

УДК 621.745:669.714:516.4

**А. В. Синчук, В. Н. Цуркин, Н. А. Федченко,  
Я. Ю. Дмитришина**

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев

## **ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ SiC НА СТРУКТУРУ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА А390**

*Представлены результаты металлографического и рентгеноструктурного анализов промышленных микрошлифпорошков карбида кремния (зеленого и черного), которые являются смесями двух политипов химического соединения SiC: изоморфного по отношению к кубической кристаллической решетке кремния  $\beta$ -SiC и неизоморфного  $\alpha$ -SiC – с гексагональной решеткой. Показано, что склонность к образованию сегрегаций и распределение дисперсных частиц SiC в лигатуре зависят от структуры матричного сплава. В заэвтектическом сплаве А390 после модифицирования частицами SiC первичный кремний измельчен до размеров 20 мкм, включения эвтектического кремния – до 5 мкм и менее.*

**Ключевые слова:** заэвтектический силумин, первичный кремний, лигатура, силикокарбид, дисперсные частицы.

*Наведено результати металографічного і рентгеноструктурного аналізів промислових мікрошлифпорошків карбиду кремнію (зеленого і чорного), які є сумішами двох політипів хімічної сполуки SiC: ізоморфного стосовно кубічної кристалічної ґратки кремнію  $\beta$ -SiC і неізоморфного  $\alpha$ -SiC – з гексагональною ґраткою. Показано, що схильність до утворення сегрегацій і розподіл дисперсних часток SiC в лігатурі залежать від структури матричного сплаву. В заэвтектичному сплавi А390 після модифікування частками SiC первинний кремній подрібнено до 20 мкм, включення евтектичного кремнію – до 5 мкм і менше.*

**Ключові слова:** заэвтектичний силумін, первинний кремній, лігатура, силікокарбід, дисперсні частки.

*The results of metallographic and of X-ray analysis of industrial micro polishing carbide silicon powder (green and black), which are the mixture of two polytypes of SiC chemical composition:  $\beta$ -SiC – isomorphous to silicon cubic crystalline lattice and  $\alpha$ - SiC nonisomorphous with hexagonal lattice, are presented. It is shown that ability to segregate and distribution of micro SiC particles in master alloy depends on structures of the matrix alloy. In hypereutectic А390 alloy after refinement with SiC particles the primary silicon crushed down to 20  $\mu$ m, the inclusions of eutectic silicon down to 5  $\mu$ m and less.*

**Keywords:** hypereutectic silumin; primary silicon; master alloy; silicon carbide; dispersed particles.

### Введение

Не будет преувеличением сказать, что поршень – наиболее ответственная и специфичная деталь в современном двигателе. Анализ мировых тенденций производства поршней выделяет силумины с высоким содержанием кремния, потребление которых для изготовления тяжелонагруженных автодеталей растет в связи с тем, что они характеризуются сравнительно меньшим, чем у сплавов чисто эвтектического состава, коэффициентом теплового линейного расширения  $(17,5-18,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , повышенным до 86,0 ГПа модулем упругости, хорошей износостойкостью и жаропрочностью [1]. Главный недостаток заэвтектических силуминов – низкие механические свойства, в частности, почти нулевое относительное удлинение (этот показатель четко не регламентируется ДСТУ 1583-93), обусловленные наличием в структуре крупных полиэдрических кристаллов первичного кремния, грубых пластинчатых выделений кремния в эвтектике и хрупких иглообразных Fe-фаз. Для того чтобы повысить качество этих сплавов, необходимо при помощи модифицирования обеспечить ряд установленных исследователями условий: размер частиц первичного кремния в сплаве не должен превышать 20 мкм, частиц эвтектического кремния – 10 мкм, Fe-фазы должны иметь компактную морфологию.

До сих пор основным модификатором для заэвтектических силуминов считается фосфор, который легко вводится в расплав в виде тройных лигатур или более сложных композиций. Первоначально этот элемент был отнесен к модификаторам поверхностно-активного действия [2]. Сегодня же большая часть исследователей (например, [3, 4]) модифицирующее действие фосфора на кристаллы первичного кремния склонна объяснять образованием в расплаве тугоплавких частиц фосфида алюминия  $\text{AlP}$  со сходными с кремнием параметрами кубической кристаллической решетки. Но несмотря на успехи, достигнутые в понимании ключевых механизмов модифицирования фосфора и совершенствования технологических приемов его введения в расплав, проблема измельчения кристаллов первичного кремния до желаемых 20 мкм и подавления негативного влияния фосфора на структуру эвтектики остается нерешенной.

Очевидно, что для разрешения этой проблемы в кратчайшие сроки необходимы новые радикальные методы, вполне возможно, отвлеченные от традиционных подходов к модифицированию заэвтектических силуминов, например, введение в расплав различных дисперсных компонентов (наночастиц, дисперсных карбидов, оксидов, нитридов и т. д.), которое все шире практикуется в исследовательской среде [5, 6].

*Цель данной работы* – оценить степень влияния дисперсных частиц силикокарбида  $\text{SiC}$  на модифицирование структуры заэвтектических силуминов.

*Анализ исходного порошка.* На наш взгляд, доминируют три причины, по которым это доступное химическое соединение, безопасное (в отличие от фосфорсодержащих модификаторов) и благополучно используемое для приготовления металломатричных композитов [7, 8], до сих пор не вызывало интерес как модификатор II рода.

- Для того чтобы выполнять зародышеобразующую функцию, частицы  $\text{SiC}$  должны иметь размеры не более 1-5 мкм. На сегодняшний день благодаря развитию способов получения ультра- и наноразмерных порошков такой мелкодисперсный силикокарбид не является дефицитом.

- Частицы таких тугоплавких соединений, как  $\text{SiC}$ , не смачиваются жидким алюминием. Чем мельче частицы, тем меньше диаметр пор, тем выше капиллярное противодавление, препятствующее проникновению металла матрицы в поры. Эта проблема сегодня также решается, например, путем введения дисперсных частиц в гетерофазный расплав или использования предварительно спеченных порошковых композиций.

- Изоморфной по отношению к кристаллам первичного кремния является

## Кристаллизация и структурообразование сплавов

только бета-модификация  $\beta$ -SiC с кристаллической структурой типа цинковой обманки (аналог структуры алмаза), которая образуется при температурах ниже 1700 °С (рис. 1). Но промышленный силикокарбид абразивного назначения, который получают в электропечах при температурах более 2000 °С, как правило, является альфа-карбидом  $\alpha$ -SiC и имеет кристаллическую структуру типа вюрцита с гексагональной решеткой.

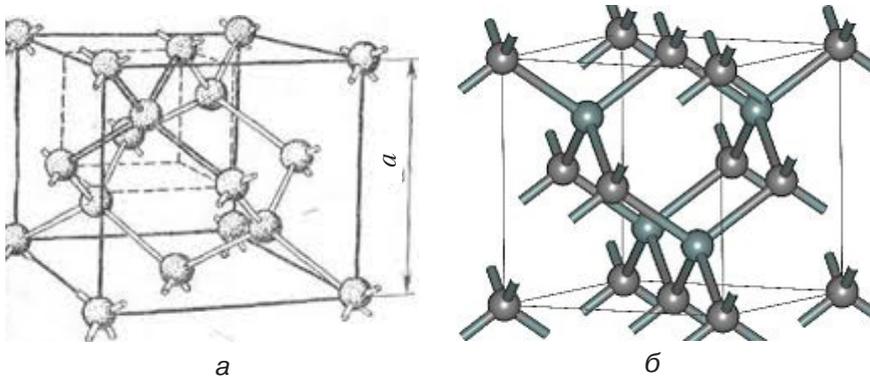


Рис. 1. Элементарные ячейки: а – кремний; б –  $\beta$ -SiC

Исследовали микрошлифпорошки, произведенные Запорожским абразивным комбинатом: зеленый карбид кремния марки С64 и черный марки С54 – оба зернистостью М7. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3, используя  $\text{CuK}_\alpha$  излучение и устанавливая шкалу прибора на 250 имп/с. На дифрактограммах, практически схожих для обоих порошков (рис. 2), наряду с пиками, соответствующими  $\beta$ -SiC, присутствует много пиков, соответствующих гексагональной модификации с параметрами решетки  $a = 0,3113$  нм и  $c = 1,006$  нм.

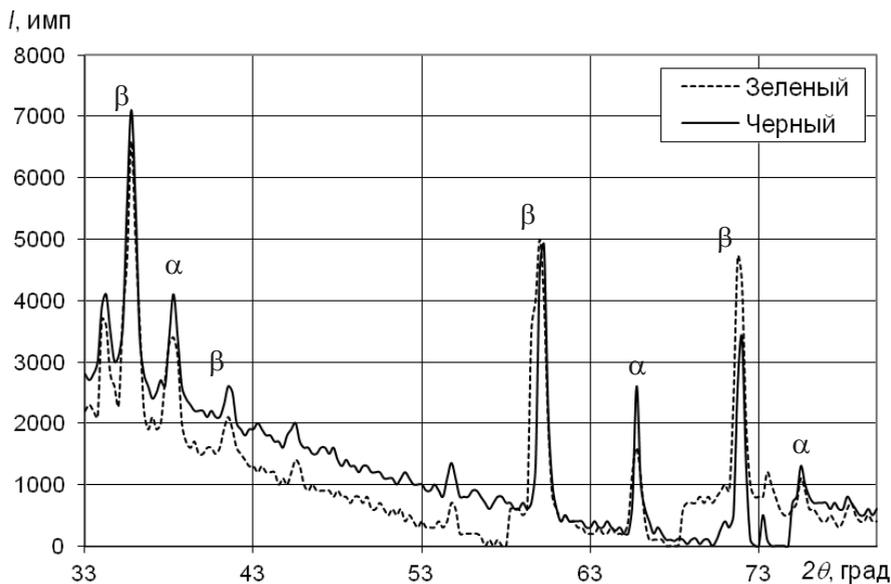


Рис. 2. Дифрактограммы микропорошка SiC

## Кристаллизация и структурообразование сплавов

Кроме того, есть отражения, принадлежащие другим фазам, скорее всего, SiO и C, которые трудно интерпретировать. Таким образом, исходный промышленный микропорошок силикокарбида, регламентируемыми характеристиками которого в соответствии с ГОСТом 26327-84 являются зернистость и массовая доля примесей (которая определяет цвет силикокарбида), представляет собой многофазную смесь. Эффективность использования такого порошка в качестве модификатора зародышеобразующего действия, действительно, может быть сомнительной.

В таблице указаны физические характеристики, сопоставление которых дает возможность прогнозировать термодинамические условия зарождения кристаллов кремния в силумине в присутствии частиц SiC. Помечая индексом «SiC» характеристики, относящиеся к частицам SiC, индексом «Al» – характеристики, относящиеся к матричному расплаву, и используя справочные данные работ [9, 10], рассчитывали физические характеристики заэвтектического сплава Al-18 % Si с массовой долей введенного SiC, равной 1 % (помечены индексом «M»):

$$c_M = \frac{V_{SiC}c_{SiC}\rho_{SiC} + (1 - V_{SiC})c_{Al}\rho_{Al}}{\rho_M};$$

$$\lambda_M = \lambda_{Al} \frac{2\lambda_{Al} + \lambda_{SiC} - 2V_{SiC}(\lambda_{Al} - \lambda_{SiC})}{2\lambda_{Al} + \lambda_{SiC} + V_{SiC}(\lambda_{Al} - \lambda_{SiC})};$$

$$\rho_M = V_{SiC}\rho_{SiC} + (1 - V_{SiC})\rho_{Al},$$

где  $c$  – удельная теплоемкость, Дж/(кг · К);  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м · К);  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $V_{SiC}$  – объемная доля частиц SiC.

### Физические характеристики системы Al-Si-SiC

Характеристика	Al-18 % Si (твердый)	Al-18 % Si (расплав)	SiC	Si	(Al-18 % Si)+ 1%SiC
$\lambda$ , Вт/(м · К)	142	94	25	52	93
$c$ , Дж/(кг · К)	938	1080	1300	866	1083
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	2650	2385	3200	2314	2393

Из таблицы видно, что теплофизические характеристики (теплопроводность и удельная теплоемкость) различны для сплава, основными элементами которого являются алюминий и частицы SiC. Точнее, частицы SiC имеют более низкую теплопроводность и более высокую удельную теплоемкость, чем алюминиевая матрица и кристаллы кремния. Как следствие, во время кристаллизации локальная температура частиц SiC должна быть выше температуры первичных кристаллов кремния и, тем более, локальной температуры жидкой матрицы. То есть вероятность зарождения кристаллов кремния на поверхностях частиц SiC с точки зрения реализации необходимых термодинамических условий очень низкая.

Проверяя выполнение принципа Данкова-Конобеевского, следует отметить, что бета-модификация  $\beta$ -SiC с кристаллической структурой типа цинковой обманки имеет период решетки 0,436 нм. При этом разница с периодом решетки кристаллического кремния составляет 12,7 %, что также указывает на меньшую модифицирующую способность SiC по сравнению с фосфором (напомним, что разница между периодом решетки кремния и фосфида AlP практически нулевая). Исключение составляют плоскости кремния и SiC с малыми

## Кристаллизация и структурообразование сплавов

кристаллографическими индексами: (111) Si // (001) SiC; [011] Si // [112] SiC. Межплоскостные расстояния по ним для кремния и SiC отличаются всего на 5 %. Но так как вводимые в расплав частицы SiC являются поликристаллическими и не все из них могут быть огранены этими плоскостями, вероятность зародышеобразования повысится, если частица будет мелкой (до 5 мкм) и с развитой поверхностью.

Металлографический анализ и анализ изображений в программе Image Pro Plus показали, что средний размер частиц зеленого SiC составляет 5,8 мкм, черного SiC – 10 мкм, а среднее соотношение размеров в двух взаимно перпендикулярных направлениях  $x/y = 1,5$ , то есть частицы являются достаточно мелкими и имеют преимущественно овальную форму (рис. 3).

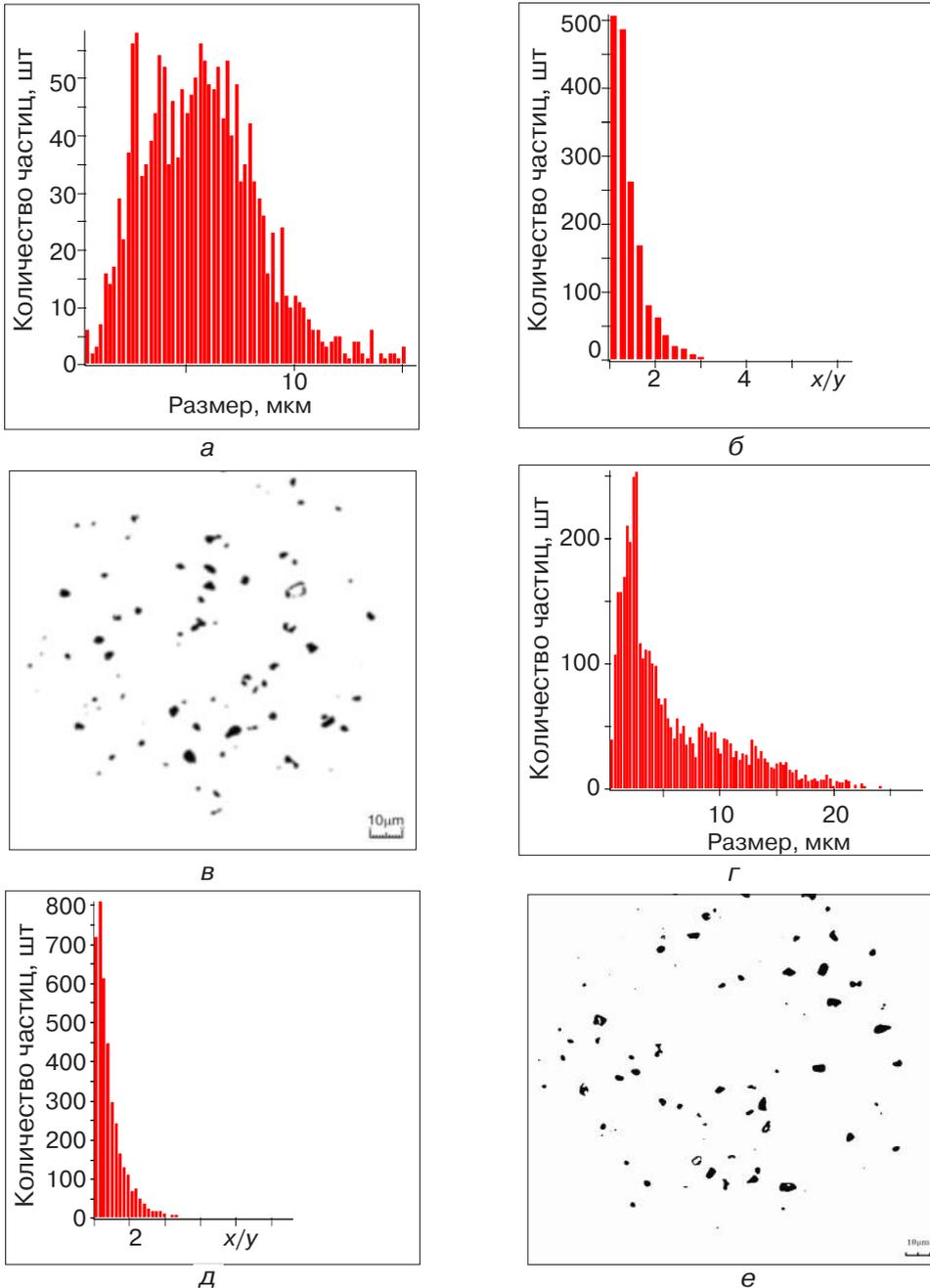


Рис. 3. Характеристики карбида кремния: а-в – зеленый SiC; г-е – черный SiC

## Кристаллизация и структурообразование сплавов

*Исследование лигатур, содержащих SiC.* В лабораторных условиях изготавливали лигатуры на трех различных основах: на основе доэвтектического сплава А357 (Al – 7 % Si), заэвтектического сплава А390 (Al – 18 % Si – 5 % Cu) и алюминия технической чистоты А5 (99,5 % Al). В качестве наполнителя использовали карбид кремния зеленый как более дисперсный микропорошок по сравнению с карбидом кремния черным. Ввод порошка SiC в матричный расплав осуществляли в гетерофазном состоянии после его расплавления путем замешивания частиц наполнителя. Матричную чушку расплавляли в печи сопротивления и выдерживали при 800 °С в течение 10 мин. Порошок SiC в количестве 8 %мас. и лопастую мешалку, выполненную из чистого титана, предварительно прогревали до 300 °С. После отключения печи в тигель с расплавом с помощью кварцевой трубки в расплав по мере его охлаждения постепенно вводили порошок SiC, одновременно перемешивая со скоростью 1000 об/мин. При достижении температуры эвтектического превращения перемешивание прекращали и готовую лигатуру быстро охлаждали до комнатной температуры (процесс перемешивания алюминия технической чистоты прекращали при достижении неудовлетворительной вязкости). Длительность перемешивания составляла 10-12 мин.

Микроструктура лигатур, приготовленных на разных основах, представлена на рис. 4, из которого видно, что распределение и места расположения частиц SiC в таких алюмоматричных композициях зависят от структуры матричного сплава. При затвердевании доэвтектического сплава А357 дендритного типа (рис. 4, а) наблюдается оттеснение частиц SiC растущими ветвями, их скапливание в междендритных пространствах в виде крупных и крайне неравномерно распределенных по объему конгломератов. В лигатуре на основе алюминия технической чистоты (рис. 4, б) силикокарбид расположен, в основном, по границам зерен, однако имеется некоторое количество частиц размером 5-10 мкм, расположенных отдельно и довольно равномерно внутри зерен. В лигатуре, изготовленной на основе заэвтектического сплава А390, частицы наполнителя

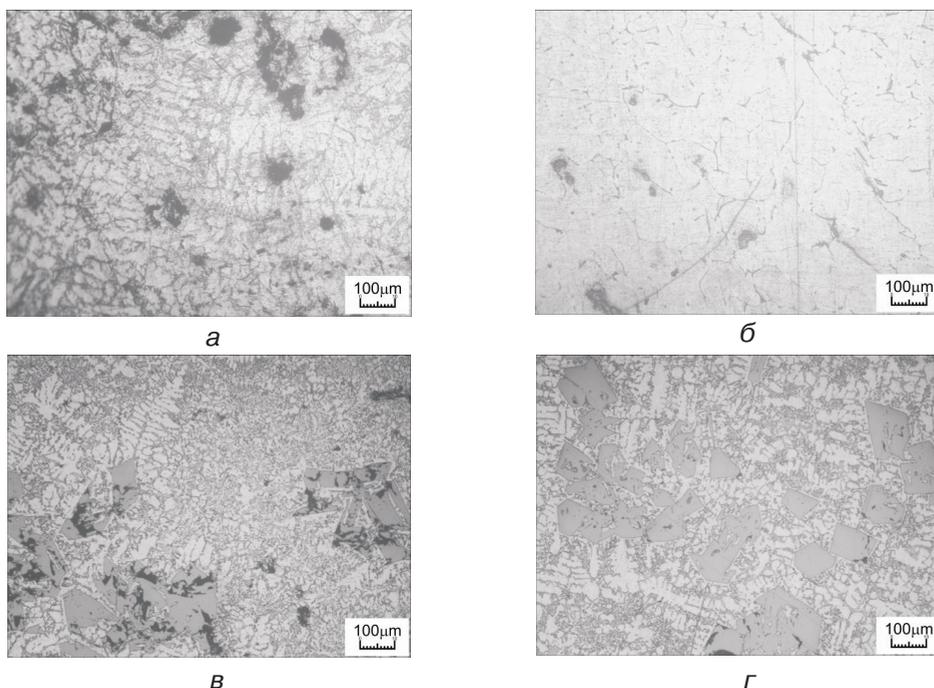


Рис. 4. Структура лигатур: а – на основе сплава А357; б – на основе алюминия технической чистоты; в, г – на основе сплава А390

## Кристаллизация и структурообразование сплавов

также распределены двояко: в виде скоплений (рис. 4, в) и отдельных равномерно распределенных частиц (рис. 4, г). При этом отчетливо видно, что частицы SiC и кристаллы первичного кремния, как правило, являются спутниками. Отдельные, правильно ограниченные, кристаллы кремния соседствуют с мелкими отдельными частицами SiC и, наоборот, в местах сегрегаций частиц SiC наблюдаются целые сросшиеся конгломераты кристаллов первичного кремния. Присутствует также некоторое число обособленных частиц SiC, незадействованных в процессе кристаллообразования и расположенных в эвтектической матрице (возможно, это частицы  $\alpha$ -SiC). Таким образом, действие механизма гетерогенного кристаллообразования кремния прослеживается уже на стадии затвердевания алюмоматричной композиции A390 + 8 % SiC, в которой обособленные кристаллы первичного кремния гораздо крупнее 20 мкм, а сросшиеся конгломераты достигают 500-700 мкм.

Косвенным свидетельством гетерогенного зарождения кристаллов первичного кремния в заэвтектическом сплаве в присутствии дисперсных частиц силикокарбида могут быть данные термографического анализа, представленные на рис. 5. Введение частиц наполнителя в сплав A390 существенно (от 680 до 715 °C) повышает температуру ликвидуса и сокращает временной интервал его затвердевания, что говорит в пользу облегченного зародышеобразования первичной фазы на готовых поверхностях. При этом точка эвтектического превращения не меняется.

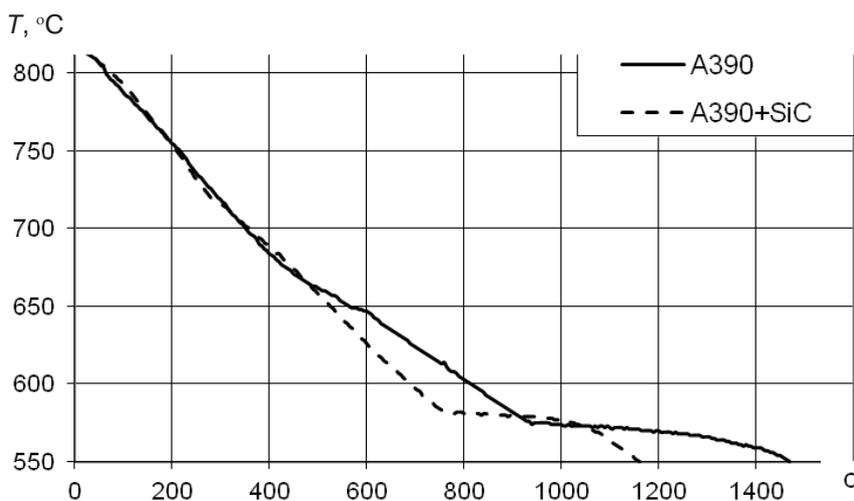
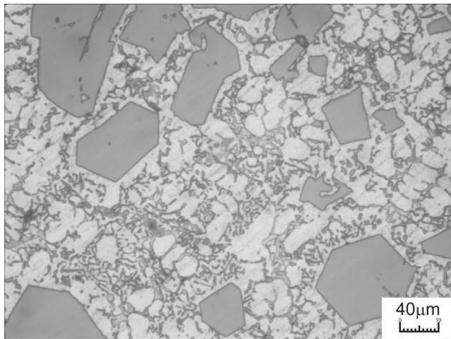


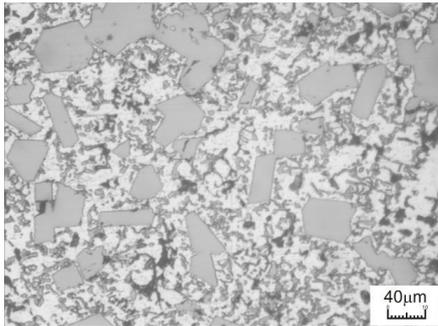
Рис. 5. Кривые охлаждения

Последовательным взвешиванием образцов лигатуры на воздухе и в воде, выполненным по ГОСТу 20018-74, установили, что плотность лигатуры, изготовленной на основе алюминия технической чистоты, составляет 2,58 г/см<sup>3</sup>, лигатуры на основе сплава A357 – 2,54 г/см<sup>3</sup>, лигатуры на основе сплава A390 – 2,36 г/см<sup>3</sup>, то есть полученные алюмоматричные композиции приблизительно на 4,5-5,0 % легче исходных матричных сплавов, что необходимо учитывать при введении лигатуры в расплав и ее равномерном распределении по объему в процессе модифицирования.

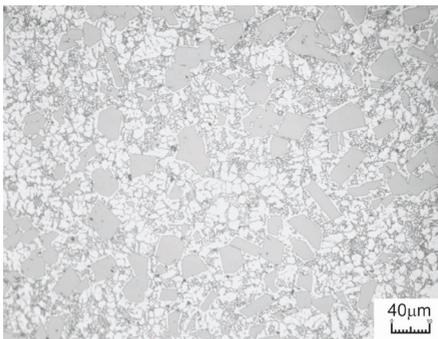
*Исследование сплава A390, модифицированного SiC.* При 800 °C в трех тиглях расплавляли 3 порции чушкового сплава A390. Отдельно до 300 °C нагревали 2 порции лигатуры, приготовленной ранее на основе сплава A390. Массу порции подбирали таким образом, чтобы количество вводимых частиц SiC составляло



а



б



в

Рис. 6. Структура сплава А390: а – немодифицированный; б – модифицирование 1 % SiC без выдержки расплава; в – модифицирование 1 % SiC с последующей 30-минутной выдержкой

кремния, не превышающий 20 мкм. Но определенное количество отдельных микропорошинок, по-видимому, являясь частицами неизоморфной по отношению к кристаллам кремния частицами фазы  $\alpha$ -SiC, все же остается. Положительное же влияние SiC на структуру эвтектики однозначно: к примеру, размер включений эвтектического кремния в сплаве после выдержки не превышает 5 мкм.

### Выводы

Таким образом, ультрадисперсный SiC оказывает достаточно ощутимый модифицирующий эффект на структуру заэвтектического силумина. В качестве оптимального способа введения несмачиваемых алюминием микронных частиц в расплав может быть предложено предварительное приготовление на основе того же заэвтектического силумина лигатуры, структура которой является прообразом

1% от массы расплава в тигле. После расплавления один из тиглей (тигель 1) извлекали из печи, охлаждали до температуры 720 °С и разливали в формы. В два других тигля (тигли 2 и 3) добавляли лигатуру и для более полного усвоения модификатора расплав в течение 30 с перемешивали мешалкой. Затем один из тиглей (тигель 2) сразу же извлекали из печи и после охлаждения до 720 °С расплав разливали в формы, а последний тигель (тигель 3) выдерживали в печи еще в течение 30 мин, затем по достижению температуры заливки также разливали в формы.

Итак, сплав, полученный из тигля 1, – контрольный, без модифицирования сплав А390; сплав из тигля 2 – модифицированный частицами SiC без выдержки расплава; сплав из тигля 3 – модифицированный с произведенной выдержкой расплава на усвоение лигатуры. На рис. 6 представлена микроструктура сплава А390 (диаметр образцов составлял 20 мм), которая позволяет сделать выводы об эффективности примененной обработки. Средний размер кристаллов первичного кремния в немодифицированном сплаве составляет около 65 мкм (рис. 6, а). После модифицирования расплава SiC, произведенного без выдержки расплава, наблюдается измельчение кристаллов до размеров 30-40 мкм (рис. 6, б). Вместе с тем видно, что в сплаве присутствуют вкрапленные в эвтектику скопления частиц модификатора размером до 15 мкм, не успевшие за короткое время распределиться по объему, и незадействованные в кристаллизационном процессе. 30-минутная выдержка расплава после модифицирования (рис. 6, в) обеспечила практически полное рассасывание сегрегаций SiC и желаемый размер кристаллов первичного

тонкодифференцированной структуры отливки. Однако многофазный состав промышленного силикокарбида, в котором наряду с необходимой фазой  $\beta$ -SiC присутствуют другие морфологические разновидности, представляет серьезное препятствие для его использования в качестве надежного модификатора поршневых сплавов.



### Список литературы

1. Поршневые силумины / Н. А. Белов, В. Д. Белов, С. В. Савченко и др. – М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2011. – 248 с.
2. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер с англ. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
3. Transformation of Microstructure after Modification of A390 Alloy / Zhang Ying, Yi Dan-qing, Li Wang-xin and et. el. // Transaction of Nonferrous Metals Society of China. – 2007. – Vol.17. – P. 413-417.
4. Курдюмова А. В., Белов В. Д., Гаврилов А. И. Влияние РЗМ и фосфорсодержащих препаратов на свойства поршневых сплавов //Литейн. пр-во. – 2000. – № 9. – С. 25-27.
5. Рафальский И. В. Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями //Литье и металлургия. – 2011. – № 3. – С. 26-31.
6. Калинина Н. Е., Кавац О. А. Получение высокопрочных алюминиевых сплавов модифицированием ультрадисперсными композициями // Авиационно-космическая техника и технология. – 2005. – № 8 (24). – С. 18-20.
7. Щерецкий А. А., Шумихин В. С. Литые композиционные материалы на основе алюминия с дисперсными частицами // Процессы литья. – 2004. – № 4. – С. 38-41.
8. Pathak J. K., Singh J. K., Mohan S. Synthesis and Characterization of Aluminium – Silicon – Silicon Carbide Composite // Indian Journal of Engineering and Materials Sciences. – 2006. – Vol. 13. – P. 238-246.
9. Гурвич Л. В., Вейц И. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х томах. – М.: Наука, 1978.

Поступила 05.03.2013

### Вниманию авторов!

Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь аннотации и ключевые слова на русском, украинском и английском языках. Объем статьи – не более **10 стр.**, рисунков – не более **5**.

Статьи подаются как на бумажном, так и электронном носителях. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов – формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть черно-белыми, четкими и контрастными.

Статьи в редакции проходят научное рецензирование.