

## ПОЛУЧЕНИЕ СИЛУМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ КРЕМНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2019 г. М.П. Кузьмин, Л.М. Ларионов, В.В. Кондратьев, М.Ю. Кузьмина,  
В.Г. Григорьев, А.В. Книжник, А.С. Кузьмина

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)

Сибирский научно-исследовательский конструкторский и проектный институт алюминиевой  
и электродной промышленности (СибВАМИ), г. Иркутск

*Статья поступила в редакцию 31.03.19 г., доработана 27.05.19 г., подписана в печать 07.06.19 г.*

Представлен обзор существующих способов производства силуминов. Показана возможность получения литейных сплавов с использованием аморфного микрокремнезема. Изучены и опробованы различные методы введения частиц диоксида кремния в алюминиевый расплав – в виде таблетированных лигатур «алюминиевый порошок–SiO<sub>2</sub>», путем замещения частиц в расплав при температуре ликвидуса, а также введением SiO<sub>2</sub> в расплав совместно с потоком аргона. Проведены расчеты энтальпии образования и изменения энергии Гиббса процесса восстановления алюминием кремния из его оксида, в ходе которых показана термодинамическая вероятность получения силуминов с использованием аморфного микрокремнезема. Определено влияние легирующих добавок и примесей на протекание процесса восстановления кремния. Выявлена возможность использования магния в качестве поверхностно-активной добавки, позволяющей удалить кислород с поверхности дисперсных частиц и восстановить кремний из его оксида. Определено, что способ получения литейных силуминов путем введения предварительно нагретого до 300 °С аморфного микрокремнезема в расплав алюминия ( $t = 900$  °С) совместно с потоком аргона (с последующим интенсивным перемешиванием) обладает наибольшей эффективностью, поскольку позволяет получать алюмокремниевые сплавы с содержанием Si более 6 мас.% и микроструктурой, соответствующей доэвтектическим литейным силуминам. Промышленная реализации предложенного метода позволит повысить эффективность существующего технологического процесса получения силуминов за счет экономии ресурсов на приобретение товарного кристаллического кремния. Более того, внедрение этой технологии будет способствовать снижению экологической нагрузки на окружающую среду за счет сокращения объемов и последующей ликвидации шламовых полей, являющихся полигонами для хранения пыли систем газоочистки кремниевого производства, содержащей до 95 мас.% аморфного микрокремнезема.

**Ключевые слова:** алюминий, алюминиевые сплавы, силумины, диоксид кремния, аморфный микрокремнезем, пыль кремниевого производства, восстановление кремния, переработка отходов.

**Кузьмин М.П.** – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов, зам. зав. кафедрой металлургии легких металлов; науч. сотрудник Инновационно-технологического центра (ИТЦ) ИРНИТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). E-mail: mikel2008@yandex.ru.

**Ларионов Л.М.** – науч. сотрудник ИТЦ ИРНИТУ. E-mail: larionov59@rambler.ru.

**Кондратьев В.В.** – канд. техн. наук, руководитель ИТЦ ИРНИТУ. E-mail: kvv@istu.edu.

**Кузьмина М.Ю.** – канд. хим. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ. E-mail: kuzmina.my@yandex.ru.

**Григорьев В.Г.** – канд. техн. наук, ген. директор АО «СибВАМИ» (664007, г. Иркутск, ул. Советская, 55). E-mail: vyacheslav.grigoriev2@rusal.com.

**Книжник А.В.** – канд. техн. наук, начальник технического отдела АО «СибВАМИ». E-mail: aleksey.knizhnik@rusal.com.

**Кузьмина А.С.** – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник отдела синтеза наноструктур ИРНИТУ. E-mail: kuzmina.istu@gmail.com.

**Для цитирования:** Кузьмин М.П., Ларионов Л.М., Кондратьев В.В., Кузьмина М.Ю., Григорьев В.Г., Книжник А.В., Кузьмина А.С. Получение силуминов с использованием отходов кремниевого производства. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 4–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-4-15.

*Kuz'min M.P., Larionov L.M., Kondratiev V.V., Kuz'mina M.Yu., Grigoriev V.G., Knizhnik A.V., Kuz'mina A.S.*  
**Production of silumins using silicon production waste**

The paper presents a review of existing methods to produce silumins. The possibility of obtaining foundry alloys using amorphous microsilica is shown. Different methods of adding SiO<sub>2</sub> particles into molten aluminum are studied: in the form of aluminum pow-

der – SiO<sub>2</sub> master alloy tablets, particle mixing in the melt at the liquidus temperature and introducing SiO<sub>2</sub> together with a stream of argon. The paper provides calculations of Gibbs energy formation and change enthalpy for silicon reduction by aluminum from its oxide. Calculations demonstrated the thermodynamic possibility of silumin production using amorphous microsilica. The effect of alloying additives and impurities on the silicon reduction behavior is determined. It is found that magnesium can be used as a surface-active additive to remove oxygen from dispersed particle surfaces and reduce silicon from its oxide. It is determined that the method of aluminum-silicon alloy production by introducing amorphous microsilica preheated to 300 °C into the aluminum melt ( $t = 900$  °C) together with argon stream (with subsequent intensive mixing) features higher efficiency since it ensures producing aluminum-silicon alloys containing more than 6 wt.% of silicon and microstructure of pre-eutectic foundry silumins. Industrial application of the proposed method will improve the efficiency of the existing silumin production process due to savings on purchasing commercial crystalline silicon. Moreover, this technology will minimize the environmental impact by reducing the volume and subsequent eliminating sludge fields used as landfills for storing dust from silicon gas treatment systems containing up to 95 wt.% of amorphous microsilica.

**Keywords:** aluminum, aluminum alloys, silumins, silicon dioxide, amorphous microsilica, silicon production dust, silicon reduction, waste recycling.

**Kuz'min M.P.** – Cand. Sci. (Tech.), Associate professor of Department of metallurgy of non-ferrous metals; Deputy head of Department of metallurgy of light metals; Research fellow of Innovation and technology center, Irkutsk National Research Technical University (INRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontova str., 83). E-mail: mike12008@yandex.ru.

**Larionov L.M.** – Research fellow of Innovation and technology center, INRTU. E-mail: larionov59@rambler.ru.

**Kondratiev V.V.** – Cand. Sci. (Tech.), Head of Innovation and technology center, INRTU. E-mail: kvv@istu.edu.

**Kuz'mina M.Yu.** – Cand. Sci. (Chem.), Associate professor of Department of metallurgy of non-ferrous metals, INRTU. E-mail: kuzmina.my@yandex.ru.

**Grigoriev V.G.** – Cand. Sci. (Tech.), Gen. director of JSC «SibVASMI» (664007, Russia, Irkutsk, Sovetskaya str., 55). E-mail: vyacheslav.grigoriev2@rusal.com.

**Knizhnik A.V.** – Cand. Sci. (Tech.), Head of technical department of JSC «SibVASMI». E-mail: aleksey.knizhnik@rusal.com.

**Kuz'mina A.S.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research fellow of Nanostructure synthesis department, INRTU. E-mail: kuzmina.istu@gmail.com.

**Citation:** Kuz'min M.P., Larionov L.M., Kondratiev V.V., Kuz'mina M.Yu., Grigoriev V.G., Knizhnik A.V., Kuz'mina A.S. Production of silumins using silicon production waste. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 4–15 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-4-15.

## Введение

Наиболее распространенными литейными алюминиевыми сплавами являются силумины. Они представляют собой группу алюминиевых сплавов, основным легирующим элементом которых является кремний. Востребованность этих материалов обеспечивается уникальным сочетанием их основных свойств: низкой плотности, высокой жидкотекучести, относительно небольшой усадки, низкой склонности к образованию напряжений и трещин, а также высоких значений прочностных характеристик, износостойкости и жаропрочности [1–4].

Литейные силумины могут быть получены электротермическим, металлотермическим и электролитическим способами, а также путем растворения кристаллического кремния в алюминиевом расплаве [5–7]. Первые три метода являются одностадийными, т.е. сплав получают из исходного сырья (кремнезема) в рудно-термических печах или электролизерах. Однако в связи с высокими энергетическими затратами на их реализацию и

сложностью получения сплавов заданного состава, а также из-за возможности их загрязнения металлургическими примесями и неметаллическими включениями эти технологии не нашли широкого промышленного применения.

Сегодня на алюминиевых заводах основным способом производства силуминов в чушках является растворение кристаллического кремния в алюминиевом расплаве. Главными его достоинствами являются высокая производительность и возможность получения сплавов с заданным содержанием кремния. Однако данный метод имеет и недостатки, такие как низкая степень усвоения кремния мелких фракций (менее 5–6 мм) и высокие энергетические затраты.

В условиях, когда предприятия по производству алюминия и кремния расположены на небольшом расстоянии друг от друга (например, филиал ПАО «РУСАЛ Братск» и АО «Кремний», находящиеся в г. Шелехов Иркутской обл.), также может быть реализован способ получения силуминов

с использованием жидкой лигатуры Al—Si (30—50 % Si), который заключается в заливке расплавленного кремния в вакуум-ковш с жидким алюминием.

Таким образом, получение сплавов системы Al—Si по существующей схеме предполагает наличие двух металлургических производств — первичного алюминия и кристаллического кремния, что влечет за собой высокие экономические и энергетические затраты. В то же время при производстве кремния образуется пыль в системах газоочистки электротермических печей, состоящая на 85—95 мас.% из микро- и наночастиц аморфного кремнезема, выход которой колеблется от 300 до 1000 кг на 1 т товарного кремния [8].

В настоящее время производители кристаллического кремния аккумулируют получаемый микрокремнезем на шламовых полях. В связи с этим возникают существенные экономические потери, связанные, во-первых, с затратами на складирование и хранение отходов, а во-вторых, с недополученной прибылью от их промышленного применения. Несмотря на малые размеры частиц (от 100 нм до 5 мкм), этот продукт может вводиться непосредственно в расплав алюминия для получения литейных силуминов.

Использование в качестве источника кремния пыли систем газоочистки кремниевого производства позволит повысить эффективность технологического процесса получения силуминов за счет уменьшения материальных затрат на приобретение товарного кристаллического кремния, стоимость которого в зависимости от марки варьируется от 1910 до 2500 \$/т. При использовании в производстве силуминов пыли систем газоочистки электротермических печей, обладающей очень низкой себестоимостью (по данным АО «Кремний», ~1500 руб./т), наряду с повышением энергоэффективности процесса может быть достигнут значительный экономический эффект. Более того, утилизацию и эффективное использование пылевых отходов кремниевого производства следует рассматривать как важное направление экономии материальных ресурсов и повышения экологической безопасности прилегающих территорий.

Целью работы являлось создание технологии низкотемпературного получения силуминов, соответствующих требованиям ГОСТ 1583-93, с использованием отхода кремниевого производства — аморфного микрокремнезема.

## Методика исследований

Расчеты термодинамической вероятности восстановления алюминием кремния из аморфного кремнезема, а также устойчивости химических соединений, образующихся при взаимодействии оксида кремния с примесями технического алюминия, проводились в широком интервале температур — на основе данных о значениях основных физико-химических величин (стандартные энтальпия образования и энергия Гиббса), а также с помощью программ PANDAT, CHS Chemistry 5 и Селектор [9]. Поскольку исходные данные по стандартным значениям термодинамических функций для ряда рассматриваемых химических соединений в литературных источниках и используемых программных продуктах отсутствуют или не согласуются между собой, применялись известные и адаптированные методы приближенных расчетов [10, 11].

Для проведения лабораторных исследований по получению силуминов с использованием аморфного кремнезема в качестве металла-основы выбран алюминий технической чистоты со следующим содержанием основных примесей, мас.%:

Si.....	0,10	Zn .....	0,031
Fe.....	0,112	Ga.....	0,001
Mg .....	0,02	Ti .....	0,001
Mn.....	0,023	V .....	0,001
Cu.....	0,015		

Отбор аморфного микрокремнезема осуществлялся на различных участках системы газоочистки АО «Кремний»:

- на входе в систему газоудаления;
- после циклонов на входе в газоочистку;
- после системы газоочистки.

В ходе исследований пыль систем газоочистки электротермических печей с целью повышения в ней содержания диоксида кремния и снижения содержания углерода обогащалась методом флотации [11]. Химический состав используемой пыли представлен ниже, мас.%:

SiO <sub>2</sub> .....	94,7	BaO.....	0,02
C <sub>своб</sub> .....	3,05	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,7	K <sub>2</sub> O.....	0,35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,25	SO <sub>3</sub> .....	0,023
CaO.....	0,38	TiO <sub>2</sub> .....	0,016
MgO.....	0,26	SrO.....	0,011
Na <sub>2</sub> O.....	0,14		

В ходе исследования были отработаны различные способы введения микрокремнезема в алюминиевый расплав:

- на поверхность расплава;
- на дно тигля;
- с использованием механического держателя (в колокольчике);
- методом порционного введения частиц в воронку, образующуюся при механическом перемешивании расплава;
- в виде таблетированных лигатур «алюминиевый порошок —  $\text{SiO}_2$ »;
- замешиванием частиц в расплав при температуре ликвидуса;
- путем введения частиц  $\text{SiO}_2$  в расплав совместно с потоком аргона.

Существует ряд факторов, осложняющих получение силуминов с использованием аморфного микрокремнезема при его введении в алюминиевый расплав:

- появление газовых пленок на поверхности частиц микрокремнезема, препятствующих эффективному взаимодействию на границе раздела жидкой и твердой фаз [12, 13];
- присутствие в порошке  $\text{SiO}_2$  40–50 об.% воздуха, снижающего его плотность, теплоемкость и теплопроводность [14, 15];
- наличие у частиц микрокремнезема развитой поверхности (способность сорбировать газы из атмосферы) и высокой поверхностной энергии [16].

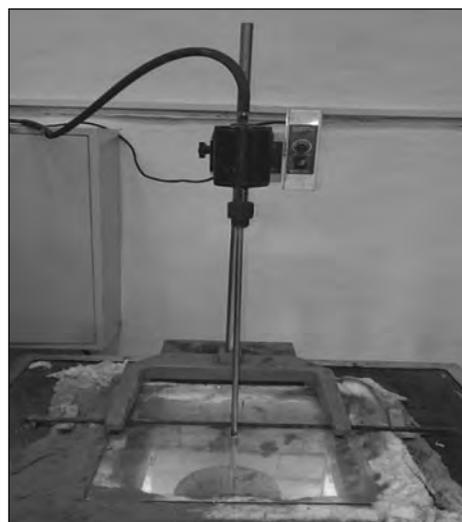
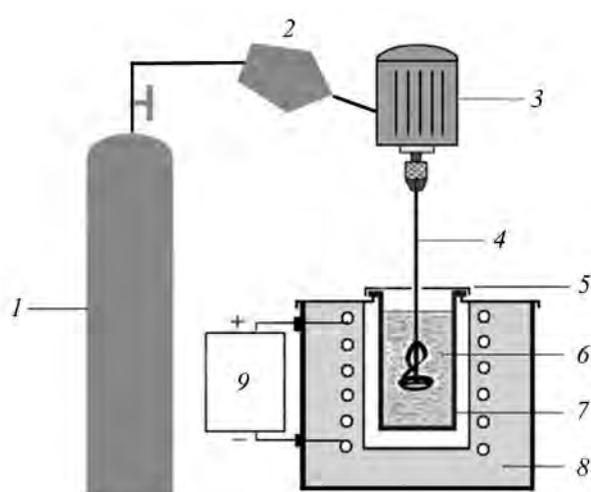
В связи с этим первые четыре способа введения кремния в Al-расплав показали крайне низкую эффективность, поскольку при их использовании не представлялось возможным обеспечить контакт в системе Al— $\text{SiO}_2$  и, как следствие, восстановление кремния.

Применение таблетированных лигатур обеспечивает восстановление кремния и его переход в алюминиевый расплав. Однако данный процесс имеет место только в зоне контакта расплава с поверхностью таблетки, а также в самом объеме таблетки (при взаимодействии частиц алюминиевого порошка и микрокремнезема).

Установлено, что введение микрокремнезема в расплав при температуре ликвидуса (с последующим повышением температуры до 700 °С для гомогенизации расплава) позволяет получить сплавы с содержанием кремния 3–4 мас.%. Это объясняется тем, что при температуре кристаллизации алюминиевый расплав обладает повышенной вязкостью (0,012 Па·с) [7], которая увеличивается при наличии в нем твердых включений, например оксида алюминия и нерастворимых примесей. Это облегчает процесс замешивания в алюминиевый расплав дисперсных частиц [17].

Наибольшую эффективность продемонстрировал способ введения микрокремнезема в алюминиевый расплав в потоке аргона. Его реализация осуществлялась с помощью лабораторной установки, представленной на рис. 1.

В тигель объемом 900 мл, выполненный из



**Рис. 1.** Схема и фотография установки для получения литейных силуминов

1 — баллон с аргоном; 2 — обогреваемый бункер с микрокремнеземом; 3 — лабораторная мешалка; 4 — полая стальная стержень с импеллером; 5 — закаленное стекло толщиной 10 мм; 6 — алюминиевый расплав; 7 — тигель из борсилицированного графита; 8 — индукционная плавильная печь ИПП-5С; 9 — терморегулятор

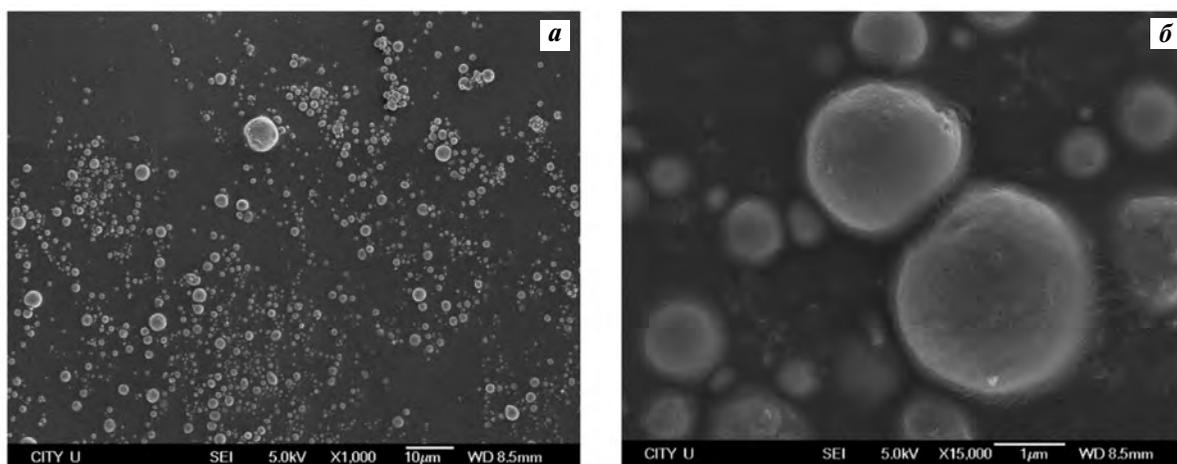


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц микрокремнезема при разных увеличениях

борсилицированного графита, погружался алюминий массой 1000 г. Плавка проводилась в индукционной плавильной печи ИПП-5С (ЗАО «Техпромимпорт», г. Москва). Металл нагревался до температуры 900 °С, расплавлялся, после чего в него совместно с потоком инертного газа вводился аморфный микрокремнезем, предварительно подвергнутый термической обработке в обогреваемом бункере при  $t = 200\div 300$  °С.

В связи с низкой смачиваемостью частиц микрокремнезема введение его в алюминиевый расплав осуществлялось с избытком по сравнению со стехиометрическим соотношением. Так, для получения доэвтектического сплава в расплав вводилось 200 г  $\text{SiO}_2$  (против необходимых, согласно стехиометрии, 137 г (6 % Si) и 161 г (7 % Si)).

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения частиц микрокремнезема, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JIB-4500 Multibeam («JEOL», Япония), оснащенного энергодисперсионным детектором X-Max («Oxford Instruments», Великобритания). Видно, что частицы  $\text{SiO}_2$  имеют сферическую форму, а их размер изменяется в широком диапазоне (от 100 нм до 5 мкм). Более мелкие частицы, обладающие более высокой поверхностной энергией, прилипают к поверхности более крупных (рис. 2, б).

Для предотвращения образования агломератов [18] и, как следствие, улучшения смачиваемости частиц микрокремнезема перед введением в алюминиевый расплав они подвергались ультразвуковой обработке в ацетоне, затем промывались дистиллированной водой и загружались в обогреваемый бункер, в котором проводились их сушка

и последующая термическая обработка при температуре 200—300 °С. Для улучшения смачиваемости наряду с предварительной термической обработкой микрокремнезема и механическим перемешиванием расплава осуществлялось его легирование магнием. Для этого использовался чушковой магний МГ-90 (ГОСТ 804-93). Выбор магния в процессе получения силуминов обусловлен тем, что расплаве он может выступать в роли поверхностно-активной добавки, позволяющей удалять кислород с поверхности дисперсных частиц, уменьшать поверхностное натяжение алюминиевого расплава, а также снижать энергию межфазного взаимодействия между твердой и жидкой фазами [18—20].

Для удаления продуктов реакции восстановления кремния алюминием (главным образом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также его очистки от неметаллических включений, газов и оксидных пленок плавка проводилась под слоем покровно-рафинирующего флюса ФПР-23 (ТУ 0752-003-29405798-2006).

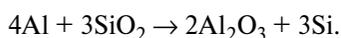
Перемешивание частиц  $\text{SiO}_2$  в расплаве осуществлялось с помощью лабораторной мешалки ИКА Eurostar 200 Control P4 (Германия) со скоростью вращения до 530 об/мин. Использование интенсивного замешивания аморфного микрокремнезема в алюминиевый расплав обусловлено необходимостью обеспечения эффективного взаимодействия в системе  $\text{Al}_ж-\text{SiO}_2$  за счет недопущения всплытия частиц  $\text{SiO}_2$ , введенных под «зеркало» расплавленного металла потоком аргона.

Содержания кремния и других элементов в образцах алюминия до и после экспериментов определялись с помощью оптического эмиссион-

ного спектрометра с искровым источником возбуждения спектра Spectrolab («SPECTRO Analytical Instruments», Германия). Для изучения фазового состава примесей, входящих в состав исследуемых образцов, использовался рентгеноструктурный анализ с применением рентгеновского дифрактометра XRD-7000 («Shimadzu», Япония). Исследование проводилось в диапазоне  $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ . Анализ микроструктуры образцов сплава (в режиме вторичных и обратноотраженных электронов) осуществлялся на сканирующем электронном микроскопе JIB-4500 Multibeam, оснащенный энергодисперсионным детектором X-Max. Также для изучения микроструктуры полученных силуминов проводились их металлографические исследования с помощью инвертируемого оптического микроскопа Olympus GX-51 (Япония).

## Результаты и их обсуждение

Исследование возможности получения силуминов путем введения частиц  $\text{SiO}_2$  в алюминиевый расплав невозможно без предварительного термодинамического анализа. В связи с этим была определена термодинамическая вероятность протекания процесса восстановления алюминием кремния из аморфного кремнезема в интервале температур 298—1600 К (25—1327 °С):



Значения энергии Гиббса в исследуемом температурном диапазоне рассчитывались с шагом 100 К. Расчеты проводились с учетом полиморфных превращений кремнезема (кварц — тридимит — кристобалит) на основании литературных данных [21—24].

Установлено, что во всем исследуемом температурном диапазоне энергия Гиббса имеет отрицательные значения (рис. 3). С ростом температуры зависимость  $\Delta G(T)$  смещается в область менее отрицательных значений. Это свидетельствует, во-первых, о возможности восстановления аморфного кремнезема при величине  $T$ , превышающей температуру плавления алюминия, а во-вторых, о снижении термодинамической вероятности протекания данного процесса при последующем повышении температуры. Также установлено, что полиморфные превращения кремнезема, имеющие место при  $T = 1168$  и  $1543$  К (895 и 1270 °С), не оказывают влияния на зависимость  $\Delta G(T)$ .

Для определения влияния примесей, содержа-

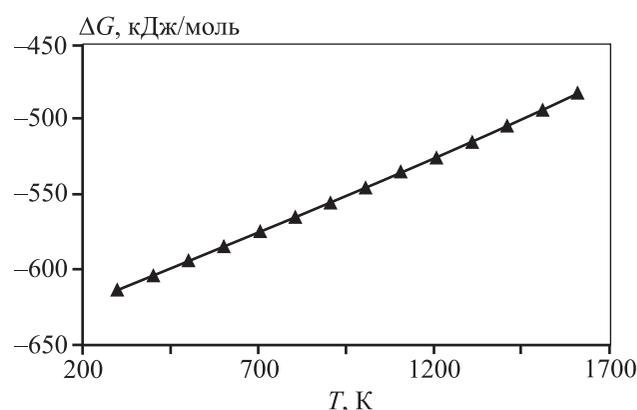


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса реакции взаимодействия оксида кремния с алюминием в зависимости от температуры

щихся в техническом алюминии и пыли кремниевого производства, на процесс восстановления кремния из его оксида в качестве основного метода исследования использовался анализ физико-химических величин, характеризующих термодинамическую устойчивость образующихся соединений в широком диапазоне температур.

Наибольший интерес с точки зрения влияния на процесс межфазного взаимодействия в системе вызывают  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{MgO}$ . Расчеты проводились в широком интервале температур. В качестве начальной была выбрана стандартная температура 298 К, а конечной — максимальная температура плавления рассматриваемого химического соединения (~2000–3000 К, или 1798—2798 °С). Выбор соединений  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и  $\text{SiC}$  обусловлен тем, что в пыли кремниевого производства в исходном состоянии может содержаться до 25 мас.% углерода, а после флотации — до 3 мас.% [25—30]. Изучение реакций образования соединений магния ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{MgO}$ ) обусловлено тем, что в ходе экспериментальных исследований он использовался в качестве поверхностно-активной добавки для повышения смачиваемости в системе  $\text{Al}_x\text{—SiO}_2$ .

Проведенные расчеты позволили установить, что энергия Гиббса всех соединений в исследуемых температурных диапазонах имеет отрицательные значения (рис. 4). Это свидетельствует о том, что при получении силуминов с использованием в качестве источника кремния аморфного микрокремнезема в интервале температур 690—900 °С необходимым условием является проведение дополнительного рафинирования алюминиевого расплава с использованием флюсов. Устойчивость химического соединения  $\text{MgO}$  свидетельствует о

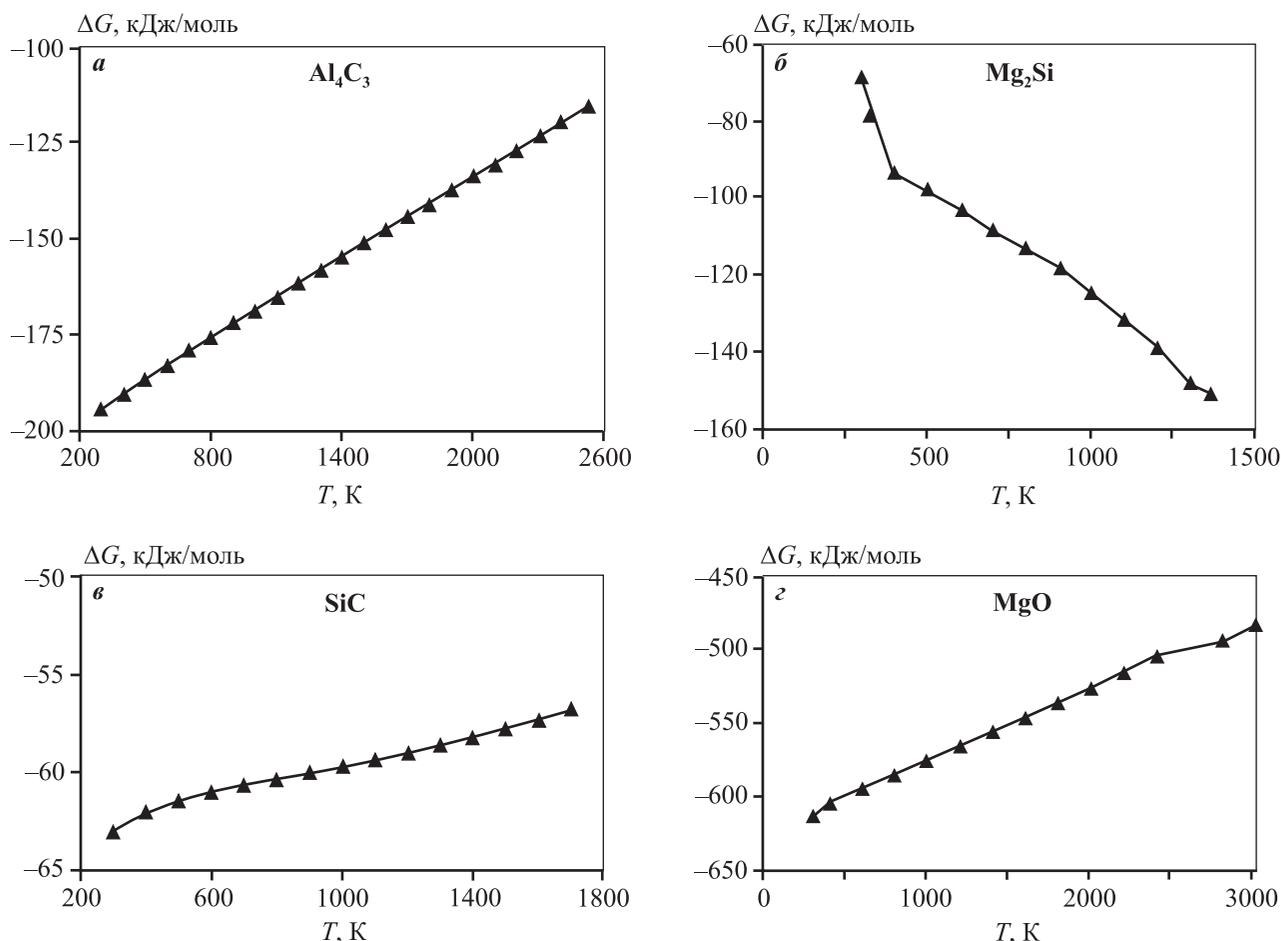


Рис. 4. Изменение энергии Гиббса исследуемых химических соединений

возможности использования магнезия в качестве поверхностно-активной добавки, позволяющей удалять кислород с поверхности дисперсных частиц и наряду с алюминием восстанавливать кремний из его оксида.

На наш взгляд, восстановление кремния алюминием в интервале температур 690–900 °С имеет место за счет одновременного протекания в поверхностном слое системы  $Al_x-SiO_2$  следующих двух процессов.

1. Отделение атомов  $SiO_2$  от поверхности микросфер и их переход в расплав алюминия с последующим растворением. В работе [31] рассматриваются механизм и кинетика растворения кварцевого песка в алюминиевом расплаве. В случае с микрокремнеземом данный процесс может существенно ускориться за счет его аморфного состояния и размеров частиц.

2. Протекание основной химической реакции восстановления кремния алюминием ( $3SiO_2 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$ ), а также побочных (взаимодей-

ствие алюминия и микрокремнезема с примесями и легирующими добавками).

Необходимо отметить, что растворение тугоплавких материалов в легкоплавких имеет широкое распространение в практике металлургического производства. Наиболее близким примером является растворение твердого кристаллического кремния ( $t_{пл} = 1414$  °С) в алюминии в ходе промышленного производства силуминов (температура расплава не превышает 750 °С).

Полученные в ходе экспериментальных исследований образцы сплавов изучались с помощью оптико-эмиссионной спектроскопии, сканирующей электронной спектроскопии, оптической микроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты оптико-эмиссионной спектроскопии демонстрируют, что в полученном сплаве по сравнению с исходным техническим алюминием содержание кремния увеличилось с 0,110 до 6,358 мас.%, а железа — с 0,112 до 0,338 мас.% (см.

## Содержание примесей (мас.%) в исходном техническом алюминии и полученном сплаве

Материал	Si	Fe	Mg	Mn	Zn	Cu	Ga	Ti	V
Исходный алюминий	0,110	0,112	0,020	0,023	0,031	0,015	0,001	0,001	0,001
Полученный сплав	6,358	0,338	0,020	0,027	0,031	0,015	0,001	0,001	0,001

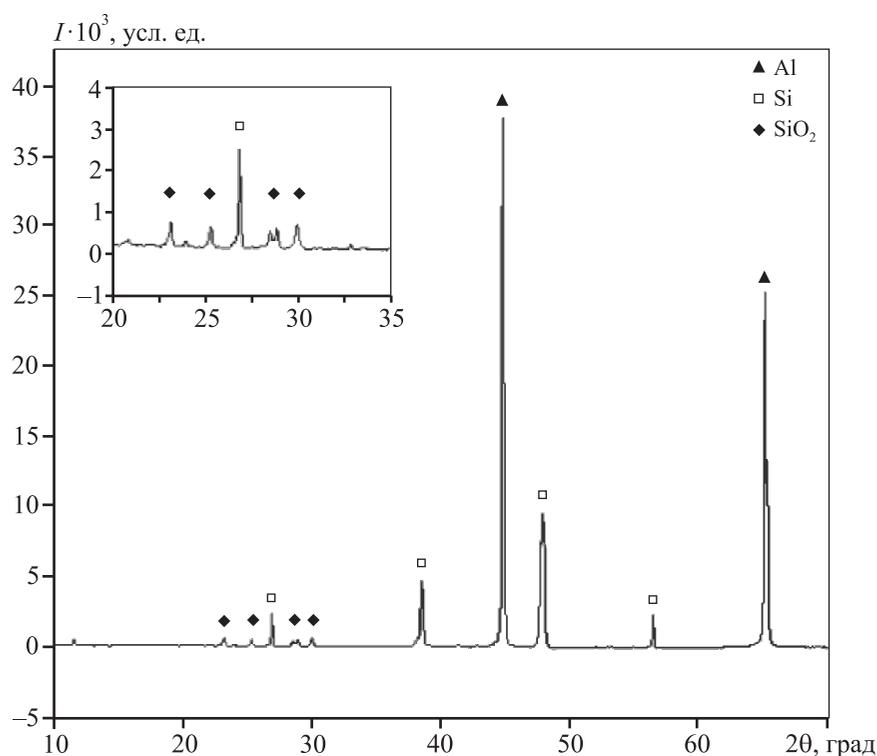


Рис. 5. Дифрактограмма полученного сплава

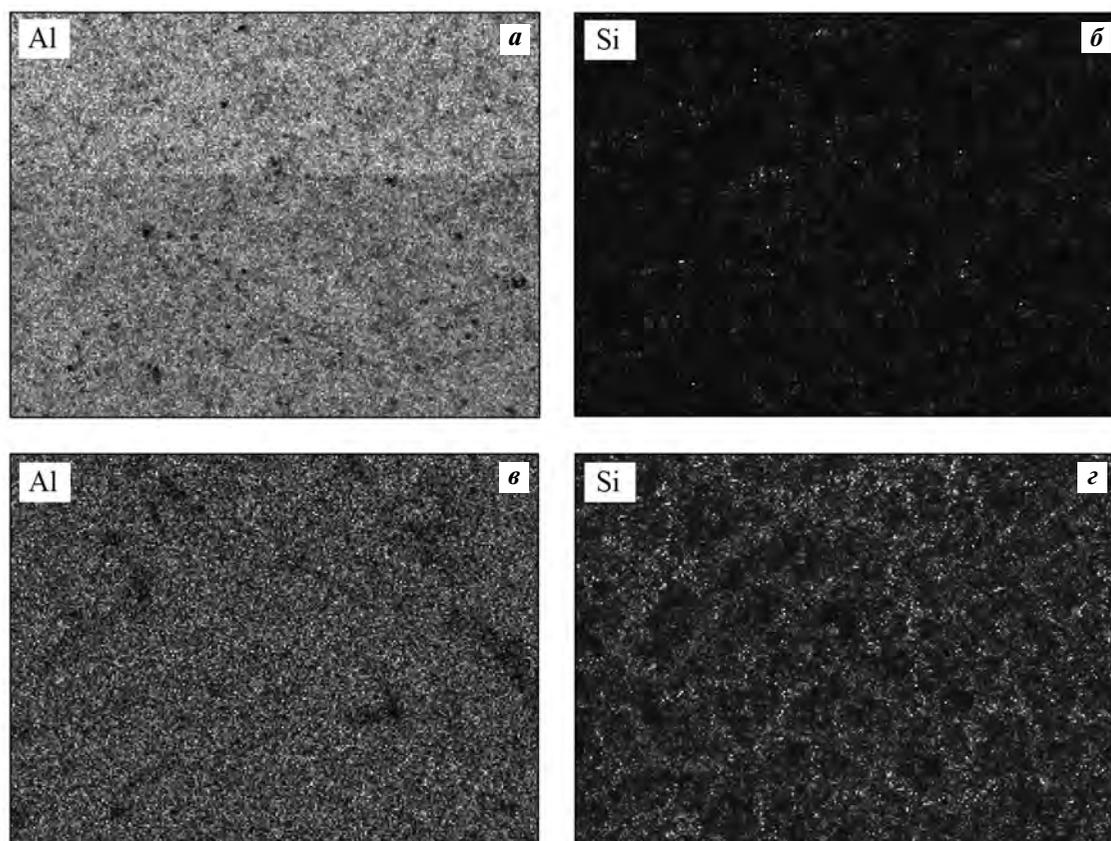
таблицу). Последнее обусловлено использованием лабораторной мешалки со стальным импеллером. Для уменьшения содержания железа в сплаве в качестве материала импеллера может использоваться титан, а перемешивание может осуществляться электромагнитным способом.

На дифрактограмме образца, принадлежащего экспериментальному сплаву, присутствуют пики, соответствующие алюминию, кремнию, а также  $\text{SiO}_2$  (рис. 5). Наиболее высокой интенсивностью обладают пики, отвечающие металлическому алюминию ( $2\theta = 44,7^\circ$  и  $65,2^\circ$ ) и кристаллическому кремнию ( $2\theta = 26,3^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $48,7^\circ$  и  $57,9^\circ$ ). В диапазоне  $2\theta = 20^\circ$ – $30^\circ$  присутствуют пики, принадлежащие диоксиду кремния. Их слабая интенсивность объясняется преобладанием в структуре полученного сплава кремния в кристаллической форме.

Исследования микроструктур образцов исходного алюминия и полученного сплава подтвердили увеличение в последнем содержания кремния. Энергодисперсионный детектор микроскопа в ходе сканирования пучка электронов позволил зафиксировать интенсивность характеристических рентгеновских линий элементов и, как следствие, получить двумерную карту их распределения (рис. 6).

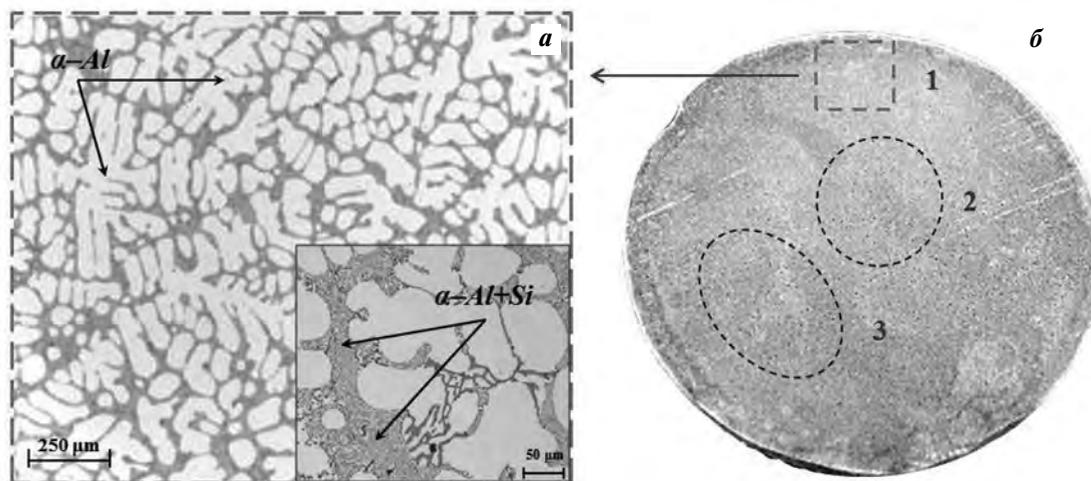
Карта распределения Si в образце полученного сплава отчетливо демонстрирует наличие включений кремния по границам зерен алюминия (рис. 6, а), которые в исходном металле практически отсутствуют (рис. 6, б). Это подтверждает результаты, полученные в ходе спектрального и рентгеноструктурного анализов образцов.

Микроструктура экспериментального сплава соответствует доэвтектическому силумину и со-



**Рис. 6.** Карты распределения алюминия и кремния в образцах исходного алюминия (*а, б*) и полученного сплава (*в, з*)

Атомам Al и Si соответствуют светлые области



**Рис. 7.** Микро- (*а*) и макроструктура (*б*) полученного сплава

1 — область с показательной микроструктурой; 2 и 3 — области с рассеянной пористостью

стоит из дендритов твердого раствора кремния в алюминии ( $\alpha-Al$ ), а также эвтектики  $\alpha-Al + Si$ , расположенной в междендритном пространстве (рис. 7, *а*). Железосодержащих фаз при исследова-

нии не обнаружено. На рис. 7, *б* можно наблюдать поперечный разрез полученного слитка. Необходимо отметить, что его микро- и макроструктура характеризуется наличием небольших участков с

рассеянной пористостью. Ее возникновение, по нашему мнению, может быть связано с наличием в объеме кристаллизовавшегося металла частиц  $\text{SiO}_2$ , не вошедших в состав сплава.

Несмотря на развитие в отливке рассеянной пористости, проведенные эксперименты показали возможность получения доэвтектических силуминов с использованием аморфного кремнезема в качестве источника кремния.

Решающее влияние на интенсивность взаимодействия в системе  $\text{Al}_{\text{ж}}-\text{SiO}_2$  оказывала предварительная термическая обработка аморфного кремнезема, которая позволила удалить с поверхности его частиц газовые пленки и, как следствие, обеспечить уменьшение поверхностного натяжения расплава. Ускорение процесса восстановления кремния из его оксида было обусловлено введением частиц кремнезема в алюминиевый расплав совместно с потоком аргона и их последующим интенсивным перемешиванием.

## Заключение

Проведенные в работе расчеты энергии Гиббса процесса восстановления алюминием кремния из его оксида ( $T = 298\text{--}1600$  К, или  $25\text{--}1327$  °С) позволили установить возможность получения сплавов системы Al—Si с использованием в качестве легирующей добавки аморфных частиц микрокремнезема.

В ходе определения влияния легирующих добавок и примесей на восстановление кремния показана возможность использования магнезия в качестве поверхностно-активной добавки, позволяющей удалять кислород с поверхности дисперсных частиц и восстанавливать кремний из его оксида.

Экспериментальные исследования показали перспективность получения силуминов путем введения в алюминиевый расплав с температурой  $900$  °С аморфного микрокремнезема совместно с потоком аргона. Несмотря на низкую степень смачиваемости частиц  $\text{SiO}_2$ , за счет их предварительной термической обработки была достигнута необходимая степень их усвоения расплавом алюминия.

В связи с этим можно сделать вывод, что предложенный способ получения силуминов с использованием аморфного микрокремнезема в качестве источника кремния является эффективным, поскольку позволяет вовлечь в технологический процесс отходы кремниевого производства и с ми-

нимальными затратами получать доэвтектические силумины.

При создании промышленного образца эта технология может быть внедрена в процесс производства литейных алюминиевых сплавов. Использование в качестве источника кремния пыли кремниевого производства позволит повысить эффективность существующего технологического процесса получения силуминов за счет снижения материальных затрат на приобретение товарного кристаллического кремния. При этом также решаются экологические проблемы.

## Литература/References

1. Steent A.H., Hellawell A. Structure and properties of aluminium-silicon eutectic alloys. *Acta Metall.* 1972. Vol. 20. P. 363—370.
2. Pietrowski S. Characteristic features of silumin alloys crystallization. *Mater. Design.* 1997. Vol. 18 (4-6). P. 373—383.
3. Bo Jiang, Zesheng Ji, Maoliang Hu, Hongyu Xu, Song Xu. A novel modifier on eutectic Si and mechanical properties of Al—Si alloy. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 239. P. 13—16.
4. Zhi-kai Zheng, Yong-jian Ji, Wei-min Mao, Rui Yue, Zhi-yong Liu. Influence of rheo-diecasting processing parameters on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al—30 % Si alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2017. Vol. 27. P. 1264—1272.
5. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. М.: Изд. дом МИСиС, 2009.  
Belov N.A. Phase composition of aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2009 (In Russ.).
6. Беляев А.И., Бочвар О.С., Бунов Н.Н. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов. М.: Metallurgia, 1983.  
Belyaev A.I., Bochvar O.S., Bunov N.N. Aluminum alloys. Metallurgical science of aluminum and its alloys. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
7. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавление и литье алюминиевых сплавов: Справ. изд. 2-е изд. М.: Metallurgia, 1983.  
Altman M.B., Lebedev A.A., Chukhrov M.V. Melting and casting of aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
8. Понов С.И. Metallurgia кремния в трехфазных руднотермических печах. Иркутск: ЗАО «Кремний», 2004.  
Popov S.I. Silicon metallurgy in three-phase the rudno-termicheskikh furnaces. Irkutsk: CJSC «Silicon», 2004 (In Russ.).

9. Cao W., Chen S.-L., Zhang F., Wu K., Yang Y., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation. *Caplhad*. 2009. Vol. 33 (2). P. 323—342.
10. Bakker H. Enthalpies in alloys. Miedema's semi-empirical model. Switzerland, Zurich: Trans Tech. Publ. Ltd., 1998.
11. Кузьмин М.П., Бегунов А.И. Приближенные расчеты термодинамических характеристик интерметаллических соединений на основе алюминия. *Вестник ИРГТУ*. 2013. No. 1 (72). С. 98—102.  
Kuz'min M.P., Begunov A.I. Approximate calculations of thermodynamic characteristics of intermetallic connections on the basis of aluminum. *Vestnik IRGTU*. 2013. No. 1 (72). P. 98—102 (In Russ.).
12. Кондратьев В.В., Карлина А.И., Немаров А.А., Иванов Н.Н. Результаты теоретических и практических исследований флотации наноразмерных кремнийсодержащих структур. *Журн. СФУ. Сер. Техника и технологии*. 2016. Т. 9. No. 5. С. 657—670.  
Kondrat'ev V.V., Karlina A.I., Nemarov A.A., Ivanov N.N. Results of theoretical and practical researches of flotation of nanodimensional siliceous structures. *Zhurnal SFU. Tekhnika i tekhnologii*. 2016. Vol. 9. No 5. P. 657—670 (In Russ.).
13. Рафальский И.В. Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями. *Литье и металлургия*. 2011. No. 3. С. 26—31.  
Rafalsky I.V. Receiving foundry composite materials from aluminum alloys in a heterophase state with disperse fillers. *Lit'e i metallurgiya*. 2011. No. 3. P. 26—31 (In Russ.).
14. Арабей А.В., Рафальский И.В., Немененок Б.М. Синтез сплавов системы Al—Si из алюмоматричных композиций, полученных с использованием отходов алюминия и кварцевого песка. *Металл и литье Украины*. 2013. No. 4 (239). С. 3—7.  
Arabey A.V., Rafalsky I.V., Nemenenok B.M. Synthesis of alloys of the Al—Si system from the alyumomatrichnykh of the compositions received with use of waste of aluminum and quartz sand. *Metall i lit'e Ukrainy*. 2013. No. 4 (239). P. 3—7 (In Russ.).
15. Гаврилин И.В., Кечин В.А., Колтышев В.И. Получение литейных силуминов с использованием пылевидного кремния и металлоотходов. Владимир: Владимир. гос. ун-т, 2003.  
Gavrilin I.V., Kechin V.A., Koltyshev V.I. Receiving foundry alpacex with use of dust-like silicon and metalwaste. Vladimir: VGU, 2003 (In Russ.).
16. Гаврилин И.В., Кечин В.А., Колтышев В.И. Применение кремнийсодержащих материалов для получения сплавов алюминий—кремний. *Теория и технология литейных сплавов*. 1999. No. 1. С. 10—12.  
Gavrilin I.V., Kechin V.A., Koltyshev V.I. Use of siliceous materials for receiving alloys aluminum—silicon. *Teorija i tehnologija litejnyh splavov*. 1999. No. 1. P. 10—12 (In Russ.).
17. Кузьмин М.П., Кондрат'ев В.В., Ларонов Л.М., Кузьмина М.У., Иванчик Н.Н. Possibility of preparing alloys of the Al—Si system using amorphous microsilica. *Metallurgist*. 2017. Vol. 61. P. 86—91.
18. Sree Manu K.M., Sreeraj K., Rajan T.P.D., Shereema R.M., Pai B.C., Arun B. Structure and properties of modified compocast microsilica reinforced aluminum matrix composite. *Mater. Design*. 2015. Vol. 88. P. 294—301.
19. Pai B.C., Geetha Ramani, Pillai R.M., Satyanarayana K.G. Role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composites. *J. Mater. Sci*. 1995. Vol. 30. P. 1903—1911.
20. Gowri Shankar, Jayashree M.C., Kini P.K., Achutha U., Sharma S.S. Effect of silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) reinforced particles on ageing behavior of Al—2024 alloy. *Int. J. Mech. Eng. Technol*. 2014. Vol. 5 (9). P. 15—21
21. Robie A.R., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures Washington: US Government Printing Office, 1995.
22. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982.  
Ailer R. Silicon dioxide chemistry. Moscow: Mir, 1982 (In Russ.).
23. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977.  
Ryabin V.A. Thermodynamic properties of substances: Reference book. Leningrad: Khimiya, 1977 (In Russ.).
24. Рафальский И.В., Арабей А.В. Термодинамический анализ реакций взаимодействия фаз компонентов литейных сплавов, полученных из алюмоматричных композиций на основе системы Al—SiO<sub>2</sub>. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2012. Т. 9. No. 3. С. 375—378.  
Rafalsky I.V., Arabey A.V. The thermodynamic analysis of reactions of interaction of phases of components of the foundry alloys received from alyumo-matrix compositions on the basis of Al—SiO<sub>2</sub> system. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materiallovedenija*. 2012. Vol. 9. No. 3. P. 375—378 (In Russ.).

25. *Бобкова Н.М.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Высш. шк., 2007.  
*Bobkova N.M.* Physical chemistry of refractory nonmetallic and silicate materials. Minsk: Vyshaya shkola, 2007 (In Russ.).
26. *Kondratiev V.V., Govorkov A.S., Kolosov A.D., Gorovoy V.O., Karlina A.I.* The development of a test stand for developing technological operation flotation and separation of MD2. The deposition of nanostructures MD1 produce nanostructures with desired properties. *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2017. Vol. 12. No. 22. P. 12373—12377.
27. *Zenkov E.V., Tsvik L.B.* Increasing the reliability the combined criteria of the static strength of a material of complexly loaded deformable structures. *Mater. Phys. Mech.* 2018. No. 40. P. 124—132.
28. *Kondratiev V.V., Nebogin S.A., Gorovoy V.O., Sysoev I.A., Karlina A.I.* Description of the test stand for developing of technological operation of nano-dispersed dust preliminary coagulation. *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2017. Vol. 12. No. 22. P. 12809—12813.
29. *Zenkov E.V., Tsvik L.B.* Stress-strain state of prismatic samples with hollow chamfers. *Russ. Eng. Res.* 2013. Vol. 33. No. 10. P. 562—565.
30. *Kondrat'ev V.V., Ershov V.A., Shakhrai S.G., Ivanov N.A., Karlina A.I.* Formation and utilization of nanostructures based on carbon during primary aluminum production. *Metallurgist.* 2016. Vol. 60. No. 7-8. P. 877—882.
31. *Рафальский И.В., Немененок Б.М.* Физико-химическое взаимодействие компонентов системы Al/SiO<sub>2</sub> в металлургических процессах синтеза литейных дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов. *Литье и металлургия.* 2017. No. 2 (87). С. 31—39.  
*Rafal'skij I.V., Nemenenok B.M.* Physical and chemical interaction of components of Al/SiO<sub>2</sub> system in metallurgical processes of synthesis of the foundry disperse strengthened aluminum alloys. *Lit'e i metallurgija.* 2017. No. 2 (87). P. 31—39 (In Russ.).