = \sigma \left[ \frac{\chi_T - \chi_{ж}}{\ln(1+K)} + \frac{2(1+K)^{2/3} \chi_T - \chi_{ж}}{3(1+K)^{2/3} - 1} \right], \quad (4)$$

где  $K = \Delta V/V_T$  — скачок объема при плавлении;  $\chi_T$ ,  $\chi_{ж}$  — коэффициенты изотермической сжимаемости твердой и жидкой фазы соответственно.

Из уравнения (4) следует, что  $\sigma$  снижается с повышением давления, а, следовательно, уменьшается размер критического зародыша и увеличивается число центров кристаллизации.

В целом имеющиеся способы проведения процесса кристаллизации под давлением позволяют в той или иной степени реализовать преимущества метода. Эффективность применения методов создания статического давления на поверхность расплавов сильно снижается вследствие образования корки первично закристаллизовавшегося металла на поверхности жидкости. Для исключения этого явления необходимо осуществлять кристаллизацию в условиях воздействия на расплав нестационарных силовых полей (поле центрифуги, ультразвук, электромагнитное поле и др.). На практическую возможность применения этих полей впервые указал А.В. Попов [6, 7]. Он создал количественную теорию управления величиной переохлаждения в различных сечениях кристаллизующегося расплава путем помещения жидкого металла в поле центрифуги.

Количественной характеристикой воздействия центробежной силы на расплав является коэффициент гравитации ( $G$ ), который показывает, насколько поле гравитации, возникающее в центрифуге, больше естественной гравитации.

$$G = \frac{(2\pi n)^2 R(x)}{9,8}, \quad (5)$$

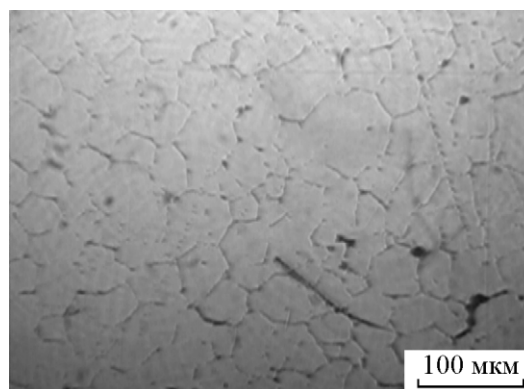
где  $n$  — скорость вращения центрифуги,  $R(x)$  — радиус сечения с координатой  $x$ .

В отличие от статических методов создания давления в жидкости, в этом случае в жидкости возникает градиент давления от атмосферного до максимального, и кристаллизация протекает независимо от внешнего теплоотвода. Наличие градиента давления, регулируемого количеством оборотов, дает возможность в широких пределах варьировать размер зерен кристаллизующегося металла и их кристаллографическую ориентацию. Это давление действует в течение всего времени кристаллизации и в твердом металле. Последнее обстоятельство влияет на диффузию в твердом состоянии. В результате кристаллизации возникает естественный КМ, в котором структура и соответственно свойства закономерно и управляемо меняются от периферии к центру заготовки.

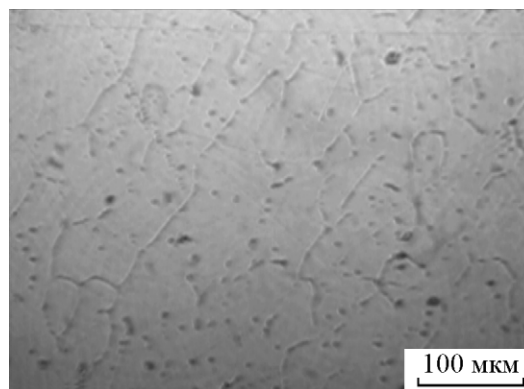
Если перед началом кристаллизации в расплав ввести порошки армирующих материалов, эти частицы равномерно распределяются в расплаве под воздействием центробежных сил. Их концентрация на периферии отличается от концентрации в центре отливки. Эти концентрации поддаются расчетам и изменяются в зависимости от плотности и размера частиц армирующей фазы. Для реализации таких процессов созданы экспериментальные центрифуги, которые позволяют достичь скорости вращения до 3000 об./мин при температуре 1800 °С.

Металломатричные КМ на основе алюминия получали путем введения предварительно спрессованных образцов в матричный расплав. В качестве матрицы использовали чистый Al 99, содержащий 99,99 % Al, 0,01 % примесей Fe и Si. Для приготовления спрессованных образцов применяли порошки алюминия АСД-1, содержащие 99,5 % Al с диаметром частиц 20 мкм; нанопорошки SiC с содержанием основных компонентов 98,5 %, свободного Si менее 0,8 %, суммарным содержанием микропримесей <0,5 %, размером частиц 10 нм; нанопорошки ZrO<sub>2</sub> с диаметром частиц 10–20 нм.

Порошки АСД-1 и наночастицы смешивали в лабораторной ступке в соотношении 8 частей алюминия, одна часть наночастиц и прессовали в таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Эти таблетки вводили в расплав алюминия при температуре 850 °С, выдерживали в течение 10 мин и после удаления оксидной пленки расплав заливали в центрифугу, вращающуюся со скоростью 1500 об./мин.



а



б

Рис. 1. Микроструктуры образцов КМ с 3 масс. % SiC<sub>нано</sub>: а — внутренняя граница отливки, б — внешняя граница отливки.

Наночастицы SiC и ZrO<sub>2</sub> вводили в алюминиевую матрицу в количествах 1, 3, 5 масс. %. После кристаллизации полученные кольцевые образцы разрезали на пластины, из которых изготавливали образцы для проведения металлографического и микрорентгеноспектрального анализов. Часть пластин прокатывали до толщины 2–3 мм при нагреве до 110 °С. Из прокатанных пластин изготавливали образцы для исследования физико-химических свойств.

Микроструктуры КМ с 3 масс. % SiC<sub>нано</sub> приведены на рис. 1. Размер зерна матрицы составляет 40–60 мкм, внутри каждого зерна находится некоторое количество темных включений размерами около 1 мкм. Количество таких включений на границах зерен ограничено. Аналогичная микроструктура имеет место и для 1 масс. % SiC<sub>нано</sub>, 5 масс. % SiC<sub>нано</sub>. На микроструктурах для КМ с ZrO<sub>2</sub>нано таких включений не наблюдается. Зависимость размера зерна матрицы от содержания SiC<sub>нано</sub> приведена на рис. 2. В отличие от классических представлений имеет место увеличение размеров зерна с ростом

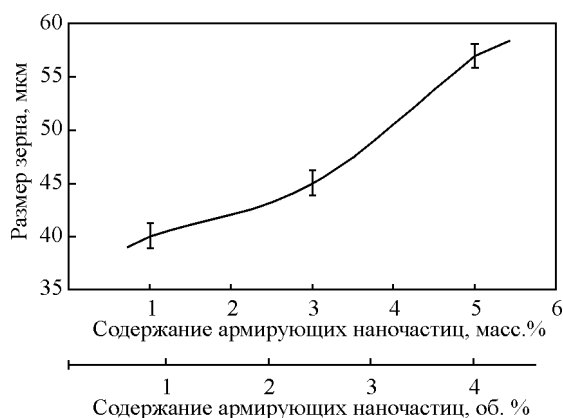


Рис. 2. Зависимость размера зерна от содержания армирующих наночастиц.

концентрации  $\text{SiC}_{\text{нано}}$ . По-видимому, в случае легирования алюминия наночастицами SiC темные включения внутри зерна матрицы представляют собой либо агломераты наночастиц SiC, либо являются продуктом взаимодействия  $\text{SiC}_{\text{нано}}$  с Al, в результате которого размеры исходных наночастиц увеличиваются до 1–3 мкм. Результаты исследований

химического состава темных включений методом сканирующей электронной микроскопии с микро-рентгеноспектральным анализом представлены на рис. 3. На спектре 1 (рис. 3а) хорошо видно, что включение состоит из Al, O<sub>2</sub>, Si, C, что свидетельствует о наличии взаимодействия SiC с Al с образованием карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Спектр 2 (рис. 3б), снятый с чистой поверхности матрицы, свидетельствует о наличии только Al и кислорода. Для решения вопроса о возможности нахождения наночастиц в основном внутри зерен, а не на их границах был проведен расчет величины критического зародыша при кристаллизации металлического расплава по уравнению (3). Для наших условий:  $\sigma = 860 \cdot 10^{-3}$  Н/м;  $T_{\text{пл}} = 933$  К;  $Q_{\text{пл}} = 22960$  Дж/моль;  $\Delta T = 5$  К;  $\rho = 7,71 \cdot 10^{-6}$  т/м<sup>3</sup>.

В результате расчёта величина радиуса критического зародыша составила 139,3 нм. Следовательно, размер критического зародыша на порядок превышает размер вводимых наночастиц (10–20 нм). Возникающее зерно захватывает большинство наночастиц, в то время как их количество на его границах мало. Этот эффект объясняет аномальную зависимость размеров зерен от концентрации наночастиц (рис. 2). К тому же образование большой

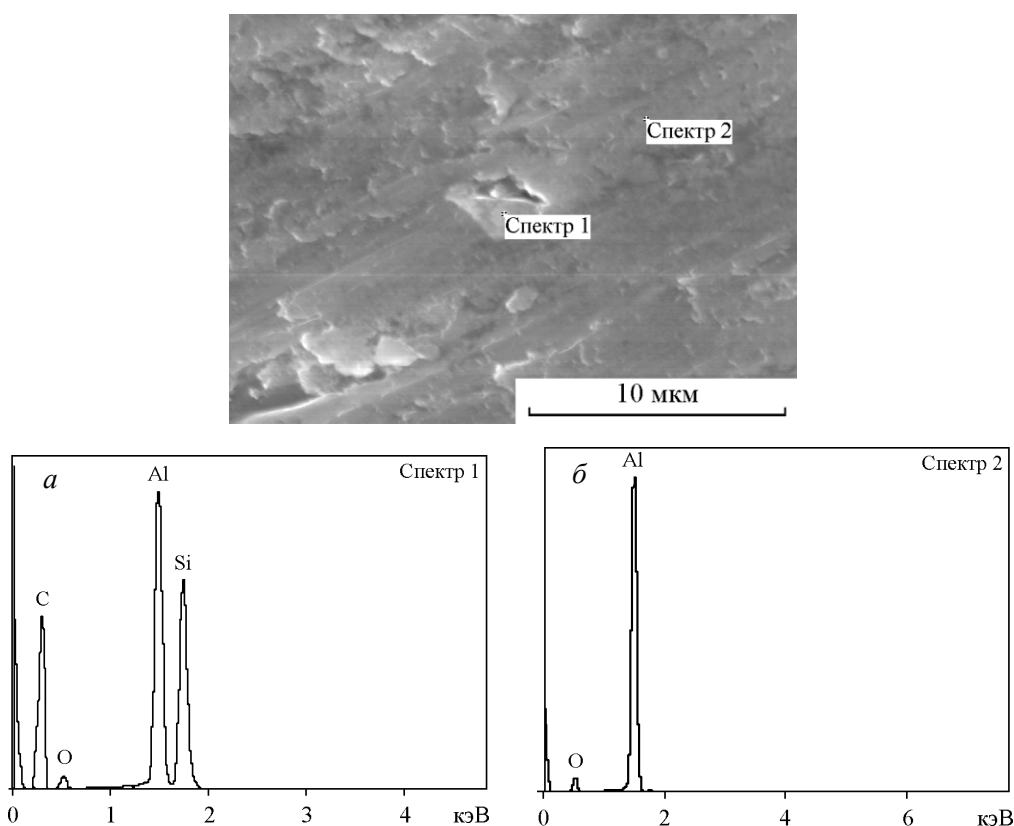


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия с микро-рентгеноспектральным анализом (в вес. %): а – спектр 1: C – 26,89 %; O – 13,00 %; Al – 32,23 %; Si – 27,87%; б – спектр 2: O – 22,20 %; Al – 77,80 %.



Рис. 4. Зависимость прочности на растяжение от содержания наноразмерных армирующих добавок: 1 – SiC, 2 – ZrO<sub>2</sub>.

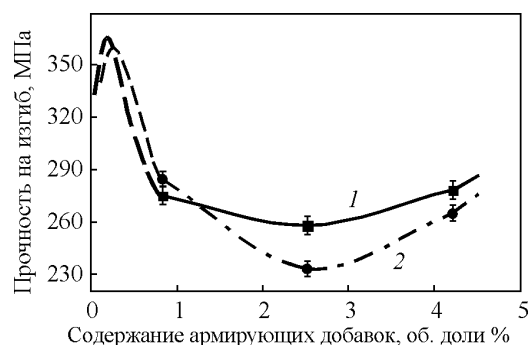


Рис. 5. Зависимость прочности на изгиб от содержания наноразмерных армирующих добавок: 1 – SiC, 2 – ZrO<sub>2</sub>.

зоны взаимодействия наночастицы с Al также способствует увеличению размера зерна с ростом концентрации наночастиц.

Аналогичные процессы протекают и при легировании Al наночастицами ZrO<sub>2</sub>. Однако в этом случае, вследствие большей термодинамической прочности ZrO<sub>2</sub> по сравнению с SiC, не происходит их взаимодействия с алюминиевой матрицей. Поэтому наночастицы ZrO<sub>2</sub> не обнаружены при исследовании структуры в оптическом микроскопе при увеличении × 1000, однако размер зерна с ростом концентрации ZrO<sub>2</sub> нано также увеличивается.

Зависимость прочности на растяжение от содержания наноразмерных армирующих добавок приведена на рис. 4. Имеет место максимум прочности КМ с наночастицами SiC и ZrO<sub>2</sub> при концентрации около 2,5 об. % с дальнейшим небольшим уменьшением прочности. В области малых концентраций прочность КМ с SiC нано заметно ниже, чем с ZrO<sub>2</sub> нано, что, по-видимому, объясняется описанным выше эффектом существенного увеличения размера наночастиц вследствие их взаимодействия с матрицей в случае SiC нано. Зависимость прочности на изгиб от содержания SiC нано и ZrO<sub>2</sub> нано представлена на рис. 5. Экспериментальные кривые в обоих случаях имеют четко выраженный минимум в области 2,5 об. %. Такие зависимости не имеют объяснений с точки зрения классических представлений о механизме упрочнения и могут быть объяснены только с позиций градиентной модели межфазного слоя, развиваемой в работах школы И.В.Образцова [8]. Согласно этим представлениям, в области малых концентраций наноразмерных частиц имеется максимум на зависимости модуля упругости и прочности, обусловленный особенностями взаимодействия очень малой твердой частицы с пластичной матрицей. Величина этого максимума

может превышать максимум модуля и прочности в области обычно применяемых концентраций. С этих позиций наличие минимума на экспериментальных зависимостях легко объясняется путем добавления к экспериментальным кривым гипотетических кривых, согласно градиентной модели межфазного слоя в зоне малых концентраций наночастиц (рис. 4, кривая 1). При концентрации наночастиц выше 2,5 об. % имеет место обычный механизм упрочнения с максимумом при концентрации выше 4,5 об. %. Заметим, что глубина минимума для ZrO<sub>2</sub> нано больше, чем для SiC нано, что объясняется эффектом взаимодействия SiC с Al и увеличением размеров армирующих частиц. Аналогичные закономерности имеют место для зависимостей модуля упругости КМ и относительного удлинения от концентрации наночастиц.

## Заключение

Таким образом, показано, что имеется возможность получать металломатричные КМ путем кристаллизации жидкого металла в поле центрифуги. Эти результаты дают возможность разработать промышленную технологию производства КМ, упрочненными дисперсными частицами наноразмеров. Применение наночастиц тугоплавких соединений при создании КМ описанным способом позволяет получать большой эффект упрочнения пластичной матрицы без потери пластичности при малых концентрациях армирующей добавки.

## Литература

1. Композиционные материалы. Справочник. Под ред. Д.М.Карпиноса, Киев: Наукова Думка, 1985, 593 с.
2. Костиков В.И., Варенков А.Н. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, арми-

- рованных углеродными волокнами. М: Интермет Инжиниринг, 2000, 446 с.
3. Куманин И.Б. Вопросы теории литейных процессов. М.: Машиностроение, 1976, 97 с.
  4. Батышев А.И. Кристаллизация металлов и сплавов под давлением. М.: Металлургия, 1977, 152 с.
  5. Семенченко А.И., Манжолла Б.А. В кн. Новое в точном литье. Киев: Изд. ИПЛ АН УССР, 1972, с. 176 – 180.
  6. Попов А.В., Жестовский И.Д. Кристаллизация расплавов в силовых полях. Труды конференции “Пути экономии металлов при конструировании и производстве отливок”. Пенза, 1984, с. 25 – 31.
  7. Попов А.В., Жестовский И.Д. О путях управления процессом кристаллизации. РЖ “Технология машиностроения”, 1985, 7128 ДЕП, №67 НШ-85 ДЕП.
  8. Образцов И.Ф., Лурье С.А., Белов П.А. и др. Основы теории межфазного слоя. Механика композиционных материалов и конструкций, 2004, т. 10, № 3, с. 596 – 612.

*Анисимов Олег Владимирович — ОАО “Русские сплавы”, научный сотрудник. Специалист в области материаловедения алюминиевых сплавов.*

*Костиков Валерий Иванович — НИТУ “МИСиС”, доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор. Специалист в области материаловедения композиционных материалов. E-mail: vicost@bk.ru.*

*Штанкин Юрий Валерьевич — ОАО “Русские сплавы”, научный сотрудник. Специалист в области материаловедения алюминиевых сплавов.*