

УДК 539.8

DOI: 18.101/2306-2363-2019-2-3-39-44

УПРОЧНЕНИЕ СИЛУМИНА НАНОКРЕМНЕЗЕМЕМ

© А. В. Номоев

доктор физико-математических наук
заведующий лабораторией физики композитных материалов
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: nomoevav@mail.ru

© С. В. Калашников

директор ЦКП
Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: betch_kail@mail.ru

© В. В. Сызранцев

кандидат физико-математических наук
заместитель директора
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: vveliga@mail.ru

© Б. Г. Жалсанов

аспирант
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: bazarzhap.zhalsanov@mail.ru

© В. В. Лыгденов

аспирант
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: vladimirlygdenov@mail.ru

Рассмотрены аспекты создания упрочненного силумина за счет модифицирования его ультрадисперсными порошками кремния в тонкой магниевой оболочке. Показан механизм повышения адгезии кремния к алюминию обусловленный поверхностно-активными свойствами магния и высокой поверхностной энергии наночастиц, что способствует образованию химических соединений кремния с алюминием, и как следствие, к упрочнению сплава.

Ключевые слова: силумин, упрочнение, энергия Гиббса, наночастицы, наноматериалы, композитные частицы, микрокремнезем

Для цитирования

Номоев А. В., Калашников С. В., Сызранцев В. В., Жалсанов Б. Г., Лыгденов В. В. Упрочнение силумина нанокремнеземом // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2019. Вып. 2–3. С. 44–51.

Исследование возможности получения сплавов и композиционных материалов на основе алюминия с использованием аморфного кремнезема является актуальной задачей металлургии цветных металлов. Решение данной задачи дает конкурентное преимущество в металлургической отрасли. Развитие металлургического производства литейных сплавов зависит от себестоимости выпускаемой продукции и возможностей эффективного использования материально-сырьевых ресурсов. Из-за высокой стоимости первичного сырья, которое применяется при производстве алюминий — кремниевых сплавов, важна разработка новых и эффективных способов получения силуминов из отходов кремниевого производства.

С другой стороны, существенна роль упрочнения силумина при модифицировании его нанодисперсным порошком диоксида кремния [1, 2], так и с использованием микро- и нанодисперсного кремнезема в процессе производства сплава [2, 3].

Рассмотрим возможности упрочнения силумина при введении в расплав кремнезема.

Механизм упрочнения

Упрочнение алюминиевого сплава достигается, помимо возможных образований частицами зон кристаллизации, увеличением количества химического соединения Al–Si на фоне твердого раствора этих элементов — эвтектики. Но, так как доступным сырьем для цветной металлургии является SiO_2 , возникает проблема восстановления кремния в расплаве алюминия, которая на сегодня остаётся неразрешённой. Это объясняется высокой химической устойчивостью оксида кремния, обусловленной несмачиваемостью частиц SiO_2 жидким алюминием. Несмотря на многочисленные исследования системы $\text{Al(ж)}\text{--SiO}_2$, процессы межфазного взаимодействия её компонентов изучены недостаточно полно и представляют значительный научный и практический интерес для установления закономерностей синтеза силуминов, а также изучения структуры и свойств получаемых сплавов [3].

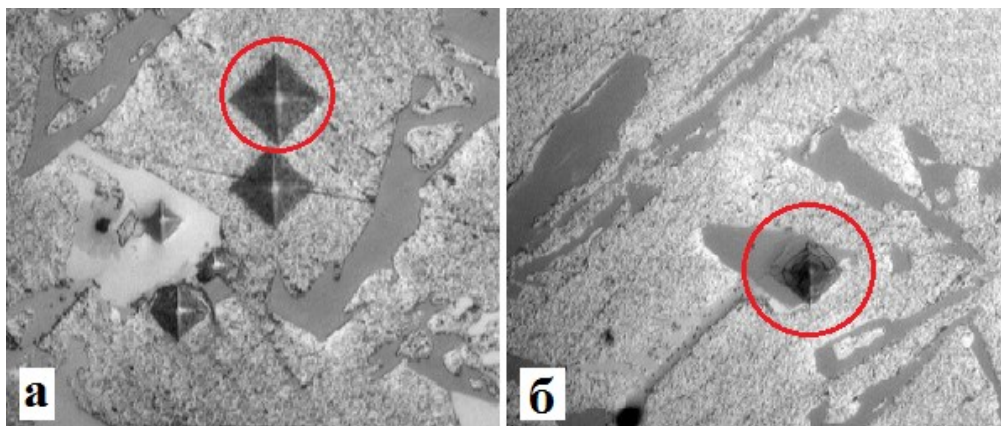


Рис. Размер отпечатка индентора микротвердомера на эвтектике силумина (а) и зерне, являющимся химическим соединением Al–Si (б)

На рис. 1 представлено полученное авторами микроизображение поверхности заэвтектического силумина на микротвердомере HV-1000. Серые зерна по данным микроэлементного анализа содержат химическое соединение Al–Si, белое зерно — силициды $(\text{Mn,Fe})_m\text{Si}_n$, остальное — эвтектика ($\alpha\text{-Al+Si}$) [1].

На рисунке виден отпечаток индентора микротвердомера, размер его на зерне, содержащем систему Al–Si в виде химического соединения (рис. (б)) меньше, чем на эвтектике (рис. (а)), что свидетельствует о больших прочностных свойствах первого.

Поведение примесей алюминия, а также легирующих элементов в процессе получения силуминов с использованием в качестве источника кремния кремнезема (SiO_2) мало исследовано и представляет значительный интерес применительно к совершенствованию производства алюминиевых сплавов и композиционных материалов.

В работе [3] была установлена термодинамическая возможность протекания реакции восстановления кремния из аморфного кремнезёма алюминием ($4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$) в интервале температур 298–1600 К. Следует ожидать протекания данной реакции и при введении наночастиц диоксида кремния в расплав алюминия или силумина. Однако, среди химических соединений, образующихся в системе Al– SiO_2 , наибольший интерес с точки зрения влияния на процесс взаимодействия в системе вызывает следующая реакция: $\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{Si}$. Магний в расплаве является легирующим компонентом и эффективным восстановителем кремния, что определяется свободной энергией Гиббса, которая для последней реакции при температуре 1000 К равна -124,27 кДж/моль [3].

Однако в работе [3] не учтен вклад поверхностной энергии микро- или наночастиц в протекание вышеуказанной реакции, который может оказаться существенной причиной упрочнения силумина при введении наночастиц диоксида кремния, полученные в исследованиях [1, 4, 6].

Оценим поверхностную энергию микро- и наночастиц диоксида кремния. Избыток поверхностной энергии в расчёте на единицу площади раздела фаз характеризуется удельной свободной поверхностной энергией, которая определяется выражением [7]

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{1}{1 + h_a/r}, \quad (1)$$

где σ — удельная свободная поверхностная энергия при кривизне поверхности r ; σ_∞ — удельная свободная поверхностная энергия на плоской поверхности; h_a — толщина поверхностного (межфазного) слоя [8]. Для наших расчетов толщина данного слоя для частиц диоксида кремния взята из [9].

При малых значениях r следует воспользоваться формулой Русанова:

$$\sigma_n = k^*r$$

где k^* — коэффициент, зависящий от свойств контактирующих тел. Однако определение этого коэффициента может быть лишь эмпирическим, что довольно затруднительно [10].

Из формулы (1) можно выразить удельную свободную поверхностную энергию наночастиц:

$$\sigma = \frac{\sigma_{\infty}}{1 + \frac{h_a}{r}}. \quad (2)$$

На основании формулы (2) рассчитана поверхностная энергия наночастиц диоксида кремния с различным средним размером частиц (табл.), полученных авторами методом разделения в поле центробежных сил [11] и использовавшихся в экспериментальной работе для модифицирования силумина [1].

Большинство наночастиц по отношению к окружающей среде находятся в неравновесном состоянии. Неравновесное состояние означает возможность изменения удельной свободной поверхностной энергии, которая зависит от энергии Гиббса следующим образом

$$\sigma_n = \sigma + \frac{\Delta G_T}{V_{уд}}, \quad (3)$$

где ΔG_T - изменение энергии Гиббса; $V_{уд}$ — удельная поверхность частиц.

Как видно из табл. удельная поверхностная энергия наночастиц значительно меньше свободной энергии реакции восстановления кремния $4Al + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + Si$, рассчитанной для температур 298–1600 К [3]. Однако, расчет поверхностной энергии для сферических наночастиц с концентрацией 1 мас.% для одного килограмма силумина дает значения, сравнимые со свободной энергией реакции восстановления кремния.

Таблица

Рассчитанная поверхностная энергия наночастиц диоксида кремния с различным средним размером частиц

Средний размер частиц порошка, нм	Толщина поверхностного (межфазного) слоя, нм	Удельная поверхностная энергия на плоской поверхности, Дж/м ²	Удельная свободная поверхностная энергия частиц, Дж/м ²	Удельная поверхность частиц, м ² /г
18	7	0,73	0,41	140
24	7	0,73	0,46	110
29	7	0,73	0,49	90
37	7	0,73	0,53	74
50	7	0,73	0,57	59

Заключение

Проведенные измерения микротвердости зерен, содержащих силициды и Al-Si показали их высокое значение по сравнению с заэвтектическим соединением (α -Al+Si). Проведенный расчет поверхностной энергии наночастиц кремнезема с концентрацией 1 мас.% дает основания предположить высокую эффективность модификации силумина нанокремнеземом.

Работа частично выполнена за счет финансовых средств государственного задания (проект № 01201366187).

Материалы публикации подготовлены с использованием оборудования ЦКП «Научные приборы» ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова».

Литература

1. Раднаев А. Р., Калашников С. В., Номоев А. В., Дзидзигури Э. Л. Технологические и прочностные свойства силумина, модифицированного наночастицами диоксида кремния // *Металлы*. — 2017. — № 1. — С. 37-42.
2. Стацура В. В., Оборин Л. А., Черепанов А. И. и др. Ультрадисперсные порошки в литейном производстве // *Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. Мат-лы Всерос. науч.- техн. конф.* — Красноярск: Сибирский федеральный университет, — 2003. — С. 263.
3. Жалсанов Б. Г. Совершенствование и оптимизация технологических процессов производства цветных металлов: выпускная квалификационная работа (уровень магистратуры): 22.04.02. — ИрННТУ. — Иркутск, 2018. — 64 с.
4. Стацура В. В., Леонов В. В., Мамина Л. И. и др. Перспективы создания литейных композиционных материалов типа $Al-Al_2O_3-SiO_2$ // *Литейное производство*. — 2003. — № 2. — С. 11-12.
5. Курганова Ю. А. Разработка и применение дисперсно-упрочнённых алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении: дис. ... д-ра техн. наук. — М. 2008. — 293 с.
6. Анисимов О. В. Технология получения композиционных материалов на основе алюминия, упрочнённых дисперсными наночастицами ZrO_2 и SiC в поле центробежных сил центрифуги: дис. ... канд. техн. наук. М. — 2012. — 128 с.
7. Базулев А. Н., Сдобняков Н. Ю. Расчет поверхностного натяжения нанометровых микрочастиц на основе термодинамической теории возмущений // *Вестник ТвГУ. Серия: Физика*. — 2014. — № 4(6). — С. 140-143.
8. Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В. Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения на динамику пузырька в жидкости // *Журнал технической физики*. — 2011. — Т. 81, Вып. 1. — С. 148-152.
9. Сызранцев В. В., Зобов К. В., Самсонов В. М. и др. Присоединенный слой и вязкость наножидкостей // *Доклады Академии наук*. — 2015. — Т. 460, № 3. — С. 290-292.
10. Сдобняков Н. Ю. Оценка критерия термодинамической стабильности металлических наночастиц с использованием доверительных интервалов для коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения // *Вестник Новгородского государственного университета*. — 2017. — № 5(103). — С. 43-48.
11. Калашников С. В., Номоев А. В., Дзидзигури Э. Л. и др. Дифференциация наночастиц диоксида кремния по размерам в поле центробежных сил // *Российские нанотехнологии*. — 2014. — Т. 9(9-10). — С. 52-54.
12. Sobczak N., Jerzy J., Asthana R., Purgert R. The mystery of molten metal // *China foundry*. — 2010. V. 7(4). — P. 425-437.
13. Арабей А. В., Рафальский И. В. Синтез алюминиево-кремниевых сплавов методом прямого восстановления кремния с использованием алюмоматричных композиционных лигатур // *Литье и металлургия*. — 2011. — № 3 (61). — С. 19-25.
14. Nomoev A. V., Bardakhanov S. P., Schreiber M. and other. Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. — 2015. — Т. 6, № 1. P. 874-880.
15. Nomoev A. V., Radnaev A. R., Kalashnikov S. V. Nature of diffraction fringes originating in the core of core-shell nanoparticle Cu/SiO_2 and formation mechanism of the structures // *Chemical Physics Letters*. — 2016. — V. 651. — P. 274-277.

STRENGTHENING OF SILUMIN WITH NANOSILICON

A. V. Nomoev

Doctor of Physical and Mathematical Sciences
Head of the laboratory of Physics of Composite Materials
Institute of Physical Materials Science SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy, Str., 6
E-mail: nomoevav@mail.ru

S. V. Kalashnikov

Director of Core Facilities
Buryat State University
670000, Ulan-Ude, Smolina, Str., 24A
E-mail: betch_kail@mail.ru

V. V. Syzrantsev

Candidate of Physical and Mathematical Sciences
Deputy Director
Institute of Physical Materials Science SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy, Str., 6
E-mail: vveliga@mail.ru

B. G. Zhalsanov

postgraduate student
Institute of Physical Materials Science SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy, Str., 6
E-mail: bazarzhap.zhalsanov@mail.ru

V. V. Lygdenov

postgraduate student
Institute of Physical Materials Science SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy, Str., 6
E-mail: vladimirlygdenov@mail.ru

Aspects of the creation of hardened silumin due to modification with ultrafine powders of silicon oxide are considered. The structure of silumin, consisting of silicide grains, the chemical compound Al-Si and the eutectic (α -Al + Si), has been revealed. The Gibbs free energy and the surface energy of nanosized particles are compared.

Keywords: silumin, hardening, Gibbs energy, nanoparticles, nanomaterials, composite particles, silica fume.