

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



ТЕРЕНТЬЕВ Никита Анатольевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
ЛИТЕЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

05.16.04 – Литейное производство

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

Бабкин Владимир Григорьевич
доктор технических наук,
профессор

Красноярск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Методы упрочнения литейных и деформируемых алюминиевых сплавов.....	10
1.2. Перспективы создания литейных композиционных материалов на основе алюминия	13
1.3. Технологии получения литейных композиционных материалов жидкофазными методами.....	16
1.4. Особенности жидкофазного и твердофазного взаимодействий компонентов в процессе получения ЛКМ.....	22
1.5. Композиционные сплавы, упрочненные частицами синтезированными в расплаве (процесс in-situ)	25
1.6. Выводы по главе.....	31
Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	33
2.1. Исходные материалы	33
2.2. Методика приготовления сплавов и лигатур	33
2.3. Научное оборудование и методы исследований.....	37
Глава 3. ЛИТЫЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ, УПРОЧНЕННЫЕ МИКРОРАЗМЕРНЫМИ ЭНДОГЕННЫМИ ФАЗАМИ	45
3.1. Современные сплавы на основе алюминия электротехнического назначения.....	45
3.2. Теоретические основы разработки литых алюмоматричных композиционных сплавов.....	47
3.3. Исследование дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов электротехнического назначения, упрочненных эндогенными фазами.....	56
3.4. Выводы по главе.....	59

Глава 4. АРМИРУЮЩИЕ ЛИГАТУРЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМИЧЕСКИ НЕУПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ	60
4.1. Лигатуры отечественного и зарубежного производства для модифицирования алюминиевых сплавов	60
4.2. Разработка и исследование армирующих лигатур для производства дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов	64
4.3. Моделирование процессов теплообмена при получении армирующих лигатур для производства дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов	71
4.4. Термический анализ дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов, упрочненных эндогенными фазами	75
4.5. Алюминиевые сплавы с магнием и кремнием для прессования и возможность их упрочнения армирующими лигатурами	85
4.6. Выводы по главе	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	98
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	112
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	113
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Постоянный рост применения алюминиевых сплавов в энергетике, транспорте, строительстве и других отраслях техники требуют разработки новых высокоэффективных технологий, обеспечивающих увеличение их прочности, термостабильности, надежности и долговечности. Оптимальная структура слитков, изготовленных способом непрерывного литья, может быть достигнута введением в металлическую матрицу дисперсных частиц за счет разных технологических приемов. В частности, структура сплавов системы Al-Zr достигается деформационно-термической обработкой, в результате которой из пересыщенного твердого раствора выделяется цирконий в виде дисперсных частиц фазы Al_3Zr . Эта технология успешно применяется в промышленности, однако при получении сплавов с добавкой циркония необходимы повышенные температуры плавки, литья, и также последующий отжиг слитков для выделения частиц глобулярной морфологии.

Альтернативой известного направления повышения прочности и эксплуатационных характеристик низколегированных алюминиевых сплавов является создание особого класса новых гетерофазных материалов, в основе получения которых лежит принцип синтеза упрочняющих фаз непосредственно в расплаве. Однако и эта технология требует совершенствования, поскольку для синтеза дисперсных частиц в расплаве требуется его высокий перегрев, что связано с угаром и окислением металла. В связи с этим, совершенствование технологии получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия является актуальной задачей в процессе изготовления слитков.

Степень разработанности темы. В соответствии с первым направлением упрочнения алюминиевых сплавов достигается их легированием небольшими добавками переходных металлов или РЗМ. Высокоскоростная кристаллизация или специальная деформационно-термическая обработка позволяет реализовать оптимальную структуру. Большой вклад в развитие этого направления внесли

В.И. Добаткин, В.И. Елагин, В.В. Захаров, Н.А. Белов, В.И. Напалков, В.И. Никитин и др.

Разработка эффективных технологий получения алюмоматричных композиционных сплавов является другим важным направлением создания оптимальных структур, обеспечивающих требуемый уровень надежности и долговечности. При реализации этой технологии достигается сочетание высокой прочности с достаточным запасом пластичности. В развитие техники и технологии производства дисперсно-упрочненных сплавов по этому направлению внесли В.П. Сабуров, М.Ф. Жуков, Г.Г. Крушенко, В.А. Полубояров, А.В. Панфилов, Т.А. Чернышова, Э.А. Пастухов и др. Тем не менее, широкого распространения в промышленности это направление не получило из-за сложности ввода наноразмерных частиц упрочняющей фазы в расплав или необходимости его высокого перегрева при синтезе частиц непосредственно в расплаве. Поэтому для производства дисперсно-упрочненных композиционных сплавов на основе алюминия весьма актуальным является разработка и применение промежуточных сплавов (лигатур), содержащих в достаточно большом количестве армирующих частиц заданного размера, практически нерастворимых при температурах плавки и литья. Между тем, в научной и технической литературе сведений по этому вопросу практически нет.

Работа выполнялась в рамках государственной программы Российской Федерации «Развитие науки и технологий» на 2013-2020 годы от 20 декабря 2012г (приложение 1, п. 4).

Цель и задачи исследования. Целью диссертации является разработка комплекса технических решений для получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с применением армирующих лигатур, содержащих микроразмерные частицы упрочняющих фаз, синтезированные в расплаве.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- термодинамическое обоснование исходных компонентов для синтеза в расплаве алюминия упрочняющих фаз заданного состава, и оценка устойчивости образующихся дискретных систем с микроразмерными частицами;
- исследование процессов формирования структуры и свойств дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов в литом и деформированном состояниях;
- разработка технологических режимов получения армирующих лигатур на основе алюминия, содержащих микроразмерные частицы упрочняющих фаз;
- получение литых и деформированных заготовок из дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с применением армирующих лигатур.

Научная новизна полученных результатов:

1. На основе термодинамического анализа и экспериментальных исследований обоснованы выбор исходных компонентов для жидкофазного реакционного синтеза упрочняющих фаз в расплаве алюминия и возможность их равномерного распределения в литой матрице.
2. Впервые за счет одновременного рафинирования технического алюминия бором и его упрочнения частицами $C_2Al_3B_{48}$, образующимися в реакциях in-situ, получен композиционный сплав электротехнического назначения, не требующий, в отличие от известного электротехнического алюминия марки А5Е, термической обработки для достижения заданного комплекса свойств.
3. В лигатурных сплавах системы Al-Ti(Zr)-C, Al-B-C выявлена взаимосвязь фазового состава, формы и величины структурных составляющих с условиями литья этих сплавов. Установленная связь объясняется скоростью охлаждения и интервалом кристаллизации сплавов.
4. Подтверждено, что упрочнение деформируемых сплавов на основе алюминия армирующими лигатурами связано с внесением в расплав микроразмерных частиц ZrC, TiC, $C_2Al_3B_{48}$, выполняющих роль дополнительных центров кристаллизации алюминиевого твердого раствора и одновременно армирующих металлическую матрицу.

Практическая значимость работы:

1. Разработан литой композиционный материал на основе алюминия и способ его получения, защищенный патентом РФ №2516679 опубликованный 20.05.2014г.
2. Разработаны технологические режимы получения армирующих лигатур систем Al-Ti(Zr)-C, Al-B-C для производства дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов.
3. Разработаны рекомендации на получение дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия с применением армирующих лигатур с целью изготовления из них литых и деформируемых полуфабрикатов без термической обработки.
4. Результаты исследования внедрены в учебный процесс ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» и используются для подготовки магистров по направлению 22.04.02 «Металлургия», 22.04.01 «Материаловедения и технологии материалов» и аспирантов по специальности 05.16.04 «Литейное производство».

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационных исследований использованы современные методы и методики исследования физико-механических свойств алюминиевых сплавов на оборудовании в лабораториях ООО «КраМЗ», ООО «ЛПЗ «СЕГАЛ» и ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

Положения выносимые на защиту:

1. Научные обоснования технологии выбора исходных компонентов для синтеза упрочняющих фаз в расплаве на основе алюминия и требования к обеспечению устойчивости дисперсных систем.
2. Результаты экспериментальных исследований, подтверждающие жидкофазный синтез дисперсных высокомодульных упрочняющих фаз (карбидов и боридов переходных металлов) в расплаве матрицы.
3. Технологические решения получения армирующих лигатур для производства дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов.

4. Новые технологии упрочнения алюминиевых деформируемых сплавов.

Степень достоверности полученных результатов. В ходе выполнения диссертационной работы был выполнен достаточный объем экспериментальных исследований, обеспечивающий достоверность результатов. Экспериментальные результаты имеют удовлетворительную сходимость с теоретическими данными, не противоречат исследованиям других авторов. В ходе исследования использовалось современное аналитическое оборудование.

Соответствие диссертации паспорту специальности ВАК 05.16.04 –

Литейное производство.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует формуле специальности, определяемой:

«Теорией и технологией производства литых заготовок и изделий из металлических сплавов и других материалов, включая разработку новых литейных сплавов; изучения процессов, происходящих в расплавах во время их плавки, внепечной обработки, заливки в литейную форму, кристаллизации и последующего охлаждения в форме, а также исследованием физико-химических процессов».

Области исследований соответствующих пунктам:

1. «Исследование физических, физико-химических, теплофизических, технологических и служебных свойств материалов, как объектов и средств реализаций литейных технологий»;

2. «Исследование тепло- и массопереноса, гидродинамических, реологических и других процессов, происходящих в расплавах, отливках и литейных формах»;

4. «Исследование литейных технологий для их обоснования и оптимизации»;

14. «Исследование процессов формирования свойств литейных сплавов и формовочных смесей».

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Российских и международных конференциях, съездах, конгрессах и выставках. IX, XII Съезд литейщиков России 2009, 2015гг.; IV, V Международный конгресс и выставка «Цветные металлы» Красноярск 2012, 2013гг.; VI Международный конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы» Красноярск 2014г.; Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы Свободный» 2015, 2016гг.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 9 печатных работах, в том числе в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ и в 1 патенте на изобретение.

Личный вклад соискателя заключается в общей постановке задач, в проведении экспериментальных работ, анализе и интерпретации полученных данных, оформлении статей. Приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при его активном участии.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка, содержащего 127 источников, и 3 приложения. Основной материал изложен на 119 страницах, включая 18 таблиц и 32 рисунка.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Методы упрочнения литейных и деформируемых алюминиевых сплавов

Значительный прогресс в упрочнении сплавов на основе Al, Cu и др. цветных металлов достигнут в последние десятилетия за счет их легирования переходными и редкоземельными металлами, которые имеют небольшую растворимость в жидком металле и выделяются при охлаждении и кристаллизации в виде дисперсных частиц интерметаллидов, упрочняя матрицу композиционного сплава. Главным достоинством этих частиц является более высокая твердость, чем интерметаллидных фаз, которые образуются при применении традиционных легирующих компонентов.

Например, микротвердость основных упрочняющих фаз в промышленных алюминиевых сплавах (Al_2Cu ; Mg_2Si ; MgZn_2) составляет 400-600; 530 и 430 кгс/мм² соответственно, а интерметаллидных фаз, образующихся в сплавах с переходными металлами (Al_3Ti ; Al_3Zr) соответственно 600-700; 420-740 кгс/мм² (таблица 1.1).

Закономерности упрочнения алюминиевых сплавов при их легировании переходными металлами зависят как от скорости охлаждения при кристаллизации, так и от температурно-временного режима последующего нагрева (старения) и особенностей кристаллического строения выделяющихся из твердого раствора алюминидов переходных металлов, которые определяют дисперсность выделений. Показано [1], что в сплавах с невысоким содержанием переходных металлов (десятки доли процента) для получения пересыщенных твердых растворов достаточны скорости охлаждения, которые присущи непрерывному литью сплавов в промышленных условиях.

Таблица 1.1 – Максимальная растворимость некоторых легирующих металлов в твердом алюминии и микротвердость интерметаллидных фаз [1]

Система	Максимальная растворимость в твердом состоянии, мас.%	Интерметаллидная фаза	Микротвердость HV, кгс/мм ²
Системы с традиционными легирующими компонентами			
Al-Cu-Mg	5,67 Cu	$\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$	400-600
Al-Mg-Si	14,9 Mg	$\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$	560
Al-Zn-Mg-Cu	1,65 Si	Mg_2Si	530
	82,8 Zn	$\text{W}(\text{AlMg}_5\text{Si}_4\text{Cu}_4)$	580
		MgZn_2	430
		$\text{T}(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$	420
Al-Mn	1,82 Mn	Al_6Mn	540-560
Al-Ti	0,26 Ti	Al_3Ti	600-700
Al-Zr	0,28 Zr	Al_3Zr	420-740
Al-Fe	0,05 Fe	Al_3Fe	800-1100

Для получения аномально пересыщенных твердых растворов с высоким содержанием этих же компонентов необходимо обеспечить скорость охлаждения при кристаллизации 10^3 °C/с и выше. Установлено также, что чем больше структурное соответствие между кристаллическими решетками выделяющихся фаз и алюминиевой матрицы, тем дисперснее выделения алюминидов при прочих равных условиях (температура нагрева, выдержка). Например, выделения алюминидов циркония (Al_3Zr), имеющего как и алюминий гранцентрированную кубическую решетку, гораздо более дисперсные, чем выделения Al_6Mn (орторомбическая решетка). Еще более дисперсны выделения вторичных фаз Al_3Sc , $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ с кубической гранцентрированной решеткой и параметром очень близким к параметру решетки алюминия (таблица 1.2). Различная дисперсность алюминидных фаз определяет и различие во влиянии основных переходных металлов на температуру рекристаллизации сплавов (таблица 1.3).

Видно, что цирконий и особенно скандий очень сильно повышают температуру рекристаллизации прессованных полуфабрикатов.

Таблица 1.2 – Вторичные выделения алюминидов в слитках после нагревов, соответствующих температурам гомогенизации сплавов [1]

Система	Типичные содержание ПМ, % мас.	Температура нагрева, °С	Выделяющаяся фаза	Величина выделений, нм
Al-Mn	0,2-1,5	480-500	Al ₆ Mn	100-1000
Al-Zr	0,08-0,25	450-480	Al ₃ Zr	10-100
Al-Sc	0,15-0,40	360-460	Al ₃ Sc	1-10

Таблица 1.3 – Влияние переходных металлов на температуру рекристаллизации прессованной полосы сплава Al-4,2%Zn-1,9%Mg [1]

Содержание переходных металлов, % мас.	Температура рекристаллизации, °С	
	начала	конец
0,6 Mn	425	525
0,25 Cr	475	550
0,25 Zr	505	570
0,4 Sc	550	585

Таким образом, исследование и разработка технологии сплавов с ПМ и РЗМ остаётся одним из перспективных направлений в области повышения прочности и жаропрочности конструкционных алюминиевых сплавов. Однако технология приготовления сплавов с ПМ и РЗМ связана с определенными трудностями:

- при высоких содержаниях ПМ и РЗМ температура приготовления сплава для достижения гомогенного жидкого состояния повышается до 1000-1200 °С, что обуславливает интенсивное окисление расплава и необходимость применения защитной атмосферы в печи;

- в процессе кристаллизации сплавов происходит укрупнение интерметаллидных фаз, которые приобретают иглообразную форму или выделяются в виде узких пластин и крестов;

- для обеспечения мелкозернистой структуры необходимо гранулирование расплава и их компактирование в заготовки для последующей обработки давлением.

В связи с этим, в последние годы возрос интерес к дискретно-армированным металломатричным композиционным материалам, поскольку характеристики их физико-механических свойств значительно выше, чем у традиционных сплавов [2]. Для получения металломатричных композиционных материалов с наноразмерными компонентами в основном применяют технологически сложные и дорогостоящие методы порошковой металлургии [3]. Более технологичными являются литейные технологии, позволяющие получать изделия различной конфигурации и массы.

1.2. Перспективы создания литейных композиционных материалов на основе алюминия

Композиционные материалы (КМ) представляют собой металлические и неметаллические матрицы (основы) с заданным распределением в них упрочняющих элементов (волокон, дисперсных частиц и др.), при этом эффективно используются индивидуальные свойства составляющих композиции. По характеру структуры КМ подразделяются 1) на волокнистые, упрочненные волокнами и нитевидными кристаллами, 2) дисперсно-упрочненные, как правило полученные путем механическим замешиванием в металлическую матрицу дисперсных частиц - упрочнителей, 3) слоистые, созданные путем прессования или прокатки разнородных материалов. К композиционным материалам также относятся 4) эвтектические сплавы после направленной кристаллизации эвтектических структур. Свойства

композиционного материала зависят от свойств образующих его фаз, размеров и форм включений, технологии сочетания матрицы и включений. Комбинируя объемное содержание компонентов, можно в зависимости от назначения получать материалы (сплавы) с повышенными значениями прочности, а также создавать композиции с необходимыми магнитными, диэлектрическими, радиопоглощающими и другими специальными свойствами. Создание конкурентоспособных изделий в различных отраслях машиностроения связано с разработкой и освоением технологий изготовления деталей из новых конструкционных материалов, обладающих более высокими технико-экономическими показателями. В первую очередь, это прочностные характеристики, удельная прочность и стоимость используемых в производстве материалов. Решение этой проблемы возможно путем использования взаимосвязанных научно обоснованных направлений - металлургического, технологического и конструкторского [4, 5].

Металлургический путь решения связан с обоснованным выбором химического состава материала. Компоненты композиционного материала (КМ), а таковыми являются все конструкционные материалы, должны быть более доступными и дешевыми. С этих позиций необходимо вспомнить, что состав поверхности земной коры содержит приблизительно до 50 % SiO_2 , 30 % Al_2O_3 , 10% Fe и менее доступные элементы Cu, Cr, Ni, Ti, W, Mo и т.д. (рисунок 1.1). Приведенный ряд содержания элементов не претендует на высокую точность, но в нем отражена существующая ситуация в геологической и горнодобывающей индустрии.

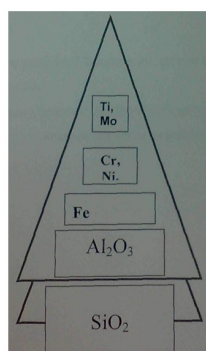


Рисунок 1.1 – Содержание полезных ископаемых в земной коре

Себестоимость Al постепенно снижается по мере совершенствования технологии его получения. Подобный процесс предстоит в недалеком будущем и для получения Si.

Прогресс в любой отрасли машиностроения, в особенности транспортного, определяется наличием требуемых по служебным свойствам конструкционных металлических материалов, создание которых является основной задачей современного литейного производства и материаловедения. Поэтому во всем мире идет активный поиск новых технологических процессов получения материалов с необходимыми свойствами. Одним из таких процессов является метод порошковой металлургии, однако высокие производственные издержки (специальное оборудование) и связанные с этим высокие цены на продукцию стали причиной крайне ограниченного использования этой технологии в промышленности.

Конструирование и производство перспективного ЛКМ возможно только в комплексном понимании металлургических и технологических задач. Необходимо иметь методы расчета будущих физико-механических свойств ЛКМ, основанные на свойствах компонентов, составляющих композицию (их соотношение, размер, форма и межцентровое расстояние между частицами упрочняющей фазы).

В настоящее время некоторые авторы рассматривают КМ трех основных направлений упрочнения: дисперсионно-упрочненные (дисперсионно-твердеющие), упрочненные частицами и армированные волокном [6]. Некоторые авторы отмечают, что дисперсная фаза усиливает сжатие матрицы, деформируется в пластичных композициях, обеспечивает упрочнение в хрупких композициях. Такое утверждение справедливо только для случая, когда отсутствуют сильные химические связи между компонентами, и тогда дисперсные частицы не могут служить упрочняющей фазой, а выполняют роль наполнителя.

В дальнейшем исследования необходимо направить на определение условий, обеспечивающих высокую прочность сцепления (адгезию) взаимодействующих компонентов композиции.

1.3. Технологии получения литейных композиционных материалов жидкофазными методами

По состоянию матрицы в процессе формирования композиционного материала (КМ) с металлической матрицей (МКМ) технологии их изготовления могут быть разделены на три группы: твердофазную, порошковую и жидкофазную [7]. Методы твердофазной технологии, включающие операции выкладки пакета из чередующихся слоев волокон и матричного сплава и горячего компактирования пакета прессованием, прокаткой и т.п., используют наполнители в виде моноволокон большого диаметра (борных, стальных и т.д.). Методы порошковой металлургии обычно используют для изготовления КМ с наполнителями из порошковых частиц, нитевидных кристаллов или коротких волокон.

Методы жидкофазной технологии являются универсальными и позволяют использовать наполнители любого типа. Жидкофазные методы делятся на две группы: самопроизвольной и принудительной пропитки. В первом случае движущей силой течения расплава в капиллярно-пористом каркасе является физико-химическое взаимодействие компонентов (смачивание, растекание вследствие химической реакции и т.д.), во втором - внешнее воздействие на расплав или частицы наполнителя (давление сжатого газа, механическое усилие, центробежные силы, высокоскоростное замешивание частиц наполнителя в матричный расплав и т.п.). Разработаны вихревой и инжекционный методы введения наполнителя в расплав, а также компрессионное литье, вакуумная и компрессионная пропитка, центробежное литье.

Практика показывает, что качество литейных композиций и возможность их получения зависят от ряда параметров: смачиваемости дисперсной фазы расплавом, природы дисперсных частиц и предварительной их подготовки, температуры дисперсионной среды, режимов перемешивания металлического расплава при вводе частиц и др. [8]. Наночастицы легко «слипаются», их окисление начинается при сравнительно низких температурах, и они плохо смачиваются жидким металлом [9-11]. В связи с этим применяются различные методы предварительной подготовки порошков наноразмерной керамики, такие как перегрев выше температуры расплава [12, 13], прессование композиционных модифицирующих прутков [14, 15] и высокоэнергетическая обработка с частицами металла с последующим вводом в расплав. Хорошая смачиваемость дисперсной фазы достигается за счет ввода поверхностно-активных металлических добавок и предварительной подготовки дисперсной фазы. Изучено влияние добавок магния, олова, сурьмы, цинка, кадмия, кремния, меди на усвоение частиц карбида титана TiC (1...5 мкм) жидким алюминием марки А7. Порошок TiC вводили в расплав путем механического замешивания со скоростью вращения импеллера 400 с^{-1} при температуре расплава $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Количество вводимого TiC составляло 3 % от массы жидкого Al. Установлено, что Zn, Si, Cu, Mg улучшают усвоение карбида титана расплавом. Определено, что наиболее технологичным способом подготовки дисперсных частиц является прокаливание их на воздухе при температуре, соответствующей температуре расплава при вводе. Степень усвоения сильно зависит от температуры и имеет максимум для данного сплава. С увеличением времени перемешивания степень усвоения дисперсных частиц ухудшается по экспоненциальной зависимости, первоначально усвоенные частицы в дальнейшем частично выводятся из расплава. Поэтому в производственных условиях рекомендуется не делать перемешивание непрерывным, а периодически возобновлять его перед отбором порций композита из печи. Сложную проблему введения в расплав алюминия частиц, имеющих нанометрические размеры, удалось решить методом СИНТАЛКО [16]. Материал получают плазменной инъекцией в матричный

расплав частиц металлов, в которые предварительно введены частицы керамики нанометрических размеров. Попадая в матричный расплав, металлические частицы-носители растворяются в матричном расплаве, освобождая дисперсные частицы керамики. Благодаря перемешиванию матричного расплава в процессе синтеза бегущим магнитным полем частицы керамики равномерно распределяются по объему матричного расплава. Это обуславливает высокое качество материала по пористости и оксидным включениям, возможность переплава материала без потери свойств и использования в производстве изделий всех известных технологий литья и последующей обработки.

Дисперсно-упрочненными композиционными материалами (ДУКМ) принадлежат к группе композиционных материалов, которые сделаны, главным образом, методами порошковой металлургии. Микроструктура ДУКМ состоит из поликристаллических матриц, в которых диспергированы частицы (в основном оксиды, карбиды и/или нитриды) [17].

Наиболее широко в качестве соединений, применяемых как упрочняющая фаза в ДУКМ на основе алюминия и его сплавов, используются оксиды. На данный момент существует 3 марки ДУКМ на основе алюминия: САП-1, САП-2 и САП-3. Отличие данных материалов друг от друга состоит в отличии по концентрации оксидов (от 6 % до 9 % Al_2O_3 для САП-1, от 9 % до 13 % Al_2O_3 для САП-2, от 13 % до 17 % Al_2O_3 для САП-3) [18]. Также в их состав входят до 25 % кремния и до 5 % железа. Кроме САП существуют и ДУКМ Al-C. В таких материалах роль упрочняющей фазы выполняет карбид алюминия Al_4C_3 [19]. С увеличением содержания Al_2O_3 в САП в общем случае происходит повышение твердости и прочности и снижение пластичности, коэффициента термического расширения, тепло- и электропроводности. Данные материалы имеют высокую коррозионную стойкость, не подвергаются коррозии под напряжением и межкристаллитной коррозии, а также имеют высокую радиационную стойкость [20-24].

В 1986 г. американская фирма запатентовала металлургический метод получения слитков ЛКМ на основе алюминиевых сплавов, армированных

дискретными частицами SiC в количестве 10, 15 и 20 об. %. Полученный материал, названный Duralcan, поставляется в виде чушковой шихты (чушки массой 14 кг с надрезом) для литейного производства литых заготовок и экструзии [25]. После переплава и затвердевания заданные свойства ЛКМ сохраняются, поскольку характер распределения SiC в металлической матрице практически не изменяется. Замешивание в алюминиевый расплав дискретных частиц SiC с полным смачиванием последних является основной операцией в создании ЛКМ, сохраняющего структуру и свойства при неоднократных переплавах, и представляет собой сложную техническую задачу, решенную в фирменной технологии.

При плазменном легировании алюминиевых сплавов в результате ионного травления адсорбированный кислород удаляется с поверхности частиц и создаются условия для прямого их контакта с матричным расплавом [26, 27]. Плазменный метод получения композитов на алюминиевой основе [28], за счет совмещения операций плазменного легирования, перемешивания расплава МГД-устройством и обработки готового композита ультразвуком, обеспечивает равномерное распределение компонентов в макро- и микрообъемах. По результатам исследований разработан способ получения сплавов и композитов на алюминиевой основе, заключающийся во введении в матричный расплав ионно-очищенных частиц термодинамически устойчивых соединений, в том числе интерметаллидных фаз широкой стехиометрии [29].

Пути интеграции прикладных программ моделирования и проектирования литейных процессов предложен авторами [30], поскольку опробование в реальном производстве выявило трудности их совместного использования. Ставится задача совместимости программ построения геометрии отливок, расчета технологических параметров, моделирования процессов заполнения формы, кристаллизации и образования дефектов, разработки технологической документации, технико-экономического анализа и др.

Новые виды литья, такие как реолитье (РЛ), тиксолитье (ТЛ), новое реолитье (НРЛ), литье КМ, рассматриваются в [31] с точки зрения

формирующихся концепций создания интеллектуальных материалов. Развитие новых научных направлений - синергетики, как теории самоорганизации, и фрактальной геометрии, как теории размерности объектов нестандартной формы, создает методологическую базу для разработки новых подходов к получению материалов с заданными свойствами. В этих подходах требуемый уровень свойств материалов достигается управлением процессом кристаллизации детали при ее формообразовании, которое позволяет использовать процессы, разворачивающиеся в пространстве и времени, для придания требуемой геометрической формы растущим включениям кристаллизующихся фаз.

Армированные металлические КМ относятся к числу наиболее перспективных конструкционных материалов. За счет введения в металлическую матрицу высокопрочных и высокомодульных волокон удается резко повысить прочность, жаропрочность, трещиностойкость, вязкость, жесткость материалов. Сочетание матрицы и волокон, обладающих специальными физическими свойствами, открывает широкие возможности для создания новых уникальных КМ для электротехники, электроники, радиотехники и других отраслей техники.

В настоящее время хорошо развиты теоретические основы механики армированных КМ, существенные успехи достигнуты в материаловедении КМ. Однако имеется еще много проблем. Среди них наиболее остро стоят вопросы выбора оптимальной технологии, обеспечивающей достижение на практике предсказываемых теорией свойств КМ, управления межфазным взаимодействием с целью повышения стабильности структуры и свойств КМ, разработки новых видов армирующих элементов, позволяющих поднять уровень эксплуатационных характеристик композита.

В Японии и России [32, 33] преимущественно используют метод пропитки под давлением, в США наряду с этим методом применяют непрерывную пропитку углеродного жгута с предварительно нанесенным на волокна покрытием из диборида титана толщиной около 500 нм. Пропитанные алюминием жгуты подвергают диффузионной сварке при 800-920 К, давлении 25 МПа в течение 10-30 мин или экструдировать через керамическую фильеру при

температуре, близкой к температуре солидуса алюминиевого сплава, формируя изделие заданной конфигурации [34-36]. Основные проблемы возникают при установлении совместимости углеродных волокон с расплавленными металлами. При этом приходится решать две основные задачи: обеспечивать смачивание волокон расплавом и не допускать химического и диффузионного межфазного взаимодействия, приводящего к деградации волокон.

Богатые алюминием фазы системы Al-B-C были темой из нескольких недавних исследований [37]. Среди них, тройная фаза состава Al_3BC была недавно исследована как многообещающий материал с высокой твердостью, химической устойчивостью и тепловой стабильностью [38]. Al_3BC также играет важную роль в обработке из металлокерамики B_4C/Al , данный материал обладает высокой твердостью и прочностью с небольшими добавками упрочняющей фазы [39-41]. Различные продукты реакции, включая Al_3BC , AlB_2 , $AlB_{12}C_2$, $\beta-AlB_{12}$ ($Al_3B_{48}C_2$), AlB_{10} и фазы Al_4C_3 [42-44].

Среди них фаза Al_3BC обычно наблюдается как граничный основной продукт реакции [42], который присутствует в большинстве соединений B_4C/Al . Известно, что упрочняющие фазы в значительной степени превосходят механические свойства сложных материалов [45-47] и таким образом, в особенности Al_3BC нуждается в большем внимании.

Al_3BC во-первых сообщил Halverson D.C. и др. [39] и затем характеризуется Viala J.C. и др. [48], идентифицируя его гексагональной элементарной ячейкой $a = 3.491(2) \text{ \AA}$ и $c = 11.541(4) \text{ \AA}$. Несмотря на это, мало кто сообщает о его морфологических характеристиках и механических свойствах на практике из-за его реакции с разбавленной HCl и трудностью добычи или синтеза монокристаллическов из Al_3BC [41, 49]. На основе выше сказанного необходимо произвести большое количество исследований на особенности из Al_3BC .

В работе [50], исследована морфология Al_3BC в диапазоне 1073-1573 К и соответствующий механизм роста фаз. И так же представлено применение фазы Al_3BC для упрочнения сплава A356(Al-7%Si-0.35%Mg), который обычно используется в аэрокосмической и автомобильной промышленности [51-54].

Согласно зарубежным источникам [55] фаза AlB_{12} при температуре 1100 °С переходит в углеродсодержащий борид алюминия $Al_3B_{48}C_2$ и жидкий Al.

Технология получения КМ Al-C пропиткой под давлением чаще всего включает следующие операции: укладку углеродных волокон в литейную пресс-форму, ее нагрев и вакуумирование, погружение пресс-формы под зеркало матричного расплава, подачу давления инертного газа на зеркало металла (собственно пропитку), извлечение и охлаждение формы с изделием. Кроме пропитки под давлением, широко используют непрерывную пропитку протягиванием углеродного жгута через расплавленную матрицу с последующей переработкой пропитанных жгутов в изделия.

Серьезным недостатком алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами, является их низкая коррозионная стойкость. Алюминий и углерод образуют пару с высоким электрохимическим потенциалом, что приводит к интенсивной коррозии при проникновении влаги на межфазные границы. Эти границы в углеалюминий обычно имеют микропоры из-за островкового роста карбидных включений.

1.4. Особенности жидкофазного и твердофазного взаимодействий компонентов в процессе получения ЛКМ

Процесс взаимодействия между составляющими композиционного материала при пропитке можно условно разделить на 3 стадии: 1) смачивание и растекание, сопровождающиеся образованием физического контакта между фазами и формированием межатомных связей на границе раздела; 2) диффузионное или химическое взаимодействие между твердой и жидкой фазами, сопровождающееся образованием твердых растворов или соединений; 3) кристаллизация жидкой фазы, фиксирующая структурное состояние КМ, формирующееся в результате межфазного взаимодействия. Следует подчеркнуть,

что четкие границы между стадиями отсутствуют, так как они часто накладываются во времени.

Если процесс пропитки и последующего охлаждения происходит с большой скоростью, позволяющей уменьшить время контакта твердой и жидкой фаз до величины, меньшей периода ретардации диффузионных процессов, то такой режим пропитки обеспечивает получение КМ без переходных слоев на границе раздела фаз. Переход системы в равновесное состояние происходит не мгновенно, а в течение конечного промежутка времени. Это запаздывание атомной системы характеризуется периодом ретардации (запаздывания), а обратный переход в первоначальное состояние - временем релаксации, под которым понимают время, необходимое для ослабления вызванного возмущения до некоторой определенной величины после устранения внешнего воздействия [56]. Величина периода ретардации τ_p определяется уравнением (1) [57]:

$$\tau_p = \tau_0 c \exp [-(Q_T + Q_J)/2RT], \quad (1)$$

где τ_0 - постоянная, имеющая размерность времени; c - постоянная, учитывающая пик межфазной энергии; Q_T, Q_J - энергии активации диффузии элементов твердой и жидкой фаз соответственно; R - универсальная постоянная; T - абсолютная температура.

При пропитке расплавленный металл, смачивая тугоплавкий каркас, оказывает на него адсорбционное воздействие, которое может приводить к самопроизвольному диспергированию материала каркаса, даже если обе фазы взаимно нерастворимы. Например, при пропитке вольфрама жидким оловом, марганцем, серебром, медью (эти металлы не образуют сплавов с вольфрамом) в легкоплавкой составляющей можно обнаружить частицы вольфрама. Морфология этих частиц позволяет заключить, что при пропитке происходит не истинное растворение вольфрама, а его диспергирование на частицы коллоидных размеров в результате снижения свободной поверхностной энергии под действием расплава, который, будучи поверхностно-активным, способствует измельчению

зерен вольфрама [58]. Подобное явление наблюдается также при самопроизвольной пропитке титана магнием и его сплавами.

Время самопроизвольной пропитки пористого каркаса существенно зависит от краевого угла смачивания, вязкости жидкого металла и его плотности, размера пор. Если скорость пропитки невелика, то в реакционноспособной системе возможно зарастание пор в результате образования новой фазы в межпоровом пространстве. Это может приводить к полному перекрытию пор и невозможности поступления новых порций металла в каркас - пропитка будет затруднена или прекратится полностью, как это имеет место, например, при самопроизвольной пропитке карбида бора медью.

В результате межфазного взаимодействия жидкой и твердой фаз каркасная структура псевдосплавов может переходить в матричную. Это связано с тем, что участки контакта между частицами тугоплавкой фазы растворяются быстрее остального объема и после их полного растворения частицы тугоплавкого металла оказываются изолированными и окруженными легкоплавкой фазой. В тех случаях, когда прочность псевдосплава обеспечивается тугоплавким каркасом, такая трансформация структуры недопустима. Во многих случаях удается провести процесс вакуумной пропитки или пропитки под давлением достаточно быстро и не допустить образования нежелательных фаз на границах раздела при заполнении пор. Значительно сложнее добиться быстрого охлаждения расплавленной жидкой фазы, чтобы предупредить прохождение диффузионных и химических процессов, особенно когда речь идет о крупных изделиях.

Одним из методов снижения вредного влияния взаимодействия жидкой и твердой фаз является приближение взаимодействующей системы к термодинамически стабильной путем направленного легирования. Например, при контактной пропитке железа медью наблюдается эрозия поверхности железного каркаса и разъедание границ зерен в результате растворения железа в жидкой меди. Однако, если железный каркас предварительно насытить медью, а медь - железом до пределов растворимости при температурах пропитки (т.е. в качестве

каркаса использовать сплав Fe-8Cu, а в качестве пропитывающей фазы - сплав Cu-4Fe), то эти нежелательные явления отсутствуют.

1.5. Композиционные сплавы, упрочненные частицами синтезированными в расплаве (процесс in-situ)

Более технологичными являются литейные технологии, позволяющие получать изделия различной конфигурации и массы. Известные способы введения дисперсных высококомодульных частиц керамики в расплавы основаны на их инъекции при помощи плазмы, механическом замешивании, а также введении лигатуры, спрессованной из смеси наночастиц и матричного сплава. Их основными недостатками являются сложность, многостадийность и применение в технологическом процессе специального оборудования. Принципиально новым подходом к созданию конструкционных материалов с заданным комплексом свойств является метод жидкофазного синтеза дисперсных высококомодульных наполнителей в объеме матрицы в процессе приготовления композиционного сплава с использованием так называемого принципа in-situ [59]. Для синтеза упрочняющих интерметаллидных фаз в состав алюмоматричных композиционных сплавов вводят например порошки титана и никеля с размером частиц до 315 мкм, которые, взаимодействуя с алюминием, образуют при кристаллизации сплава соединения $TiAl_3$ и Al_3Ni . Средний размер включений, образующихся в расплаве, достигает 18-20 мкм. При модифицировании расплава наночастицами SiC и Al_2O_3 размер частиц интерметаллидов снижается до 6-8 мкм [60]. Авторы предполагают, что уменьшение размеров частиц $TiAl_3$ связано с адсорбцией на их поверхности термодинамически активных наноразмерных частиц SiC и $TiAl_3$, которые препятствуют диффузии алюминия внутрь образовавшихся алюминидов титана и, следовательно, ограничивают их рост. Эндогенные соединения TiC, образующиеся в результате частичного взаимодействия SiC и Ti, выполняют, как

указывается в цитируемой работе, аналогичную функцию, свойственную эндогенным наночастицам SiC и Al₂O₃.

Современные технологии формирования интерметаллидов упрочняющих фаз методом *in-situ*, основаны на механоактивации армирующих нано- и микрочастиц керамических материалов с порошками Ti, Ni, Cu, последующем брикетировании порошковой композиции и вводом брикетов в расплав. В процессе химического взаимодействия механо-активированной смеси с компонентами расплава образуются не только метастабильные интерметаллидные фазы, но и новые химические продукты: карбиды, оксиды, бориды и нитриды. Расплавление частиц в литой матрице зависит от их природы, и условий изготовления композиционных отливок. Плохо смачиваемые матричным расплавом керамические частицы оттесняются фронтом растущей твердой фазы в междендритные пространства, а хорошо смачиваемые интерметаллидные фазы или металлоподобные соединения, например частицы TiC, образовавшиеся в реакции *in-situ*, являются центрами кристаллизации или врастают в твердую фазу [61].

Помимо обеспечения смачивания упрочняющих частиц матричным сплавом, необходимо учитывать кристаллическую структуру образовавшихся новых частиц, их размер и термодинамическую устойчивость в расплаве и при кристаллизации сплава.

Так же установлено, что экзогенная фаза SiC оказывает влияние на характер протекания реакций взаимодействия при синтезе композиций [62, 63] и, в первую очередь, это связано с образованием нежелательного карбида алюминия. Отмечается, что для получения качественных литейных композиционных сплавов необходимо ограничивать это взаимодействие, что может быть достигнуто оптимизацией технологических режимов их получения и использованием в качестве матричных сплавов силуминов с содержанием кремния не менее 8 %.

Анализ влияния легирующих элементов на характер межфазного взаимодействия при получении АКС показывает, что компоненты матричного

расплава (Mg, Ni, Cu) не оказывают существенного влияния на протекание реакций при формировании продуктов взаимодействия в исследуемых системах.

Однако присутствие магния в матричном расплаве, снижая поверхностное натяжение, будет способствовать смачиванию и усвоению частиц армирующих фаз.

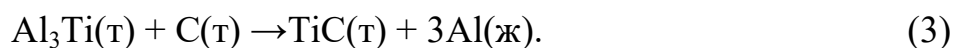
Результаты исследований отечественных и зарубежных ученых по упрочнению алюминиевых сплавов дисперсными высококомодульными частицами, образованными в реакциях *in-situ*, позволяют утверждать о возможности получения литых композиционных материалов с заданным комплексом свойств. Вместе с тем, имеющихся данных недостаточно для управления процессом синтеза необходимых упрочняющих фаз, совместимых с матричным сплавом. Образовавшиеся в результате межфазных реакций новые химические продукты (карбиды, оксиды, интерметаллидные фазы, бориды и др.) во многих случаях являются некогерентными с матрицей. При потере когерентности упрочняющий эффект ослабляется. В ряде работ отмечается недостаточная термодинамическая устойчивость дисперсных систем. Для грубодисперсных систем возможна гравитационная ликвация. Устойчивость систем, образованных труднорастворимыми нано- и микрогабаритными частицами, зависит от их способности к коагуляции.

В частности, в работе [64] приводится описание процесса получения литейного композиционного сплава Al-TiC с использованием реакции между расплавленным алюминием и предварительно подготовленной смесью порошков Ti и C, где особенно подчеркивается, что температура реакции оказывает значительное влияние на конечную микроструктуру продукта. Так, при 800 °C преимущественно формируется фаза Al₃Ti по реакции (2):



При 900 °C отмечено небольшое количество очень мелких частиц TiC при одновременном присутствии частиц фазы Al₃Ti блочной формы, хотя по

сравнению с предыдущим случаем количество частиц Al_3Ti значительно меньше. И лишь при температуре реакции $1050\text{ }^\circ\text{C}$ фаза Al_3Ti полностью отсутствует и формируется только карбид титана по реакции (3):



Аналогичная технология использовалась для получения композита Al-TiC в работе [65]. Порошки Al, Ti и C мололи в течение 10 ч, прессовали в брикеты, которые вводили в расплав алюминия при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что фазовый состав композита зависит от молярного соотношения порошков Ti и C. Так, при Ti:C=1:1 помимо Al и TiC выявлена фаза Al_3Ti , при Ti:C=1:2 – Al, TiC, Al_4C_3 и C. Показано, что Al_3Ti и Al_4C_3 снижают свойства композитов. Только при соотношении Ti:C=1:1,3 синтезируются исключительно фазы Al и TiC. Следует отметить, что в этой работе не указано количество вводимого в смесь порошка Al, который, несомненно, оказывает влияние на конечный фазовый состав.

Также одним из способов получения композита Al-TiC путем синтеза карбида титана непосредственно в расплаве, является ввод углеродсодержащего газа, обычно смеси аргона и CH_4 , в расплав Al-Ti [66, 67]. Процесс проводится при $1200\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$ от 20 мин до 2 ч в зависимости от состава матрицы, количества расплава и требуемой объемной доли TiC. Полученный материал обладает высокими свойствами, однако возникает ряд практических трудностей, связанных со сложным оборудованием и управлением объемной долей частиц карбида титана в сплаве.

В работе зарубежных исследователей [68] приведена тройная диаграмма состояния системы Al-Ti-C представленная на рисунке 1.2. Система была интенсивно исследована от 727 до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [69]. Были выявлены тройные фазы: Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC . Для простоты полагается, что TiC_y стехиометрически TiC и представлен так же в тройной фазе диаграммы.

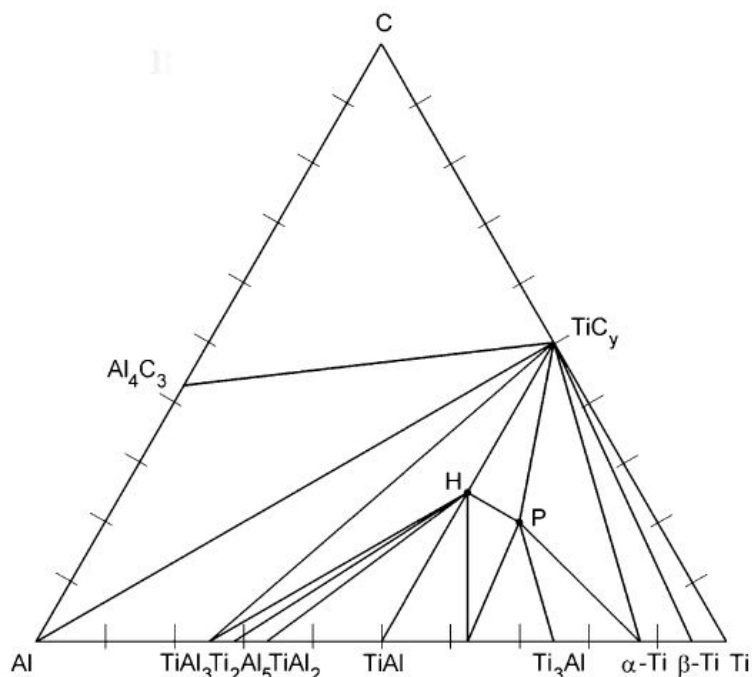


Рисунок 1.2 – Тройная диаграмма состояния Al-Ti-C

В основе метода сложных флюсов лежат два основных принципа: первый – с частицами сухого флюса Na_3AlF_6 смешивают дисперсные упрочняющие частицы TiB_2 в соотношении 3:1 и вводят в алюминиевый расплав при температуре 750-800 °С. В результате, взаимодействующий с расплавом флюс способствует усвоению экзогенной керамики [70]; второй – фторсодержащие соли KBF_4 , K_2ZrF_6 и K_2TiF_6 смешиваются в пропорции 7:12:8 и вводятся в алюминий технической частоты при температуре 800-860 °С. По истечении 10-15 минут в расплаве формируются эндогенные упрочняющие соединения TiB_2 и ZrB_2 [71].

Авторами установлено, что одними из важнейших требований при выборе компонентов системы флюсов следует считать наличие экзотермической реакции с жидким металлом и возможность образования на поверхности расплава затвердевшей корочки продуктов реакции, которая бы препятствовала переходу тугоплавкой фазы обратно во флюс.

В приведенных работах исследуются, главным образом, технологии получения керамической фазы в расплаве алюминия и параметры структуры не анализируются. Из новейших зарубежных разработок в данной области следует отметить работы [72-74].

В работе [73] авторы особо подчеркивают, ссылаясь на предыдущие исследования, что введение порошка алюминия в исходную шихту приводит к образованию тепловой энергии в результате проходящей первоначально реакции между алюминием и титаном, что далее инициирует начало реакции между титаном и углеродом. В статье подробно описывается механизм образования частиц карбида титана, частицы титана «обволакиваются» расплавом алюминия с образованием в пограничных зонах фазы Al_3Ti формирование в расплаве насыщенных зон Ti-C-Al: 1-ый этап зарождения частиц TiC в расплаве расплавление частиц Al_3Ti при температуре 1340 °C, 2-ой этап образования частиц TiC на месте бывшей фазы Al_3Ti , где присутствует повышенная концентрация титана. Отмечается, что уменьшение размера частиц исходных порошков титана и алюминия повышает равномерность прохождения реакции. Размер конечной целевой фазы составляет около 2 мкм. При этом авторы подчеркивают, что в структуре наблюдается некоторое остаточное количество фазы алюминида титана, что негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках сплава.

Модифицирующая способность частиц карбидов титана и кремния может существенно возрасти с уменьшением их размеров до наноразмерного уровня. Такие технологии отнесены к технологиям наномодифицирования [75]. Принципиальным отличием модифицирования от армирования алюминиевых сплавов нанодисперсными частицами карбидов титана и кремния заключается в объемной (или массовой) доли вводимых частиц. В технологиях модифицирования в зависимости от размеров зародышеобразующих фаз вносимое количество традиционных модификаторов (лигатур) с металлической матрицей может изменяться в широких пределах (от 1,0 до 0,01%). Наиболее целесообразным является процесс модифицирования, когда зародышеобразующие фазы вносятся в модифицируемый расплав в составе богатых лигатур. Лигатуры с нанодисперсными карбидами Ti и Si, по сути, можно отнести к АМКС и, следовательно, их можно получать известными жидкофазными методами. По аналогии с термином «алюмоматричные

композиционные сплавы» такие лигатуры можно классифицировать, как «алюмоматричные композиционные лигатуры» (АМКЛ) [76].

1.6. Выводы по главе

1. Несмотря на значительный прогресс упрочнения сплавов на основе алюминия переходными и редкоземельными металлами возможность данного направления в значительной степени исчерпаны. Кроме того, технология приготовления сплавов с переходными металлами связана с определенными трудностями: необходимость высокого перегрева расплава; возможность выделения упрочняющей интерметаллидной фазы игольчатой морфологии. Поэтому в последнее десятилетие возрос интерес к дисперсно-упрочненным алюмоматричным композиционным материалам.

2. Наибольшее число работ посвящено алюмоматричным композиционным материалам, изготовленным методом порошковой металлургии или с применением литейных технологий, основанных на механическом замешивании в расплав дисперсных частиц или на принудительной пропитке пакета волокон, предварительно установленных в литейную форму. Однако материалы, изготовленные методом порошковой металлургии ограничены по массе и размерам, а существующие литейные технологии требуют специальной подготовки исходных компонентов и дополнительного оборудования для перемешивания расплава и принудительной пропитки каркаса волокон.

3. Остаются нерешенные вопросы выбора оптимальных технологий получения композиционных материалов, позволяющие управлять межфазным взаимодействием на границе упрочняющая фаза – матрица, а также получать стабильную структуру и свойства композиционного материала.

4. Принципиально новым подходом к созданию конструкционных композиционных материалов с заданным комплексом свойств является метод жидкофазного синтеза дисперсных высокомолекулярных наполнителей

непосредственно в расплаве матрицы (метод *in-situ*). Применяемые технологии в большинстве случаев позволяют получать упрочняющие фазы весьма крупных размеров (до 315 мкм) за счет коагуляции более мелких частиц. Кроме того, в приведенных работах не удается достичь равномерного распределения армирующих частиц в матрице.

5. Анализ литературных источников показал, что метод жидкофазного синтеза упрочняющих фаз непосредственно в расплаве матрицы весьма перспективен, однако он требует дальнейшего совершенствования и развития. Необходимо продолжить исследования в области совместимости составляющих композиционного материала и механизма формирования связи на межфазной границе, предотвратить или уменьшить коагуляцию частиц в расплаве, а также исследовать температурно-временные параметры синтеза армирующих лигатур, обеспечивающих создание новых технологий получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с высокими показателями физико-механических и эксплуатационных свойств.

По результатам анализа состояния вопроса по рассматриваемой проблеме сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Исходные материалы

В качестве основных материалов применялся алюминий технической частоты А5, А6 и А7 по ГОСТ 11069-2001 представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав первичного алюминия по ГОСТ 11069-2001

Марка алюминия	Al, не менее	Примеси, не более						
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Прочие примеси (каждый в отдельности)	Сумма
А5	99,5	0,30	0,25	0,02	0,06	0,02	0,03	0,50
А6	99,6	0,25	0,18	0,01	0,05	0,02	0,03	0,40
А7	99,7	0,16	0,15	0,01	0,04	0,01	0,02	0,30

Для легирования и модифицирование применялись:

- чистые элементы (губчатый титан ТГ-90);
- лигатуры (Al-10Ti, Al-10Zr, Al-5B);
- соли (KBF_4 , K_2ZrF_6 , K_2TiF_6);
- порошки карбидов (TiC, B_4C , ZrC).

2.2. Методика приготовления сплавов и лигатур

Для приготовления сплава, упрочненного керамическим частицами, и лигатур с упрочняющими частицами была использована индукционная печь с графитовым тиглем (рисунок 2.1 и 2.2). Для перемешивания сплавов применялся графитовый стержень. Температура измерялась при помощи термопары –

вольфрам-рениевая. Перед началом эксперимента отрабатывались термовременные параметры плавки с целью установления достаточной скорости плавления и поддержания температуры расплава в заданном диапазоне.

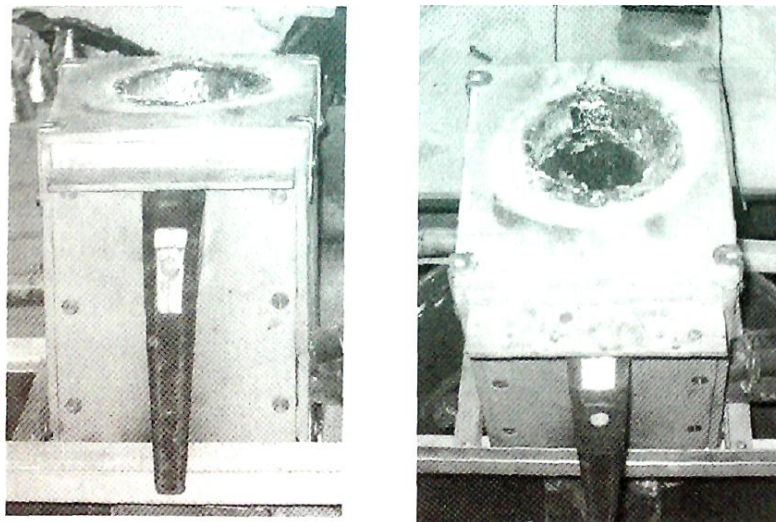


Рисунок 2.1 – Индукционная печь

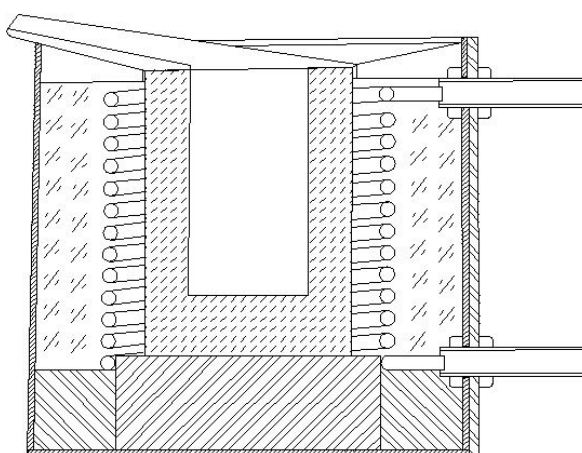


Рисунок 2.2 – Схематичное изображение в разрезе индукционной печи

Технические характеристики индукционной печи:

- рабочий объем тигля (1 литр) - 1000 см^2 ;
- время нагрева пустого тигля до температуры 1300°C – 40 мин;
- рабочая частота $44 \pm 4 \text{ кГц}$;
- мощность – 5 кВт;
- охлаждение индуктора жидкостное, принудительное с температурой на входе не более 35°C , расход порядка 10л/мин при входном давлении 0,5...1,5 атм;
- напряжение питания 380/220 В, 50 Гц.

- уровень напряженности электромагнитного поля на рассеянии 0,5 м от индуктора и соединительных кабелей не превышает;
- по электрической составляющей 20 В/м;
- по магнитной составляющей 2 А/м.
- коэффициент полезного действия (КПД) не менее 0,8.

2.2.1 Упрочнение технического алюминия

В качестве матрицы применялся технический алюминий по ГОСТ 11069-2001. Его загружали в разогретую до 500 °С печь, расплавляли и нагревали под слоем криолита (Na_3AlF_6) до температуры 950-1000 °С. Затем вводили легирующий элемент (Ti, B, Zr), После полного растворения легирующего компонента и перемешивания расплава графитовой мешалкой осуществляли порционный ввод с помощью колокольчика алмазграфитового наноразмерного порошка НП-АГ, завернутого в алюминиевую фольгу в количестве необходимом для получения заданной концентрации армирующих дискретных керамических частиц. Снова тщательно перемешивали и давали выдержку для протекания синтеза (процесса in-situ). После выдержки снижали температуру расплава до 750 °С и разливали в металлические формы. Из полученных образцов изготавливали пробы для химического анализа, физико-механических испытаний и металлографических исследований.

2.2.2 Приготовление лигатур

Для получения армирующих лигатур предварительно готовили двойные лигатуры Al-10Ti, Al-5B, Al-10Zr путем восстановления легирующего металла алюминием из солей фтортитаната, фторбората и фторцирконата калия соответственно. Приготовление армирующей лигатуры осуществлялось в

следующей последовательности. Технический алюминий плавил в индукционной тигельной печи и при температуре 1000-1100 °С в расплав вводили двойную лигатуру из расчета синтеза в расплаве заданного количества армирующих частиц. После полного растворения легирующего компонента и перемешивания расплава графитовой мешалкой осуществляли порционный ввод с помощью колокольчика алмазграфитового наноразмерного порошка НП-АГ, завернутого в алюминиевую фольгу. Расплав при периодическом перемешивании выдерживали в печи для протекания реакции синтеза армирующих керамических частиц TiC , ZrC , $C_2Al_3B_{48}$ [77,78] и после снятия шлака с поверхности расплава отливали пробы для химического анализа и металлографических исследований. С целью оценки скорости охлаждения на структуру армирующей лигатуры заливку осуществляли в стальную и медную воохлаждаемую форму, а также в воду при получения гранулированной лигатуры.

2.2.3 Упрочнение электротехнического алюминия и деформируемых сплавов

Для получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов применяли армирующие лигатуры в виде прутков. Сплавы плавил в индукционной тигельной печи. В качестве шихты для сплавов электротехнического назначения применили технический алюминий марки А6, а для деформируемого сплава системы Al-Mg-Si – возврат производства пресованных профилей из сплава АД31. После расплавления шихты расплав перегревали до 740-760 °С, вводили армирующую лигатуру системы Al-Zr(Ti)-С или Al-B-С в соответствии с заданным составом. Расплав выдерживали в течении 10 мин при температуре 750 °С, перемешивали и разливали в металлические формы.

2.3. Научное оборудование и методы исследований

2.3.1. Синхронный термический анализатор STA 449C Jupiter и синхронный термический анализ

Синхронный термический анализ (СТА) – метод, сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа при одном измерении.

Применение метода СТА обширно, он широко используется для измерения температур и энтальпий переходов, определения температур стеклования, исследования измерения массы, реакций разложения, анализа состава вещества и его термической стабильности, исследования процессов плавления и кристаллизации, коррозии и окисления, кинетики реакций, построение фазовых диаграмм, а также определения чистоты вещества представлен на рисунке 2.3.

В рамках данной работы были определены интервалы кристаллизации и энтальпия.



Рисунок 2.3 – STA 449C Jupiter

Он позволяет работать в широком интервале температур от 25 до 1650 °С. В вакууме до 1400 °С. Скорость нагревания и охлаждения составляет 1-50 °С/мин. На STA 449C могут быть измерены образцы до 5000мг (вместе с тиглем).

К исследованиям допускаются твердые и жидкие вещества, неядовитые и не агрессивные материалу тигля.

Для измерений использовать два тигля, в одном из которых был помещен исследуемый образец, другой тигель использовался как эталон. Материал тигля определяется максимальной температурой нагрева образца и исследуемым веществом, которое не должно реагировать с тиглем. Экспериментальные исследования проводили в корундовых тиглях.

Для высокой точности измерений обеспечивали максимально возможную область контакта между исследуемым образцом и дном тигля и как можно более равномерное распределение исследуемого материала по тиглю.

2.3.2. Дифрактометр BRUKER D8 ADVANCE и рентгенофазовый метод анализа

На дифрактометре выявляли новые фазы, образовавшиеся во время синтеза.

Сущность метода заключается в том, что рентгеновские лучи, когерентно рассеянные кристаллической решеткой, могут интерферировать между собой, создавая дифракционную картину. Условием дифракции является уравнение (4)

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (4)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол, под которым наблюдается дифракция, n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения.

Образец устанавливается в специальном держателе гониометра. С включением аппарата образец и счетчик начинают поворачиваться с заданными скоростями в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси гониометра, угол падения лучей на плоскость образца постепенно возрастает. При

этом счетчик измеряет интенсивность дифрагированных лучей последовательно под разными все увеличивающимися углами.

При повороте образца часть «отражающих» плоскостей кристаллитов, слагающих исследуемое вещество, проходит через положение, при котором выполняется условие Вульфа-Брэгга [79]. Анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE, который изображен на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Дифрактометр BRUKER D8 ADVANCE

Спектр записывался в диапазоне углов от 20 до 100° с шагом 0,007°.

2.3.3. Микроскоп Axio Observer и оптическая микроскопия

Микроструктуру литых композиционных материалов на основе алюминия изучали с помощью оптического микроскопа Axio Observer.

На рисунке 2.5 представлен микроскоп Axio Observer с ручным типом штатива.



Рисунок 2.5 – Микроскоп Axio Observer с ручным типом штатива

Микроскопы Axio Observer позволяют проводить исследования методами светового поля, фазового контраста, дифференциального интерференционного контраста (DIC), контраста VAREL, контраста PlasDIC в проходящем свете и флуоресценции.

2.3.4. Исследование поверхностных свойств расплава

Исследование смачиваемости карбидов расплавленным алюминием проводилось методом покоящейся капли на универсальной вакуумной установке «Капля» (ОАО НИИ «Изотерм», Россия), которая предназначена для измерения поверхностного натяжения расплавов методом лежащей капли; изучения кинетики растекания жидких металлов по огнеупорным материалам; изучения кинетики растворения материалов в расплавах методом вращающегося диска; изучения кинетики проникновения расплавов в пористые образцы по изменению их электрического сопротивления (рисунок 2.6, таблицы 2.2, 2.3).



Рисунок 2.6 – Внешний вид установки «КАПЛЯ» [80, 81]

Таблица 2.2 – Условия эксплуатации установки «КАПЛЯ» [80, 81]

Параметры	Значения
Температура окружающего воздуха, °С	От +10 до +35
Относительная влажность воздуха, %	До 80
Питающая электросеть:	
частота, Гц	50
напряжение, В	220/380
Мощность установленная, кВт·А	25

Таблица 2.3 – Технические характеристики установки «КАПЛЯ» [80, 81]

Параметры	Значения
Максимальные размеры тигля, мм:	
диаметр	50
высота	50
Способ нагрева	Резистивный
Материал нагревателя	Графит
Предельная температура, °С	1650
Высота изотермической зоны, мм	150
Погрешность поддержания температуры, °С	±5
Среда в камере печи – предельный вакуум (в чистой сухой камере), мм рт.ст.	$5 \cdot 10^5$
Скорость перемещения верхнего штока, мм/мин:	
рабочая	От 2 до 10150
маршевая	От 0 до 205
Частота вращения верхнего штока, об/мин	От 1 до 200

Продолжение таблицы 2.3

Параметры	Значения
Длина перемещения нижнего штока, мм	От 0 до 160
Скорость перемещения нижнего штока, мм/мин	150
Расход охлаждающей воды, м ³ /ч, не более	0,7
Расход газа (аргон или азот) давлением 0,3 МПа, м ³ /цикл	0,4
Питающая электросеть:	
напряжение, В	380/220
частота, Гц	50
нагреватель	Однофазный
Размеры установки, мм, не более:	
длина	1200
ширина	1500
высота	2300
Масса установки, кг, не более	725

Вода проточная температурой от +15 до +20 °С подается под давлением от 0,3 до 0,4 МПа (от 3 до 4 кгс/см²). Степень очистки воды по механическим примесям должна соответствовать требованиям ГОСТ 3351–74.

Основными узлами установки являются: рама, камера, верхний привод, нижний привод, тепловой узел, вакуумная система, коллектор напорный, коллектор сливной, система управления и электропитания.

2.3.5. Исследование механических свойств

Механические свойства литых композиционных материалов на основе алюминия изучали с помощью модернизированной универсальной испытательной машины Inspekt 20кН фирмы Hegewald&Peschke (Германия).

На рисунке 2.7 представлена модернизированная универсальная испытательная машина Inspekt 20кН, а так же технические характеристики в таблице 2.4.



Рисунок 2.7 – Внешний вид модернизированной универсальной испытательной машины Inspekt 20кН

Таблица 2.4 – Технические характеристики модернизированной универсальной испытательной машины Inspekt 20кН

Параметр	Значение параметра
Механическая конструкция	<ul style="list-style-type: none"> - 2 шарнирно-винтовые пары, привод с АС- серводвигателем; - Ширина рабочей зоны: 420 мм; - Рабочий ход: 1100 мм; - По дополнительному заказу: переоснащение в напольную модель, требуемые принадлежности: стол для машины
Стандартные функции	<ul style="list-style-type: none"> - Режим управления: автономный или ПК-контроль; - Программируемый контроль нагрузки, перемещения или удлинения; - Защита от перегрузки, автоматическая калибровка; - Программа диагностики; - Детектор обрыва образцов, функция возврата; - Точное позиционирование траверсы; - Настройка параметров с помощью пульта управления

Продолжение таблицы 2.4

Параметр	Значение параметра
Номинальная нагрузка (растяжение / сжатие)	20 кН
Скорость испытания: - 300 W - 900 W	- 0,01-600 мм / мин - 0,01-2000 мм / мин
Скорость возврата: - 300 W - 900 W	- 600 мм/ мин - 2000 мм / мин
Диапазон измерения силы	В диапазоне от 1-100% от номинала силоизмерительного датчика Кл.1 соответствует EN 10002-2, ASTM E4, DIN EN ISO 7500
Разрешение измерения силы	+/-180.000 разрядов, при постоянном интегрирование -20 миллисекунд
Измерение перемещения	Нарастающий квадратный входной сигнал с контролем датчика, сохранение позиций траверсы
Разрешение измерения перемещения	0,01 микрон
Интерфейс	USB 2.0
Интервал обработки данных	50 Гц
Дополнительные каналы	Установка 2 дополнительных приборов с аналоговым (цифровым) входом (выходом), +/- 10 V, плата устройства защиты, предусмотрен разъем для защитного экрана
Параметры питания	115 / 230 VAC, 0,7 kVA, 50 / 60 Гц, 5-40 °С, 20-80 % влажность
Габариты Ш x Д x В	685x550x1420 мм
Масса	165 кг

Глава 3. ЛИТЫЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ, УПРОЧНЕННЫЕ МИКРОРАЗМЕРНЫМИ ЭНДОГЕННЫМИ ФАЗАМИ

3.1. Современные сплавы на основе алюминия электротехнического назначения

Важной задачей современного материаловедения является разработка материалов, обладающих комплексом разнородных эксплуатационных свойств. Материалы электротехнического назначения должны сочетать высокую электропроводность, достаточную прочность, износостойкость, коррозионную стойкость, сохраняющиеся при повышенных температурах. Поскольку температура начала рекристаллизации нелегированного алюминия ниже 250 °С, то электротехнический алюминий типа А5Е, А7Е не отвечает требованиям потребителей по механическим свойствам. Реализуемая на рынках электротехническая катанка из сплава марки АВЕ, легированного небольшими добавками кремния и магния, имеет повышенные прочностные характеристики, но недостаточную электропроводность [82]. Известны также сплавы на основе алюминия систем: Al-Fe-B, Al-РЗМ, Al-переходные металлы, которые опробованы в промышленных и полупромышленных условиях для электротехнического назначения. Переходные металлы, вводимые в сплав и зафиксированные в твердом растворе благоприятно влияют на структуру и дают возможность повысить служебные свойства готовых полуфабрикатов [83]. В процессе последующей обработки слитков происходит распад твердого раствора с образованием вторичных дисперсных интерметаллидов, например $Al_3(Sc,Zr)$, Al_3Zr , которые значительно повышают температуру рекристаллизации, коррозионные свойства и способствуют росту характеристики трещиностойкости [84]. Алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия нашли применение для изготовления проволоки, используемой в проводах высоковольтных ЛЭП [85,

86]. В частности, компанией ЗМ (США) разработан алюминиевый сплав системы Al-Zr для токопроводящих жил кабельных изделий [85]. Эффект упрочнения достигается за счет образования наночастиц (дисперсоидов) Al_3Zr , равномерное распределение которых достигается при оптимальном выборе циркония в сплаве (0,3-0,4%), а также за счет термомеханической обработки в процессе литья, прокатки и волочения. Предел прочности на разрыв алюмоциркониевых жил диаметром <4 мм составляет 162 МПа, при диаметре >4 мм 159 МПа, предельное удлинение более 2%, удельное электросопротивление при $20\text{ }^\circ\text{C} < 28,73 \cdot 10^{-9}$ Ом·м.

В России электротехнический сплав с повышенным содержанием циркония системы Al-Zr-Fe-Si (АЦр1Е), включая полный цикл получения из него проволоки, разработан в НИТУ «МИСиС» под руководством профессора Белова Н.А. [87, 88]. Авторами показано, что даже незначительные изменения в концентрациях циркония, кремния и железа оказывают существенное влияние на состав алюминиевого твердого раствора и объемную долю фаз Al_3Zr , Al_3Fe , Al_8Fe_2Si , Al_5FeSi и Si, а следовательно, и на электросопротивление и прочность проволоки. В сплавах с повышенным содержанием циркония для снижения электросопротивления установлена необходимость применения длительного промежуточного и окончательного отжига [89].

Опытная партия термостойких проводов из проволоки сплава АЦр1Е успешно прошла стендовые испытания в ВНИИЭ на соответствие требованиям ГОСТ 839-80. Сравнение характеристик термостойких сплавов двух типов с добавками циркония (АЦр1Е) и РЗМ (01417) свидетельствует в пользу первого [90]. Теоретически обосновано, что цирконий в количестве уже 0,3 мас.% позволяет получить более благоприятную структуру, чем РЗМ в количестве 15 мас.%. Авторы связывают это с существенно меньшими размерами дисперсоидов Al_3Zr , образующихся при распаде пересыщенного цирконием твердого Al-раствора, по сравнению с частицами Al_4Ce кристаллизационного происхождения.

В работе [91] исследовано влияние параметров литья на структуру сплава Al-Zr с использованием для приготовления сплавов порошковой лигатуры в виде брикетов фирмы Hoesh и сплавленной лигатуры Al-Zr производства фирмы KBM.

Показано, что при использовании порошковой лигатуры температура расплава и заливки для получения пересыщенного твердого раствора Zr в алюминии должна быть 880-900 °С соответственно. При более низких температурах заливки в структуре слитка образуются первичные грубые кристаллы фазы Al_3Zr , что связано с кристаллизацией этой фазы еще до начала литья. При использовании сплавленной лигатуры Al-Zr в микроструктуре всех слитков авторы обнаружили большое количество первичных кристаллов Al_3Zr в виде пластин и многоугольников, образующих скопления. Результаты объяснены принципом наследственности, т.е. наличием в сплавленной лигатуре грубых частиц Al_3Zr , которые не успевают раствориться в процессе приготовления сплава.

Известны немногочисленные работы по исследованию возможности применения литых металломатричных композиционных материалов для изделий электротехнического назначения [92]. В патенте [92] приведено описание металлических композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, армированных керамическими частицами TiB_2 . Материал имеет высокую прочность, хорошую удельную вязкость, малый удельный вес. Литые композиционные материалы с высоким объемным содержанием TiB_2 могут быть использованы в различных отраслях промышленности, в том числе в энергетике для силовых передающих кабелей [92]. Однако композиционный материал с диборидом титана имеет невысокую электропроводность и недостаточную пластичность.

3.2. Теоретические основы разработки литых алюмоматричных композиционных сплавов

В настоящее время во многих областях техники возрос интерес к термостойким материалам на основе алюминиевых сплавов. Наряду с электротехникой их применяют для изготовления термостойких проводов высоковольтных воздушных линий электропередач. В этом случае применяют

алюминиевые сплавы, легированные редкоземельными металлами, цирконием и другими металлами, сочетающими малое электросопротивление и достаточную прочность в условиях температур до 250-300 °С [93, 94]. Однако известные технологии получения низколегированных сплавов систем Al-Zr, Al-Zr-Sc и других являются энергозатратными и труднореализуемыми в промышленности из-за необходимости обеспечения высоких скоростей кристаллизации сплавов для образования пересыщенных твердых растворов и проведения последующего длительного отжига с целью выделения из пересыщенных твердых растворов наноразмерных метастабильных фаз Al_3Zr , Al_3Sc и др. [95].

К перспективному направлению в создании новых термостойких материалов электротехнического назначения относится разработка способов получения литых композиционных сплавов с пластичной матрицей из алюминиевых сплавов, армированных дисперсными высокомодульными эндогенными и экзогенными фазами [96, 97]. Наибольшее число работ по проблеме получения литых композиционных сплавов посвящено материалам с матрицами из алюминиевых сплавов триботехнического назначения [98-100], в частности литым гибридным композиционным материалом [101]. Сочетание в их структуре нано- и микроразмерных фаз обеспечивает высокую несущую способность материала, задиростойкость и стойкость против абразивного изнашивания. Композиционные сплавы для производства электротехнической катанки и других изделий электротехнического назначения наряду с высокой прочностью должны иметь хорошие характеристики пластичности и электропроводности. В применяемых в электротехнике алюминиевых сплавах АВЕ в качестве легирующих добавок используются кремний и магний, которые повышают механические свойства, но существенно снижают электропроводность материала.

Разработка нового типа литых алюмоматричных композиционных сплавов с применением *in-situ* процесса связана с решением следующих задач:

– выбор исходных компонентов для жидкофазного реакционного синтеза упрочняющих фаз внутри матричного расплава;

- термодинамическая оценка возможности образования упрочняющих фаз заданного состава при охлаждении и кристаллизации композиционного сплава;
- оценка устойчивости образующихся дисперсных систем;
- обеспечение возможности целенаправленного изменения свойств композиционных материалов за счет управления процессами структурообразования.

В качестве исходных легирующих компонентов для синтеза заданных микроразмерных эндогенных фаз в реакциях *in-situ* выбрали переходные металлы, мало растворимые в жидком алюминии и практически не растворимые в твердом алюминии, а также добавки химически активных неметаллических бора и алмазоподобного углерода, практически не растворимых и в жидком алюминии (таблица 3.1) [102].

Таблица 3.1 – Растворимость легирующих элементов (ЛЭ) в алюминии

ЛЭ	t, °C	Предел растворимости, мас.%, в металле	
		В жидком металле	В твердом металле
B	660**	0,022	< 0,001
C	665	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$< 0,004 \cdot 10^{-4}$
Ti	665*	0,15	1,0
Zr	660*	0,11	0,28
Cr	660*	0,41	0,77
V	665*	0,25	0,6

* – температура перетектической реакции

** – температура образования эвтектики

Как следует из данных таблицы 3.1, максимальная растворимость переходных металлов (Ti, Zr, Cr, V) в твердом алюминии достигается при температуре перетектической реакции. При снижении температуры растворимость переходных металлов в твердом алюминии уменьшается, что является основным фактором повышения прочности и твердости алюминиевых

сплавов при термической обработке за счет выделения интерметаллидных фаз. Как правило, первичные кристаллы интерметаллидов (Al_3Zr , Al_3Ti и др.) имеют игольчатую морфологию и низкую электропроводность. Углерод и бор, химическое сродство, которых к переходным металлам выше, чем к алюминию, при охлаждении расплава взаимодействуют с выделяющимися из раствора переходными металлами с образованием карбидов или углеродсодержащих боридов, которые относятся к материалам со сравнительно малым удельным электросопротивлением. О возможности синтеза тугоплавких керамических частиц в расплаве алюминия судили по величине термодинамического потенциала реакций их образования. Результаты расчетов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Температурные зависимости энергии Гиббса и константы равновесия реакций образования некоторых упрочняющих фаз

№	Реакция	ΔG_T° , кДж/моль	$\lg K$
1	$\text{Zr}_T + \text{C}_T = \text{ZrC}_T$ (5)	$-196,780 + 0,00921T$	$10273/T - 0,481$
2	$\text{Ti}_T + \text{C}_T = \text{TiC}_T$ (6)	$-184,889 + 0,0125T$	$9652/T - 0,655$
3	$4\text{Al}_{\text{ж}} + 3\text{C}_T = \text{Al}_4\text{C}_{3T}$ (7)	$-265,150 + 0,095T$	$13842/T - 4,960$
4	$3\text{Cr}_T + 2\text{C}_T = \text{Cr}_3\text{C}_{2T}$ (8)	$-79,130 - 0,017T$	$4131/T + 0,922$
5	$4\text{B}_T + \text{C}_T = \text{B}_4\text{C}_T$ (9)	$-41,533 + 0,0055T$	$2168/T - 0,291$
6	$3\text{Al}_{\text{ж}} + \text{Ti} = \text{TiAl}_3T$ (10)	$-37,5 + 0,0106T$ [103]	$1958/T - 0,553$
7	$\text{Al}_{\text{ж}} + 2\text{B} = \text{AlB}_2$ (11)	$-69,119 - 0,0278T$	$3138/T + 1,451$

Значения ΔG_T° использовали для оценки химического сродства реагирующих веществ и прочности продуктов реакции при высоких температурах T , а также для расчета значений констант равновесия $\lg K$ соответствующих реакций (5) – (11). По результатам вычислений термодинамических характеристик при разных температурах построены графики зависимости $\Delta G_T^\circ = f(T)$ и $\lg K = f(T)$ для реакций (5) – (11) синтеза армирующих фаз (рисунок 3.1).

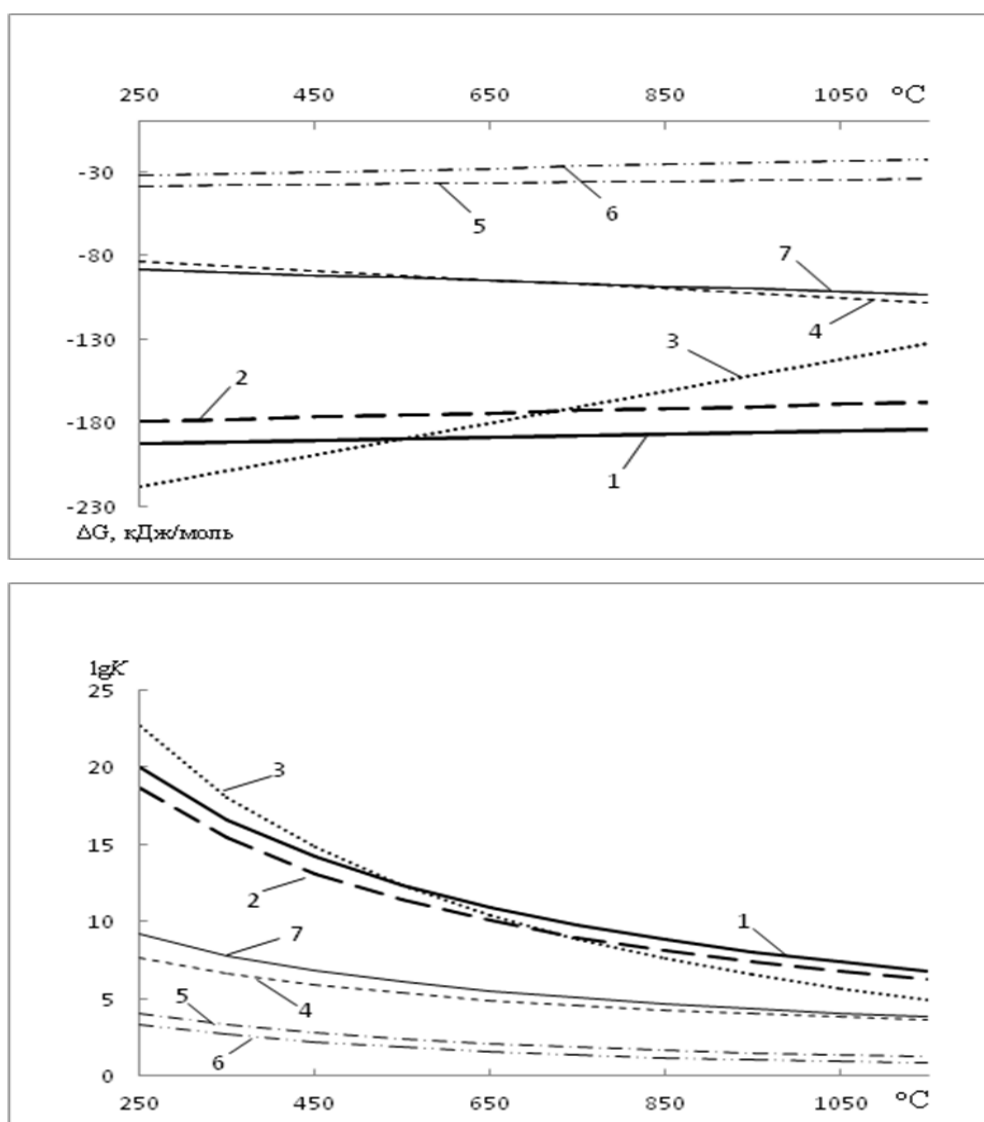


Рисунок 3.1 – Температурные зависимости 1–7 энергии Гибса ΔG_T^\ddagger и константы равновесия $\ln K$ соответственно для реакций (5)–(11) синтеза армирующих частиц (см. таблицу 3.2)

Анализ приведенных зависимостей показывает возможность синтеза тугоплавких упрочняющих фаз в широком интервале температур. В системе Al-C-Zr(Ti) наиболее предпочтительны реакции образования карбидов циркония и титана, при этом выше 750 °C возможность образования карбида алюминия, который является гидрофильным и снижает адгезионную связь наполнителя и матрицы. В системе Al-B, в отсутствие углерода велика потенциальная возможность образования диборида алюминия AlB_2 по реакции (11), а при температуре перетектической реакции (975 °C) – соединения AlB_{12} [104].

Введение в расплав углерода при температуре выше 975 °C вызывает реакцию (12)



с образованием углеродсодержащего борида алюминия ($\text{C}_2\text{Al}_3\text{B}_{48}$), что подтверждается многими исследователями [105, 106]. А так же показано на диаграмме состояния тройной системы Al-B-C [107] приведенной на рисунке 3.2.

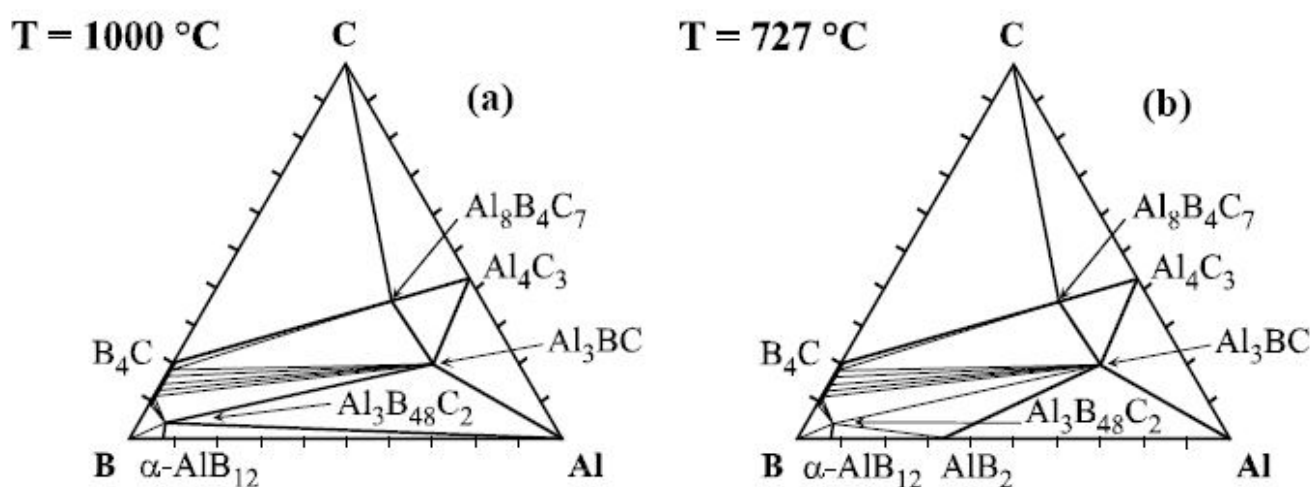


Рисунок 3.2 – Изотермические сечения диаграммы состояния Al-B-C при 1000 °C и при 727 °C

Возможность применения карбидов и боридов для создания новых дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов сопряжена с решением проблем совместимости их с расплавом алюминия. Известно, что неметаллические металлоподобные соединения не смачиваются расплавом алюминия до 850-950 °C [108, 109]. Кроме этого, необходимо изучить и оценить эффективность разработанных алюмоматричных композиционных материалов электротехнического назначения в сравнении с электротехническим алюминием марки А5Е и сплавом алюминий – переходный металл. Это и явилось целью данной главы.

При проведении сравнительных исследований предусматривалось получение электротехнической катанки со следующими техническими

характеристиками: удельное электрическое сопротивление на уровне, приближенном к его значениям для электротехнического алюминия марки А5Е, т.е. не более $0,0295 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$, с величиной временного сопротивления разрыву не менее 120-144 МПа, что соответствует катанке из алюминиевого сплава, легированного 0,15-0,30 мас.% Zr [110, 111].

Методом лежащей капли исследовано смачивание расплавом алюминия некоторых карбидов переходных металлов на универсальной установке «Капля». Для экспериментов использовали алюминий марки А7, в качестве подложки – спрессованные порошки карбидов V_4C (рисунок 3.3), ZrC , TiC . Рабочая среда – вакуум $\sim 1,33 \text{ мПа}$ (10^{-5} мм рт. ст.), температура до $1650 \text{ }^\circ\text{C}$.

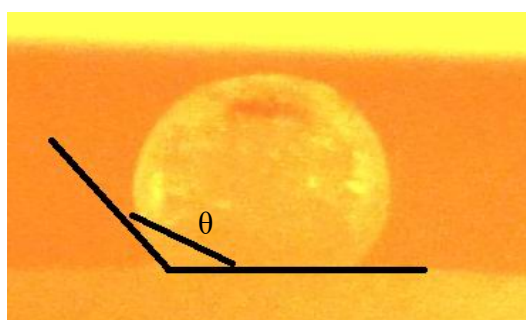
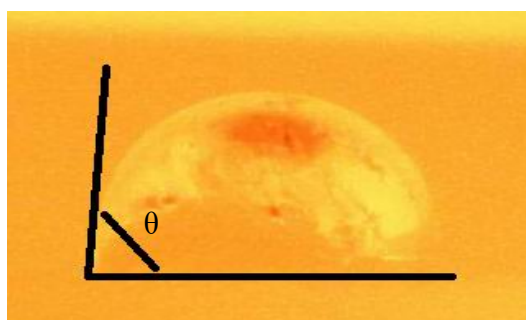
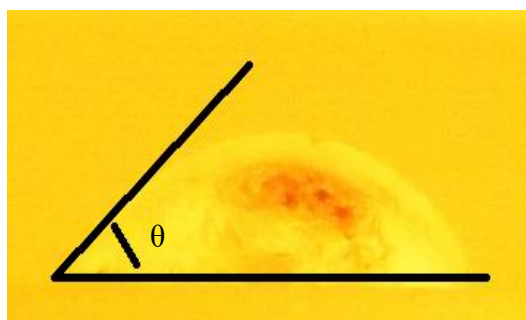
*a**б**в*

Рисунок 3.3 – Капля расплавленного алюминия на подложке из V_4C :

a – $950 \text{ }^\circ\text{C}$; *б* – $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; *в* – $1050 \text{ }^\circ\text{C}$

Технология получения литого дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава включает приготовление сплавов системы алюминий – переходный металл (Ti, Zr) и последующий ввод в расплав реакционной смеси для синтеза упрочняющих фаз. Реакционная смесь состоит из наноразмерного алмазографитного порошка НП-АГ в количестве, необходимом для получения заданной концентрации дискретных частиц, и межфазно-активного стронция в виде лигатуры Al-Sr, способствующего их равномерному распределению в расплаве.

После ввода реакционной смеси в расплав алюминия, предварительно легированного титаном, цирконием или бором, выдерживали для осуществления синтеза упрочняющих фаз, после чего вели разливку в кокиль. Из полученных литых дисперсно-упрочненных композиционных сплавов готовили образцы для исследования микроструктуры и механических свойств. Способ получения литого дисперсно-упрочненного композиционного сплава, упрочненного боридной фазой, подробно описан в работах [112]

На рисунке 3.4 представлены результаты исследования смачивания алюминием карбидов бора, циркония и титана. Расплав алюминия при температуре 900-950 °С не смачивает карбиды титана, циркония и бора, а при температурах выше 1000-1100 °С выявлен порог смачивания: краевой угол смачивания резко уменьшается до нуля, что связано с возгонкой пленки оксида алюминия на поверхности капли, интенсификацией химических реакций на межфазной границе алюминия с компонентами твердой фазы.

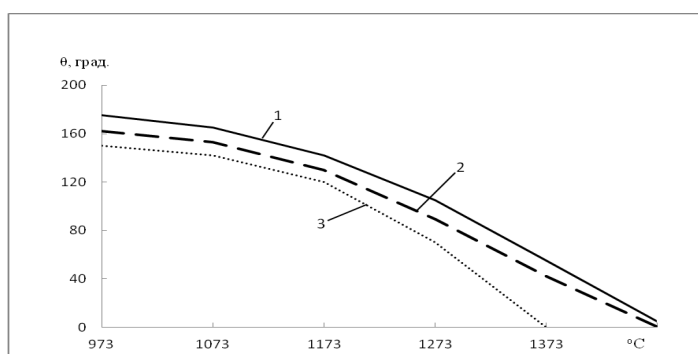


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость краевого угла смачивания алюминием ряда карбидов (1 – В₄С; 2 – ZrC; 3 – TiC)

При получении наполнителя композиционного материала из расплава *in-situ* обеспечивается максимально возможная чистота поверхности контактирующих фаз и соответственно улучшение смачивания расплавом матрицы частиц наполнителя, однако и в этом случае природа контактирующих фаз оказывает существенное влияние на межфазные процессы и адгезию фаз.

Поверхностные явления на межфазных границах оказывают влияние не только на формирование прочности композиционного материала, но и на устойчивость новой фазы, синтезируемой в расплаве. Обычно образовавшиеся частицы новой фазы, имеющие размер 10^{-9} м, представляют собой метастабильную термодинамически неустойчивую фазу, они склонны к укрупнению. При коагуляции в результате столкновения происходит слипание частиц, если в месте контакта двух частиц межфазная поверхностная энергия меньше, чем на поверхности раздела твердая частица/расплав. Поэтому для обеспечения стабильности частиц, образовавшихся в расплаве, необходимо, чтобы межфазная поверхностная энергия в месте контакта двух частиц была больше, чем на поверхности твердая частица/расплав. В этом случае жидкая манжета между частицами не сможет быть удалена, и слипание частиц не произойдет. Это возможно при положительном значении изменения энергии Гиббса (13), т.е. когда

$$\Delta G = 2 (\sigma_{a/\Gamma} - \sigma_{a/M}) > 0, \quad (13)$$

где $\sigma_{a/\Gamma}$, $\sigma_{a/M}$ – межфазные энергии на границе армирующей частицы с газом и металлом соответственно. Изменение энергии Гиббса зависит от значения θ – краевого угла смачивания расплавом поверхности твердой частицы. При $\theta > 90^\circ$ обеспечивается слипание частиц и образование их скоплений, если $\theta < 90^\circ$, то процесс коагуляции термодинамически невозможен.

Из рисунка 3.4 следует, что при температурах ниже 950°C возможно слипание частиц карбидов в расплаве алюминия, а при более высоких температурах – химическое взаимодействие. Поэтому при образовании

армирующих частиц в расплаве алюминия необходимо не только улучшить смачивание частиц карбидов жидкой фазой, но и уменьшить их химическое взаимодействие с расплавом алюминия. Это может быть достигнуто введением в расплав межфазноактивной добавки, например стронция, который снижает $\sigma_{a/m}$ и практически не растворяется в алюминии. Таким образом, предварительные исследования указывают на возможность целенаправленного синтеза карбидных и боридных упрочняющих фаз непосредственно в процессе плавки и литья.

3.3. Исследование дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов электротехнического назначения, упрочненных эндогенными фазами

В техническом алюминии, применяемом в качестве матричного компонента, содержатся примеси (Ti и V), существенно уменьшающие электропроводность дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава. Введение бора в расплав алюминия в количестве, равном половине весового содержания указанных примесей, способствует образованию мелкодисперсных соединений TiB_2 и VB_2 , которые не растворимы в жидком и твердом алюминии и в меньшей степени оказывают влияние на электропроводность. Добавление бора в большем количестве, чем необходимо для вывода из раствора титана и ванадия, приводит к образованию частиц $C_2Al_3B_{48}$ по реакции (12) после введения наноразмерного алмазографитного порошка НП-АГ.

Исследование микроструктуры всех дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с разным содержанием упрочняющих фаз показало их равномерное распределение в объеме матрицы. В качестве примера на рисунке 3.5 показана микроструктура дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава, упрочненного углеродсодержащей боридной фазой. Армирующие частицы имеют размер менее 1-2 мкм, преобладающий является размер частиц <1 мкм. Высокая степень диспергирования упрочняющей фазы обеспечивается применением стронция в качестве модификатора и повышенной скоростью кристаллизации сплава в

металлической форме. Механические свойства и электропроводность новых дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов в литом состоянии и после прокатки (степень суммарной деформации 60 %) приведены в таблице 3.3.

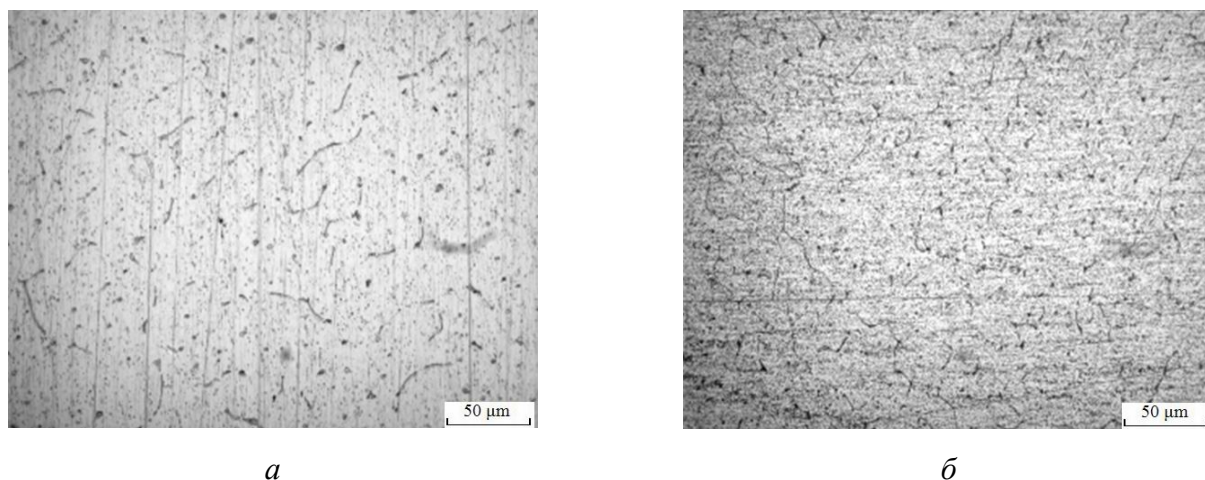


Рисунок 3.5 – Микроструктура дисперсно-упрочненного алюминиевого, упрочненного углеродсодержащей боридной фазой $C_2Al_3B_{48}$ при содержании последней 0,15 (а) и 0,3 мас. % (б)

Таблица 3.3 – Свойства* литых (числитель) и холоднокатаных(знаменатель) образцов дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов

Система	Упр.ф., мас. %	σ_b , МПа	δ , %	ρ , Ом·мм ² /м
Алюминий технический марки А6	–	69,0/140,0	39,6/12,0	0,0301/–
Al-Ti-C (упрочняющая фаза TiC)	0,05	77,0/158,0	16,4/7,0	0,0321/0,0313
	0,30	83,0/170,0	15,6/6,1	0,0373/0,0364
Al-Zr-C (упрочняющая фаза ZrC)	0,05	73,4/154,0	31,2/5,9	0,0306/0,0309
	0,30	78,6/162,0	29,4/6,4	0,0347/0,0345
	0,60	93,0/168,0	31,2/6,1	0,0366/0,0395
Al-B-C (упрочняющая фаза $C_2Al_3B_{48}$)	0,15	88,0/172,0	20,4/7,0	0,0290/0,0293
	0,30	90,0/179,0	20,0/6,1	0,0294/0,0297
	0,60	114,0/–	5,4/–	0,0345/–

Примечание:

* – механические свойства (σ_b - временное сопротивление разрыву; δ - относительное удлинение) и электропроводность (ρ - удельное электрическое сопротивление). Упр. ф. – упрочняющие фазы.

Сравнение свойств разработанных дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов показывает, что их прочность при растяжении как в литом, так и в деформированном состояниях выше, а пластичность ниже, чем матричного сплава. Однако способность литого дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава к пластическому деформированию в холодном состоянии сохраняется для всех сплавов. Упрочняющие фазы на основе карбидов титана и циркония в пределах исследованных концентраций повышают удельное электрическое сопротивление ρ технического алюминия до 15 %, а углеродосодержащая боридная фаза в количестве до 0,3 мас.% уменьшает значение ρ на 3,5 % за счет рафинирования расплава алюминия бором, который образует соединения TiB_2 , VB_2 , CrB_2 , не растворимые в жидком и твердом алюминии, и выводит из твердого раствора эти компоненты (Ti, V, Cr), существенно снижающие электропроводность. Таким образом, дисперсно-упрочненный алюминиевый сплав системы Al-B-C оказался наиболее эффективным для изделий электротехнического назначения. В отличие от известных аналогов в данном способе его получения одновременно решаются две задачи: 1) повышение электропроводности технического алюминия за счет его рафинирования бором; 2) упрочнение технического алюминия дисперсными частицами углеродсодержащей боридной фазы, синтезированной непосредственно (in-situ) в расплаве.

Сплав системы Al-B-C ($\leq 0,3$ мас.% $C_2Al_3B_{48}$) можно использовать для производства электротехнической катанки, как и малолегированные цирконием алюминиевые сплавы с высокой электропроводностью и прочностью, до температуры 250 °С. Значение удельного электрического сопротивления разработанного дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава соответствует алюминию А5Е, а его прочности в литом и деформированном состояниях выше, чем у алюминия, на 25-30 %. Новый дисперсно-упрочненный алюминиевый сплав по электропроводности превосходит также термически не обработанные сплавы Al - 0,27 мас.% Zr [111] и АЦр1Е и имеет близкие значения прочности и электропроводности, полученные для этих сплавов после двухступенчатого

отжига с температурой первой ступени 300 °С и выдержкой 35-48 ч. Для получения электротехнической катанки из дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава не требуется специальная термическая обработка, что также повышает эффективность его производства.

3.4. Выводы по главе

1. Для достижения заданного комплекса свойств низколегированных проводниковых сплавов системы Al-Zr требуется продолжительная двухступенчатая термическая обработка с целью формирования в их структуре дисперсоидов Al_3Zr . В качестве альтернативы существующим технологиям разработан новый способ получения дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава электротехнического назначения, упрочненного микроразмерными эндогенными фазами.

2. На основе термодинамического анализа обоснован выбор исходных компонентов для жидкофазного реакционного синтеза упрочняющих фаз, и возможность их образования при охлаждении и кристаллизации дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов.

3. На основе экспериментального исследования смачивания расплавом алюминия частиц карбидов и боридов, образовавшихся в реакциях *in-situ*, научно обоснована и экспериментально подтверждена устойчивость дисперсных систем и возможность равномерного распределения упрочняющих фаз в литой матрице.

4. Структура и свойства новых литых дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов изучены в сравнении с электротехническим алюминием марки А5Е и традиционными литейными сплавами системы Al-Zr, применяемыми для получения электротехнической катанки. Наиболее эффективным для изделий электротехнического назначения оказался дисперсно-упрочненный алюминиевый сплав системы Al-B-C, для которого заданный комплекс свойств достигается без термической обработки.

Глава 4. АРМИРУЮЩИЕ ЛИГАТУРЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМИЧЕСКИ НЕУПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

4.1. Лигатуры отечественного и зарубежного производства для модифицирования алюминиевых сплавов

Обзор производства модифицирующих лигатур довольно точно приведен у Макарова [113]. Промышленное производство модифицирующих лигатур впервые начато американской компанией KB Alloys LLC с 1955 г., и в настоящее время крупнейшими производителями их в мире наряду с этой компанией являются европейские компании KBM Affilips BV и London & Scandinavian Metallurgical Co. Весь этот период отмечен непрерывным улучшением качества лигатур, обусловленным требованиями рынка, и расширением их сортамента. В 1969 г. освоено производство прутковой лигатуры AlTi5B1, и последующие работы направлены на повышение чистоты металла в отношении оксидов, улучшение однородности состава и усиление модифицирующей способности лигатур для уменьшения количества вводимых добавок. Увеличение в шихте доли рециклируемого металла привело к необходимости снижения содержания титана в этой лигатуре. Обеспечение же выпуска алюминиевых изделий с декоративными свойствами поверхности и особо тонкой фольги потребовало снижения содержания бора для уменьшения количества крупных включений TiB₂ в металле. В середине 90-х годов на рынке появляется лигатура AlTiC, позволившая исключить «отравление» модификатора в сплавах, содержащих цирконий или хром, и заметно улучшить качество поверхности плоских слитков из сплавов систем Al-Mg (серия 5000) и Al-Mn-Mg (серия 3000). Отечественными заводами предпринимались неоднократные попытки выпуска опытно-промышленных партий модифицирующих лигатур, но до настоящего времени их промышленное производство так и не налажено.

Следует отметить, что химический состав однотипных лигатур, производимых различными компаниями под разными фирменными названиями (TIBOR, AlTiB, TiBA1 и др.), достаточно близок: различия не превышают 0,1 % по легирующим компонентам и 0,05 % - по примесям. Суммарное содержание прочих примесей не превышает 0,1 % при максимальном содержании каждой 0,03 %. Основу лигатур составляет алюминий. Для производства лигатур применяют первичный алюминий чистотой 99,7 %.

Модифицирующие лигатуры выпускают в форме прутков диаметром 9,7 мм, смотанных в бухты массой 180-450 кг, рубленых в меру прутков длиной 50 см (масса 100 г) или 100 см (масса 200 г), чушек в виде вафельных пластин массой около 7 кг, рубленых брусков массой 0,5 и 2,5 кг, отливаемых непрерывным методом на машинах типа Проперци. Модифицирующие лигатуры AlTiC выпускают только в форме прутков.

Основные требования к качеству модифицирующих лигатур заключаются в гарантированном обеспечении постоянства химического состава и равномерного по объему распределения фаз. В металле должны отсутствовать оксидные загрязнения, а поверхность - быть чистой, без грубых оксидных плен и следов коррозии. Требования к геометрии заключаются в постоянном по длине бухты диаметре прутка и его круглом сечении.

В производстве слитков наиболее широкое применение нашли лигатуры в форме прутка: они составляют примерно 80 % от объема выпуска модифицирующих лигатур. Это обусловлено более высоким качеством модификаторов в форме прутка и несомненными преимуществами непрерывного процесса модифицирования по сравнению с модифицирующей обработкой расплава в печи. За последние сорок лет достигнут значительный прогресс в технологии производства прутковой лигатуры и ее качестве. Здесь используется индукционная плавка в тигельных печах, разливка лигатуры по методу Проперци и непрерывное прессование по методу Конформ. Сочетание электромагнитного перемешивания расплава, повышенной скорости охлаждения при литье заготовки, последующей пластической деформации обеспечивает исключительно

равномерное и дисперсное распределение интерметаллидных фаз, формирующихся при кристаллизации, в объеме прутка. Это можно видеть на примере прутковой лигатуры AlSr10 (рисунок 4.1), микроструктура которой в отличие от чушки характеризуется тонкими выделениями частиц Al_4Sr , которые при введении модификатора в расплав растворяются в течение одной минуты, тогда как при применении чушки для этого требуется не менее 30 мин.

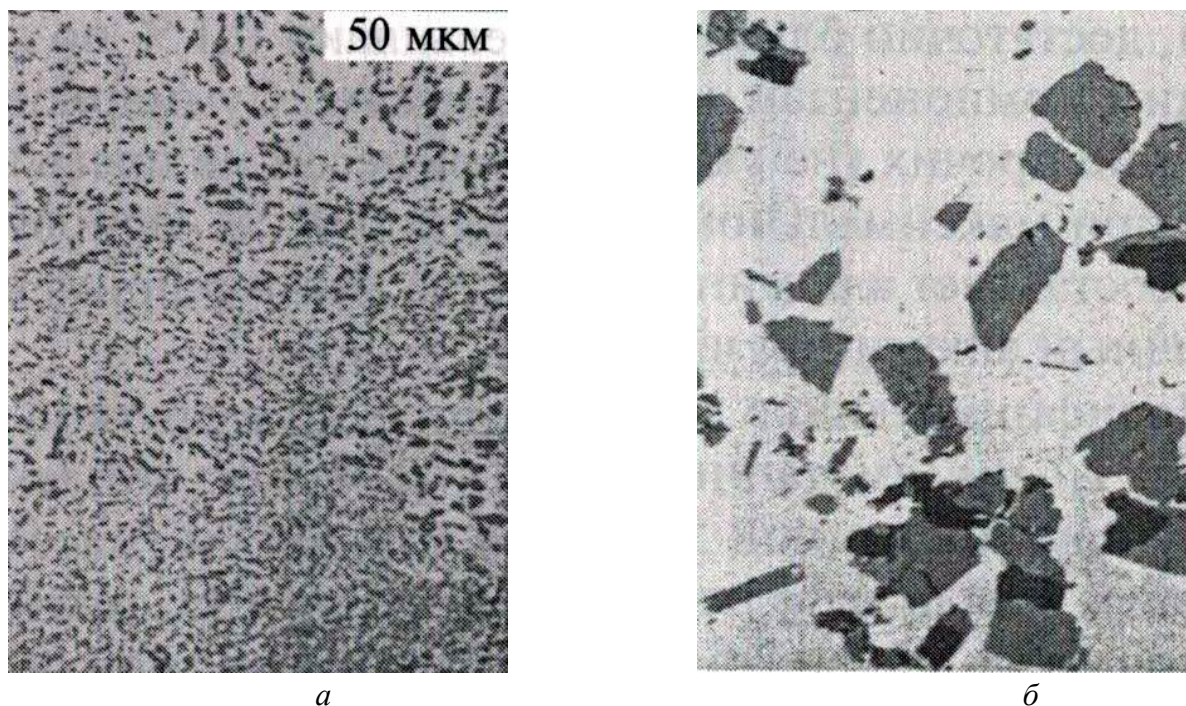


Рисунок 4.1 – Микроструктура лигатуры AlSr10 в форме прутка (а) и чушки (б) [114]

При производстве слитков лигатурный прутки подаются непрерывно в поток расплава на пути к литейной машине. Это позволяет легко управлять процессом измельчения зерна и максимально использовать модификатор. Исключаются его потери при выдержке расплава в печи, например в результате осаждения частиц TiB_2 на подину или окисления в случае стронция. Кроме того, происходит равномерное введение модификатора во все объемы расплава. Необходимый эффект измельчения зерна в слитках достигается при половинном содержании титана в сплаве по сравнению с модифицированием расплава чушками в печи. При необходимости, как, например, в начале литья слитков, подача модификатора может изменяться контролируемым образом в соответствии с изменениями

параметров процесса разливки. В результате получают существенную экономию лигатуры. Немаловажное значение имеет улучшение показателей работы раздаточных печей: устраняется необходимость выдержки расплава во время инкубационного периода, что способствует увеличению производительности агрегата, а также сокращается число необходимых чисток подины и уменьшаются связанные с этой операцией потери энергии и износ футеровки.

К концу закончившегося столетия наиболее востребованы литейной практикой были лигатуры $AlTi5B1$ и $AlTi3B1$. По оценкам специалистов компании London & Scandinavian Metallurgical Co. [115], соотношение количеств продаж разных модифицирующих лигатур составляло: $AlTi5B1$ - 70 %, $AlTi3B1$ - 20 %, остальные - 10 %.

Лигатура $AlTi5B1$ является наиболее известной и популярной у производителей слитков и фасонного литья. В соответствии с рекомендациями компании KBM Affilips ВУ при применении этой лигатуры в форме прутка удельный расход составляет:

- при литье слитков для прессования – 0,5-2 кг/т;
- при литье слитков для прокатки – 0,5-1,5 кг/т;
- при литье листов и полос на машинах непрерывного литья – 1-3 кг/т;
- при производстве отливок из литейных сплавов – 1-5 кг/т.

Лигатуры с уменьшенным содержанием бора ($AlTi5B0,2$, $AlTi3B0,2$ и $AlTi1,2B0,5$) подходят для применения, когда для улучшения качества поверхности изделий из сплавов серии 6000 требуется снизить вероятность образования в металле крупных включений боридов. Для этого же в ограниченных объемах используют лигатуры $AlTiC$. При этом удельный расход лигатур с 0,2 % бора приходится увеличивать в 1,2-2 раза, чтобы достичь того же модифицирующего эффекта, как у лигатур с содержанием 1 % бора.

Более широкое распространение в практике литья слитков из сплавов системы $Al-Mg-Si$ начинают получать прутковые лигатуры со стронцием ($AlSr10$; $AlSr10Ti1B0,2$; $AlSr3,5Ti1B0,2$), эффективно используемые для улучшения в литой структуре морфологии железосодержащих фаз.

В целом же можно отметить тенденцию постепенного уменьшения доли лигатуры AlTi5B1, применяемой в производстве слитков из сплавов системы Al-Mg-Si, и соответствующего роста долей других рассмотренных выше лигатур, что обусловлено увеличением степени рециклирования алюминия и расширением объемов и областей применения изделий с повышенными требованиями к качеству поверхности.

Химический состав и требования предъявляемые к отечественным лигатурам приведены в ГОСТ Р 53777-2010.

4.2. Разработка и исследование армирующих лигатур для производства дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов

Для обеспечения качества отливок и полуфабрикатов из дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов к армирующим лигатурам предъявляются следующие требования [116-118]:

- 1) Высокая дисперсность армирующих керамических фаз лигатурного композиционного сплава;
- 2) Отсутствие заметного растворения керамических частиц в расплаве матрицы и достаточно низкая температура её плавления, что обеспечивает минимальный перегрев основного расплава при введении в него армирующей лигатуры;
- 3) Термодинамическая стабильность расплавов лигатур и отсутствие в них коагуляции упрочняющих частиц.

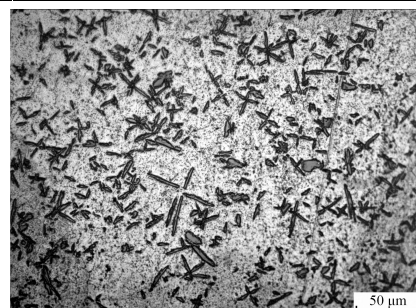
Для лабораторных исследований были получены цилиндрические образцы армирующих лигатурных сплавов диаметром 10мм и высотой 100мм с различным содержанием армирующих частиц. Результаты химического анализа сплавов системы Al-Zr-C; Al-Ti-C; Al-B-C и микроструктура образцов представлены в таблице 4.1 и на рисунках 4.2, 4.3 и 4.4.

Таблица 4.1 – Фактическое содержание легирующих компонентов и расчетное количество упрочняющих фаз в армирующих лигатурах

Система	Маркировка образцов	Фактическое содержание элемента / расчетное значение упрочняющей фазы, мас. %		
		Zr / ZrC	B / C ₂ Al ₃ B ₄₈	Ti / TiC
Al-Zr-C	1-1	0,765 / 0,85		
	1-2	2,2 / 2,44		
	1-3	3,28 / 3,64		
	1-4	4,5 / 5,0		
Al-B-C	2-1		0,5 / 0,63	
	2-2		1,4 / 1,75	
	2-3		3,0 / 3,75	
	2-4		4,0 / 5,0	
Al-Ti-C	3-1			0,93 / 1,16
	3-2			1,46 / 1,83
	3-3			4,2 / 5,25
	3-4			1,75 / 2,19



a



б



в

Рисунок 4.2 – Микроструктура образцов лигатурного сплава системы Al-Zr-C (1-4), полученного литьем в стальной кокиль (а), медный водоохлаждаемый кокиль (б-в)

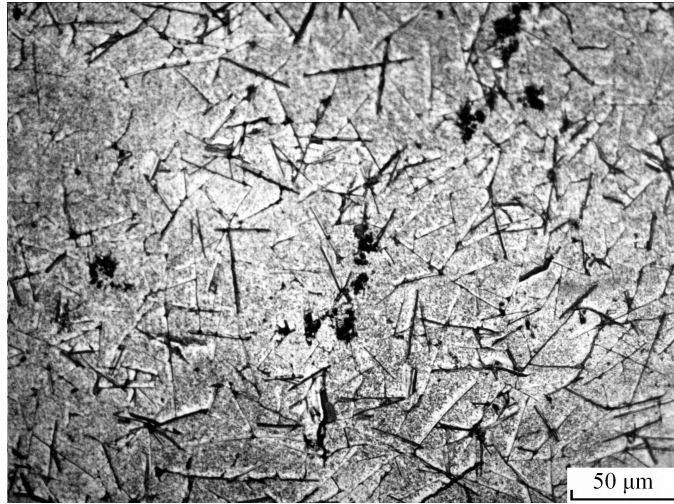
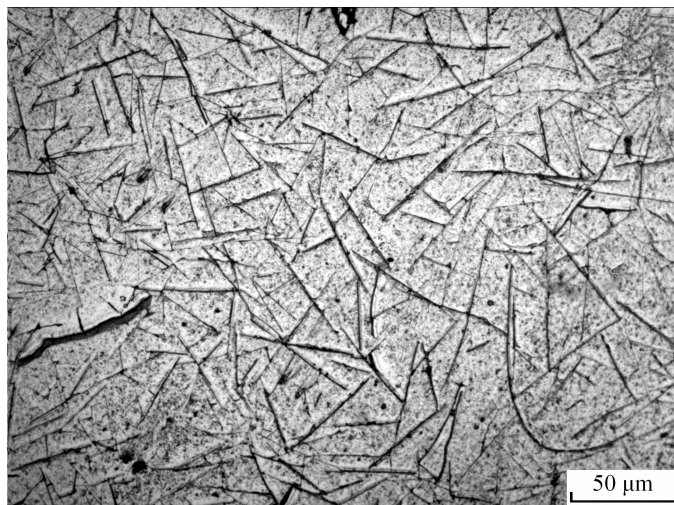
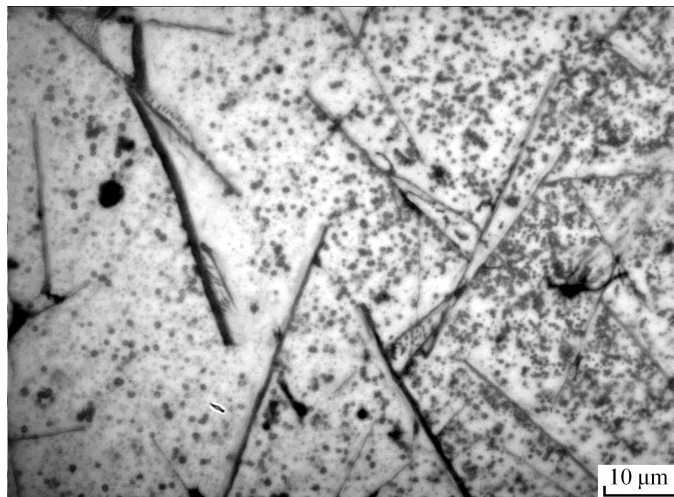
*a**б**в*

Рисунок 4.3 – Микроструктура образцов лигатурного сплава системы Al-B-C (2-4); полученного литьем в стальной кокиль (*a*), медный водоохлаждаемый кокиль (*б-в*)

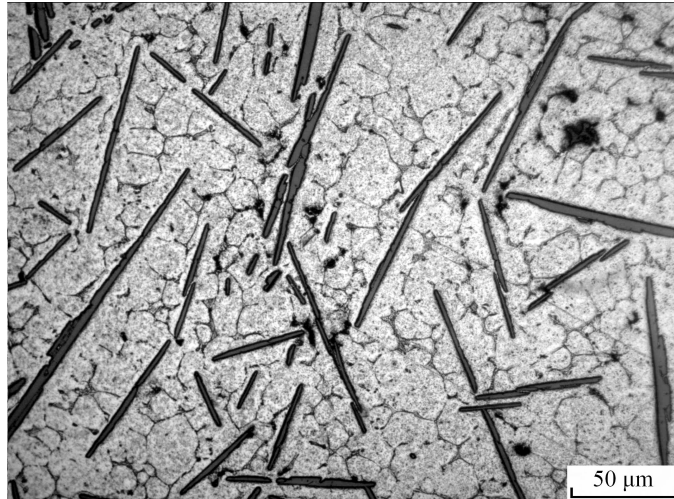
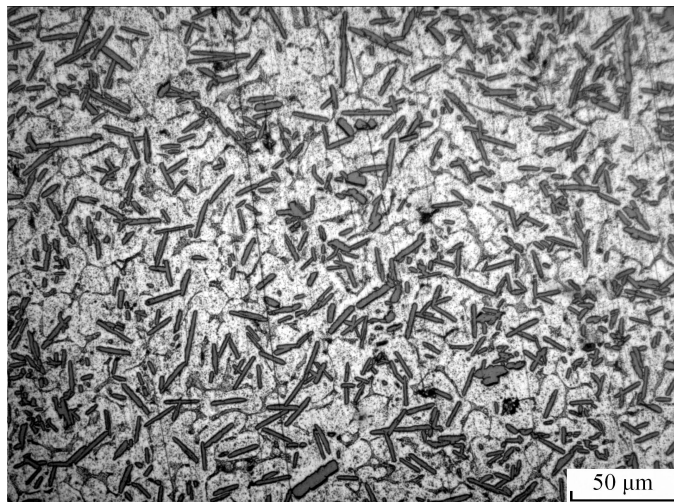
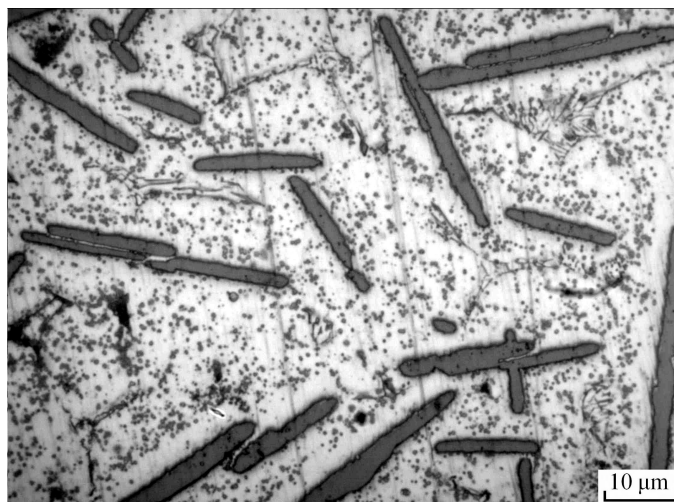
*a**б**в*

Рисунок 4.4 – Микроструктура образцов лигатурного сплава системы Al-Ti-C (3-3); полученного литьем в стальной кокиль (*a*), медный водоохлаждаемый кокиль (*б-в*)

Микроструктура армирующей лигатуры системы Al-Zr-C, изготовленная в стальном кокиле, состоит из трех фаз: алюминиевый твердый раствор (Al_α), алюминид циркония (Al_3Zr) и карбид циркония (ZrC), что подтверждается и рентгенофазовым анализом представленным на рисунке 4.5. В присутствии углерода в структуре армирующей лигатуры системы Al-V-C образуется фаза $C_2Al_3V_{48}$, а в системе Al-Ti-C наряду с алюминиевым твердым раствором (Al_α) и алюминидом титана (Al_3Ti) образуется карбид титана (TiC), так же выявленный и при рентгенофазовом анализе представленном на рисунке 4.6. Наличие в структуре микроразмерных углеродсодержащих фаз определяет термодинамическую стабильность дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава.

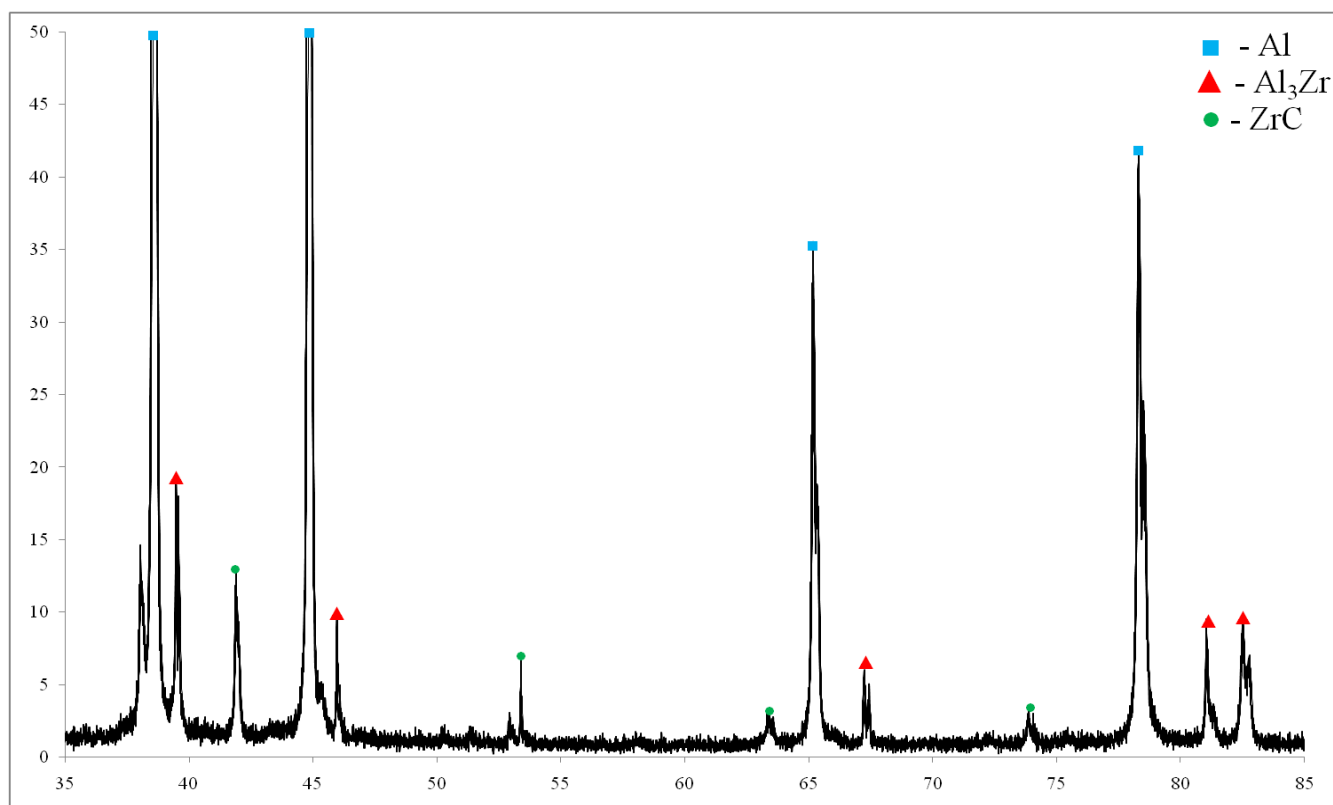


Рисунок 4.5 – Рентгенофазовый анализ армирующей лигатуры системы Al-Zr-C (1-4), полученного литьем в медный водоохлаждаемый кокиль

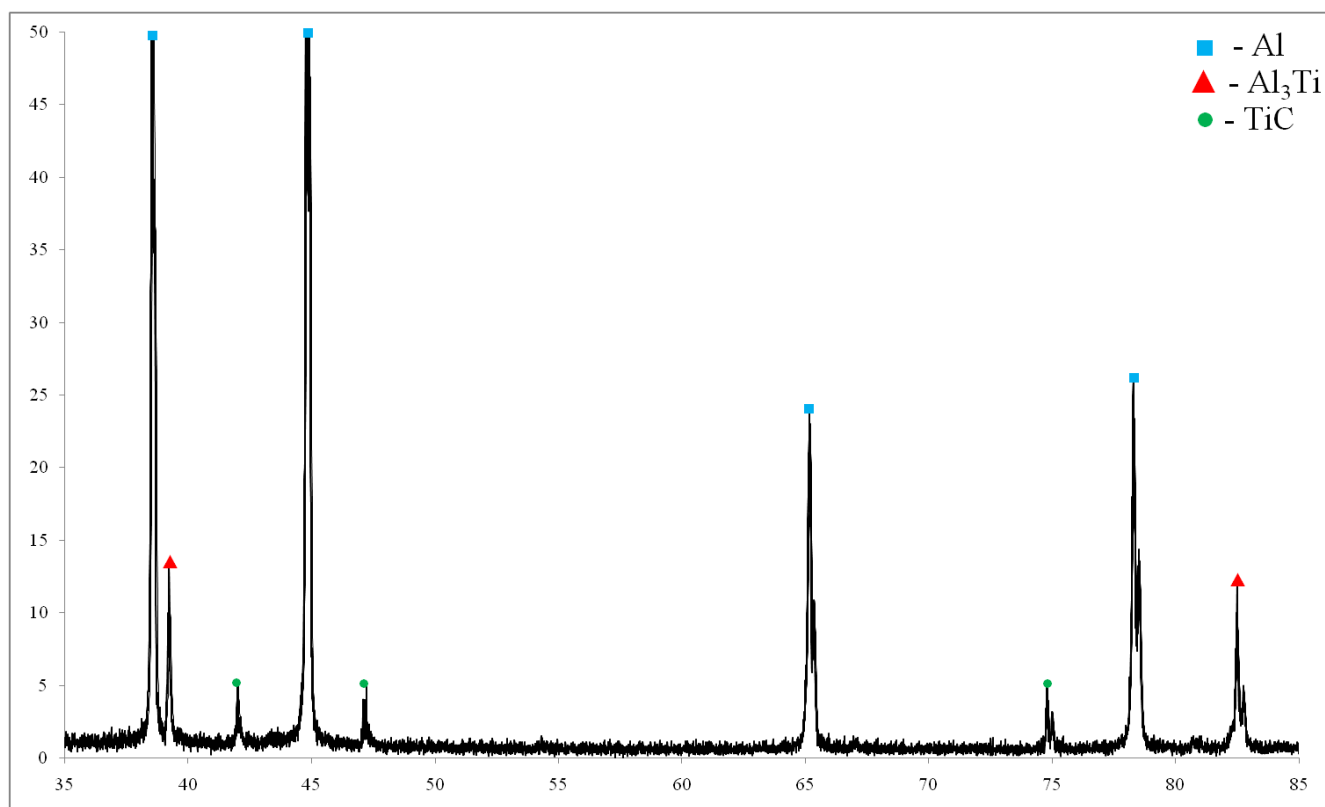


Рисунок 4.6 – Рентгенофазовый анализ армирующей лигатуры системы Al-Ti-C (3-3), полученного литьем в медный водоохлаждаемый кокиль

На рисунках 4.2, 4.3 и 4.4 показаны типичные выделения интерметаллидных частиц на примере сплавов с повышенным содержанием легирующего компонента: 1-4, 2-4, 3-3 (таблице 4.1). Видно, что алюминиды циркония (рисунке 4.2, а) и титана (рисунке 4.4, а) имеют игольчатую морфологию. Длина игл алюминида циркония составляет около 100 мкм, алюминида титана 200-300 мкм, а их ширина 5÷8 и 8÷10 мкм соответственно. Включения карбидов циркония и титана преимущественно размером менее 1-2 мкм равномерно распределены в матрице композиционного сплава (рисунке 4.2, б, в; рисунок 4.4 б, в). С повышением скорости охлаждения (водоохлаждаемый медный кокиль) размеры алюминидов Ti и Zr уменьшаются в 5-10 раз.

Согласно диаграмме состояния Al-B первичным интерметаллическим соединением является AlB_{12} [119], который, как отмечено выше, в присутствии углерода образует углеродосодержащий борид алюминия по реакции (12).

В области перетектической реакции возможно частичное образование диборида алюминия (14):



Таким образом, армирующая лигатура системы Al-B-C может состоять из трех фаз: алюминиевый твердый раствор (Al_α), углеродсодержащий борид переменного состава (C_nAlB_m) и диборид алюминия (AlB_2), что так же подтверждается рентгенофазовым анализом представленным на рисунке 4.7. На рисунке 4.3 показана микроструктура лигатурного сплава с фазой AlB_2 в виде тонких пластин длиной 50-100 мкм и толщиной до 2,5 мкм. В структуре сплава в достаточно большом количестве присутствует углеродсодержащий борид алюминия в виде частиц размером около 2 мкм.

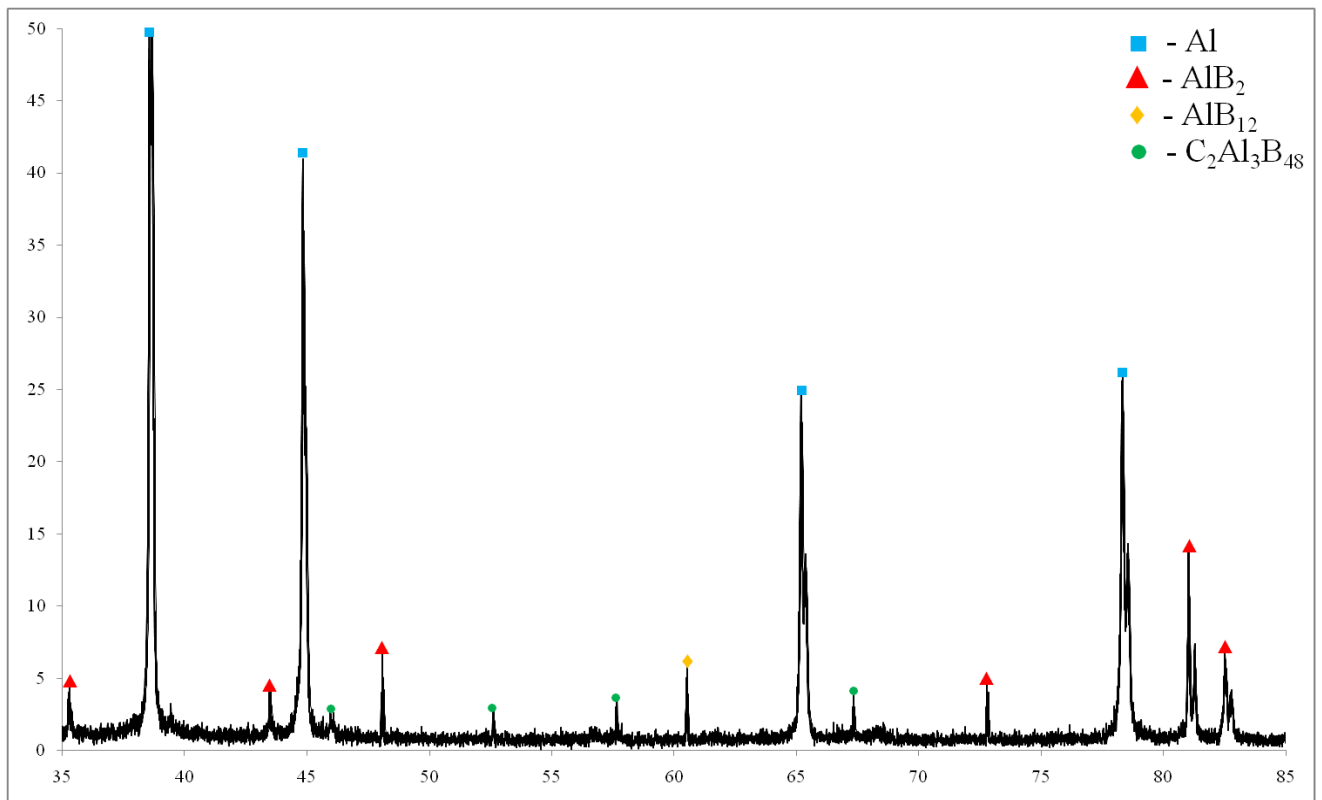


Рисунок 4.7 – Рентгенофазовый анализ армирующей лигатуры системы Al-B-C (2-4), полученного литьем в медный водоохлаждаемый кокиль

Отметим, что размеры интерметаллидных фаз в исследуемых армирующих лигатурах значительно меньше, чем в чушковых лигатурах отечественного и зарубежного производства, изготовленных в горизонтальных чугунных изложницах. Для получения мелкодисперсных включений интерметаллидов необходимо повышать скорость охлаждения сплава при кристаллизации, применяя литье в водоохлаждаемые формы. Параллельно проведенные эксперименты по гранулированию лигатурных сплавов литьем в воду дали результаты аналогичные изготовлению армирующих лигатур в водоохлаждаемом медном кокиле.

4.3. Моделирование процессов теплообмена при получении армирующих лигатур для производства дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов

Моделирование позволяет оценить теплофизические процессы происходящие при кристаллизации и охлаждении лигатурного сплава.

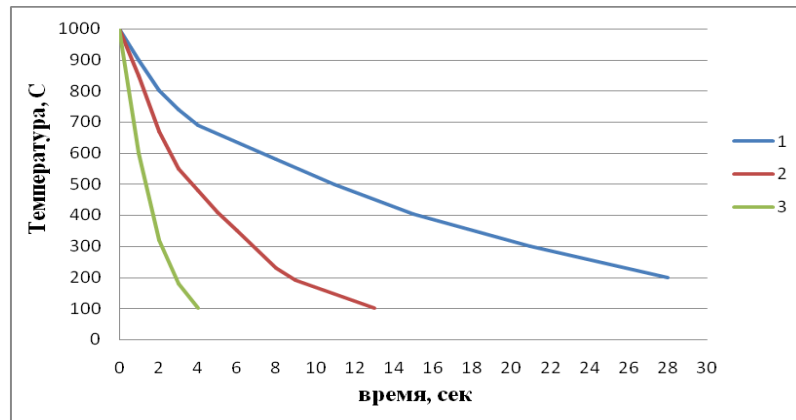
Для этого в литейном производстве используются известные программы ProCAST, LVMFlow, Полигон и др. В нашем случае для описания теплофизических процессов применили программу ProCAST.

ProCAST - профессиональная система компьютерного 3D-моделирования литейных процессов методом конечных элементов. Система позволяет моделировать практически все варианты литейных технологий, включая свободное литье в формы, литье под низким и высоким давлением, литье по выплавляемым моделям, литье в кокиль и т.д. [120,121].

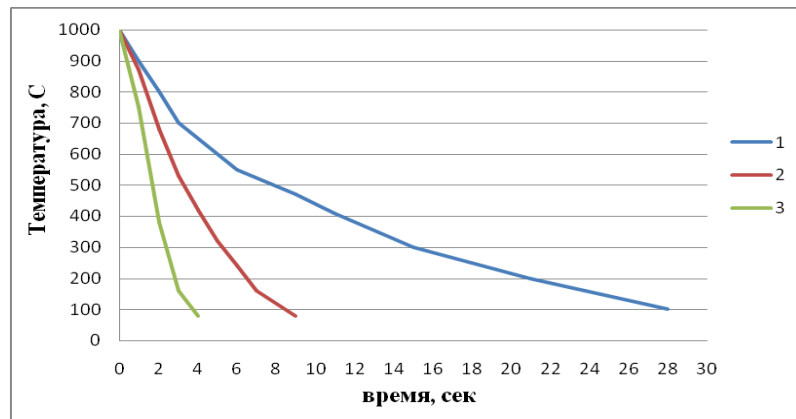
Моделирование проводилось для определения скорости охлаждения армирующих лигатурных сплавов при литье в стальной кокиль, в медный водоохлаждаемый кокиль и при получении гранул литьем в воду.

На основании моделирования были получены зависимости средней температуры кристаллизующихся сплавов систем Al-Ti-C, Al-Zr-C и Al-B-C от

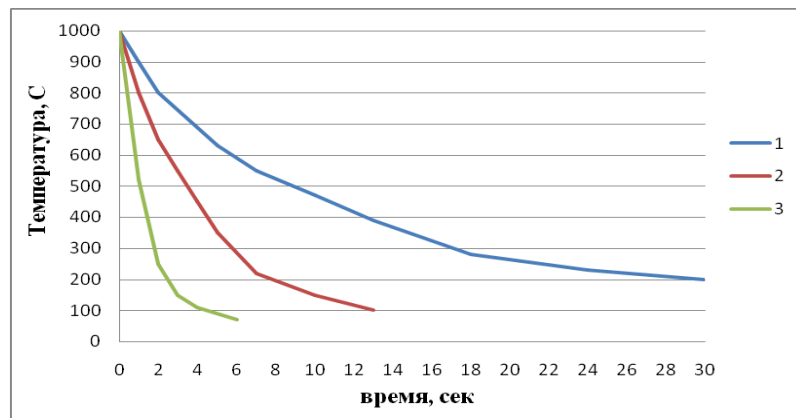
времени охлаждения [122]. Некоторые результаты моделирования представлены на рисунке 4.8 и 4.9.



а



б



в

Рисунок 4.8 – Зависимости средней температуры кристаллизующихся образцов армирующих лигатур от времени (а – сплав Al-5C₂Al₃B₄₈; б – сплав Al-10TiC; в – сплав Al-10ZrC): 1 – стальной кокиль; 2 – медный водоохлаждаемый кокиль; 3 – гранулятор(литье в воду)

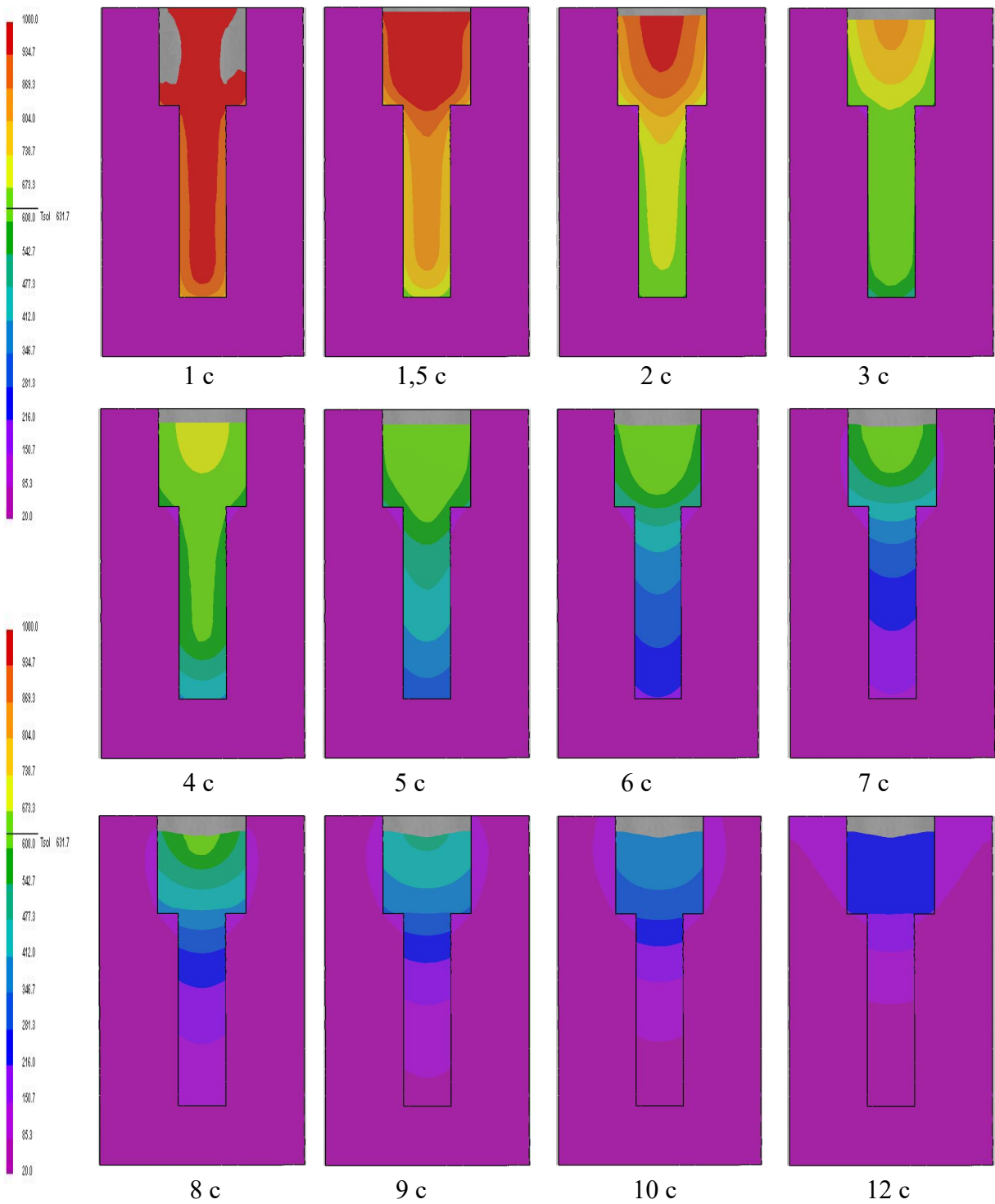


Рисунок 4.9 – Температурные поля образца армирующей лигатуры Al-10ZrC от времени залитого в медный водоохлаждаемый кокиль

Как видно из рисунка 4.8 средняя температура армирующих лигатурных сплавов в процессе снятия теплового перегрева, кристаллизации и последующего охлаждения уменьшается с 1000 °С до 100 °С за 4-28 и более секунд. Показано, что все армирующие лигатурные сплавы с наибольшей скоростью охлаждаются при литье в воду (процесс гранулирования), а с наименьшей – при литье в стальной кокиль, что соответствует переходу температур по сечению слитков (рисунок 4.9).

По результатам исследований были вычислены скорости охлаждения армирующих лигатурных сплавов до температуры солидус (таблица 4.2). Из неё следует, что материал кокиля и условие охлаждения оказывают существенное влияние на размер упрочняющей фазы. Установлено, что переход на гранулирование резко увеличивает скорость охлаждения и кристаллизации сплава, что связано с уменьшением размеров и массы охлаждаемого расплава при сохранении интенсивности охлаждения поверхности гранул водой.

Таблица 4.2 – Основные характеристики процесса кристаллизации армирующих лигатурных сплавов

№ п/п	Литейная форма	Система охлаждения	$T_{\text{солидус}},$ °С	Скорость охлаждения, °С/с
Al-5C ₂ Al ₃ B ₄₈				
1	Стальной кокиль	Воздух	621	50
2	Медный кокиль	Вода		139
3	Гранулятор	Вода		400
Al-10TiC				
1	Стальной кокиль	Воздух	618	65
2	Медный кокиль	Вода		155
3	Гранулятор	Вода		270
Al-10ZrC				
1	Стальной кокиль	Воздух	631	58
2	Медный кокиль	Вода		157
3	Гранулятор	Вода		494

При охлаждении в стальном кокиле скорость охлаждения в зависимости от состава армирующего лигатурного сплава находится в пределах $50 \div 65$ °C/с, при охлаждении в медном водоохлаждаемом кокиле – $139 \div 157$ °C/с и при литье в воду с применением гранулятора – $270 \div 494$ °C/с, соответственно размер упрочняющей фазы изменяется от $1 \div 2$ мкм до $0,25 \div 1,5$ мкм и далее менее 1 мкм.

4.4. Термический анализ дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов, упрочненных эндогенными фазами

Эффект измельчения зерна будет зависеть от интервала кристаллизации сплава. Для оценки процессов плавления и кристаллизации дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов выполнили синхронный термический анализ образцов на установке STA 449 Jupiter.

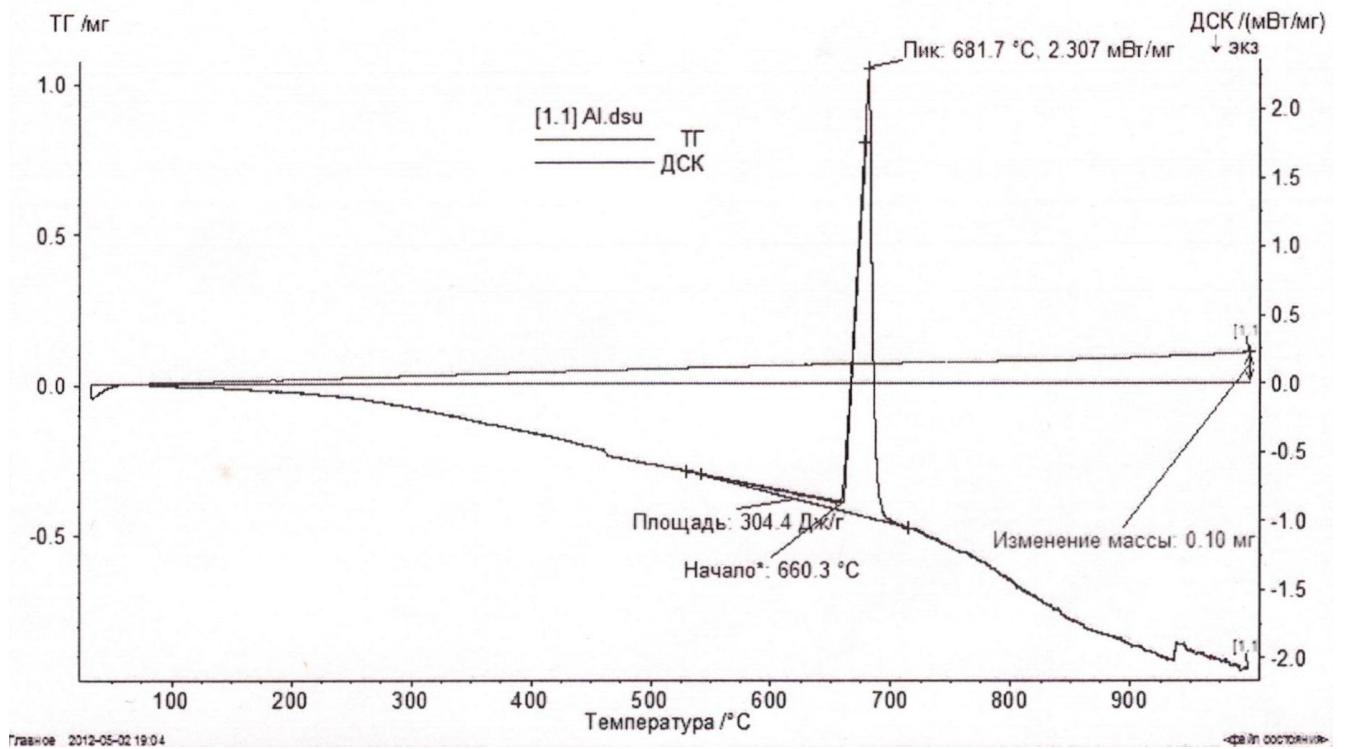
Для получения сравнительной характеристики выполнили термический анализ чистого алюминия марки А999 и технического алюминия марки А6 по ГОСТ 11069-2001. На рисунках 4.10 и 4.11 представлены результаты измерений массы образцов и тепловых эффектов в процессе нагрева и охлаждения алюминия высокой чистоты и технического алюминия соответственно.

Пик ДСК можно охарактеризовать следующими параметрами:

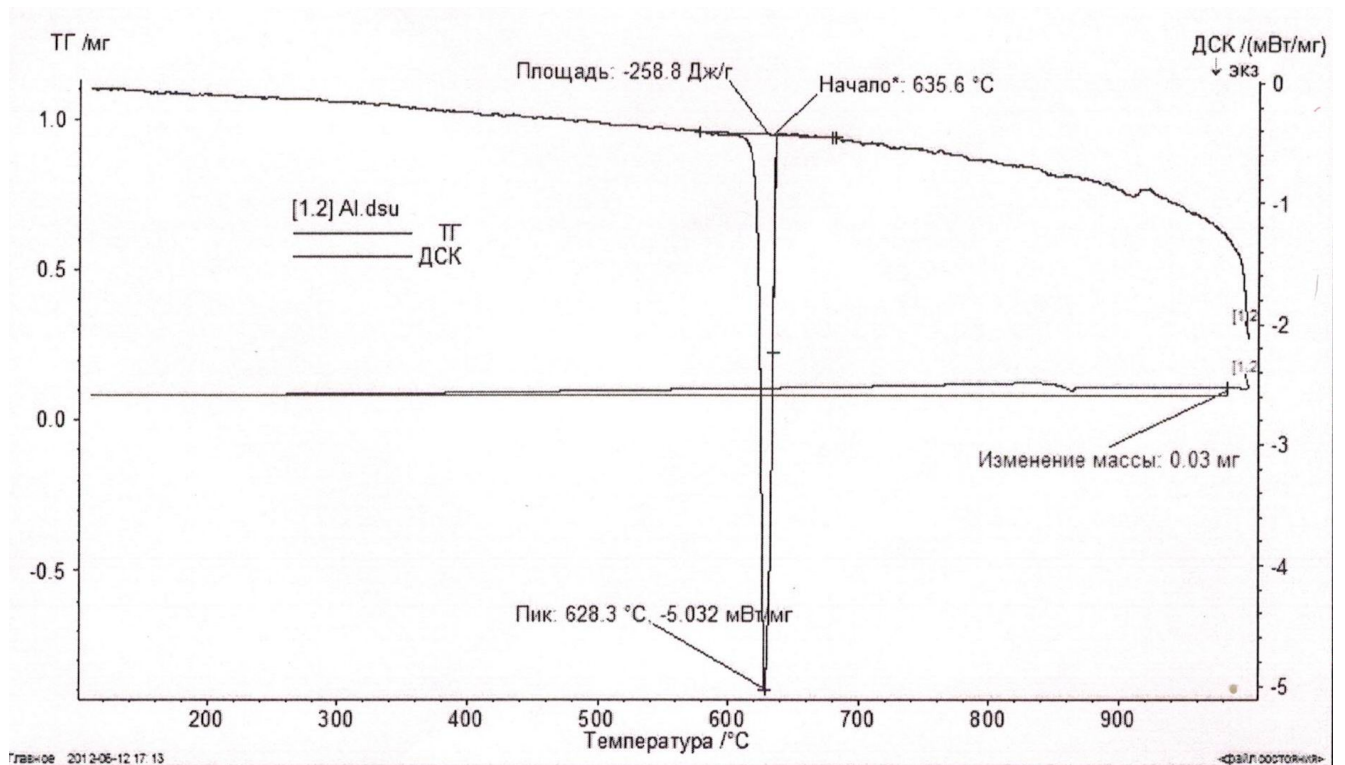
- температура начала (окончания) пика;
- температура максимума (минимума) пика;
- энтальпия.

Из рисунка 4.10 видно, что при нагреве температура начала процесса составляет $660,3$ °C. Температура пика составляет $681,7$ °C. Энтальпия равна $304,4$ Дж/г.

При охлаждении температура начала процесса составляет $635,6$ °C. Температура пика составляет $628,3$ °C. Энтальпия равна $-258,8$ Дж/г. Интервал кристаллизации составляет $7,3$ °C.

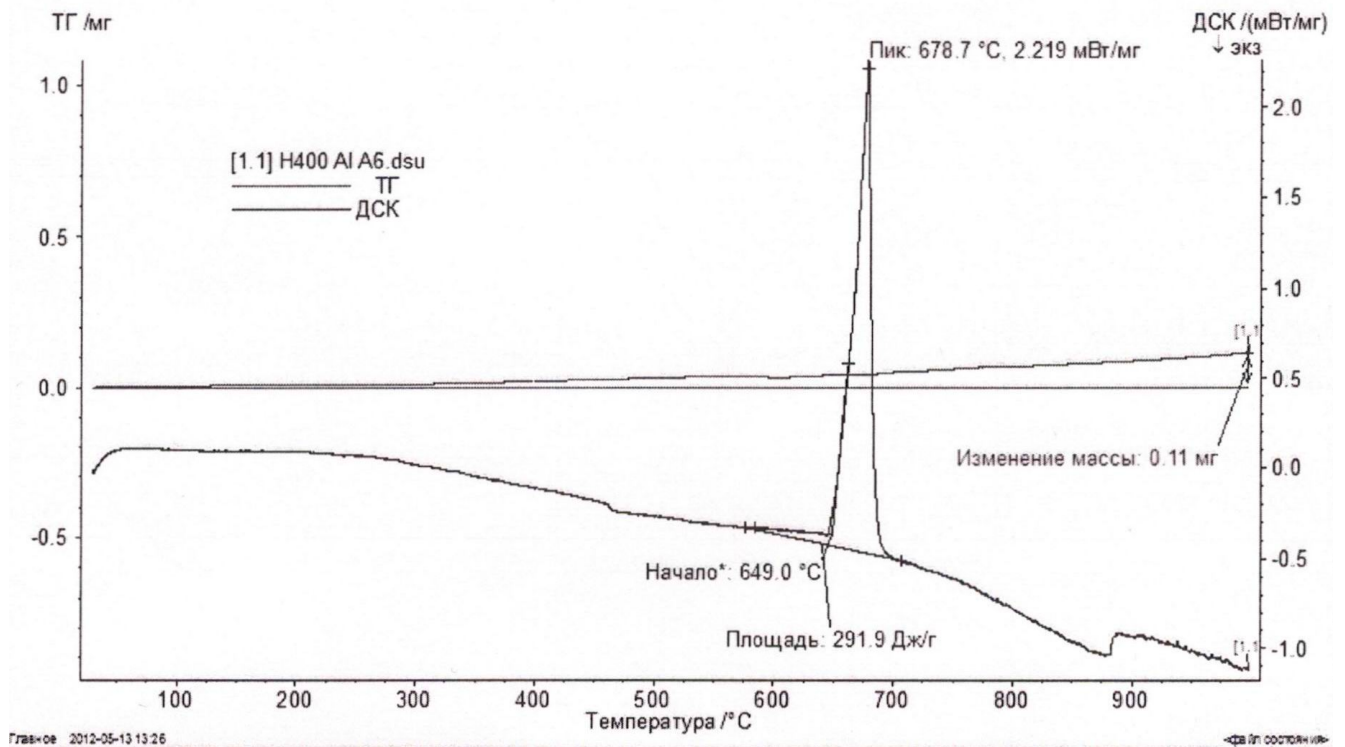


а

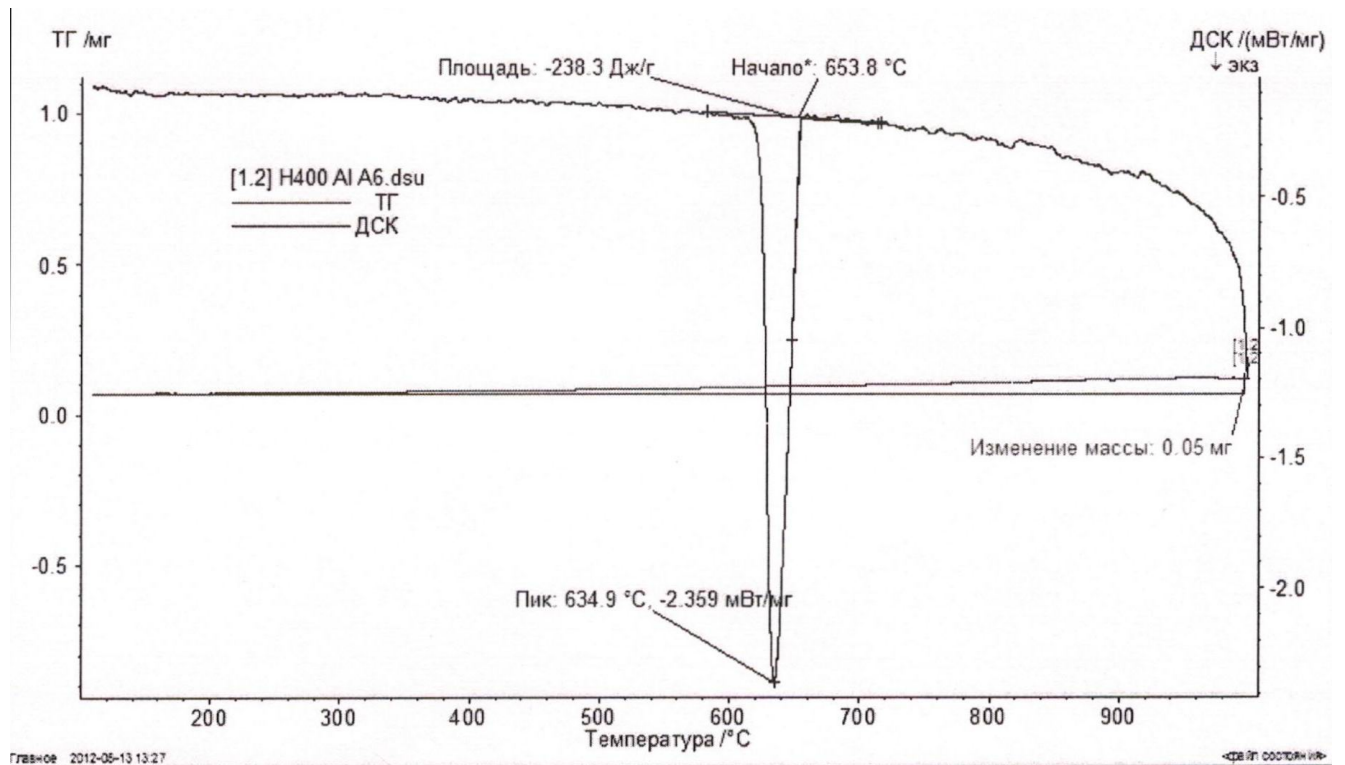


б

Рисунок 4.10 – Кривые ТГ и ДСК алюминия высокой частоты марки А999: а – при нагреве; б – при охлаждении



а



б

Рисунок 4.11 – Кривые ТГ и ДСК технической алюминий марки А6: а – при нагреве; б – при охлаждении

Из рисунка 4.11 видно, что при нагреве температура начала процесса составляет 649,0 °С. Температура пика равна 678,7 °С, энтальпия – 291,9 Дж/г.

При охлаждении температура начала процесса составляет 653,8 °С. Температура пика составляет 634,9 °С. Энтальпия равна – 238,3 Дж/г. Интервал кристаллизации составляет 18,9 °С.

Вывод:

- при нагреве тепловые эффекты технического алюминия значительно ниже, чем у алюминия высокой частоты. Процессы нагревания сопровождаются увеличением массы на 0,11 и 0,10 мг соответственно;

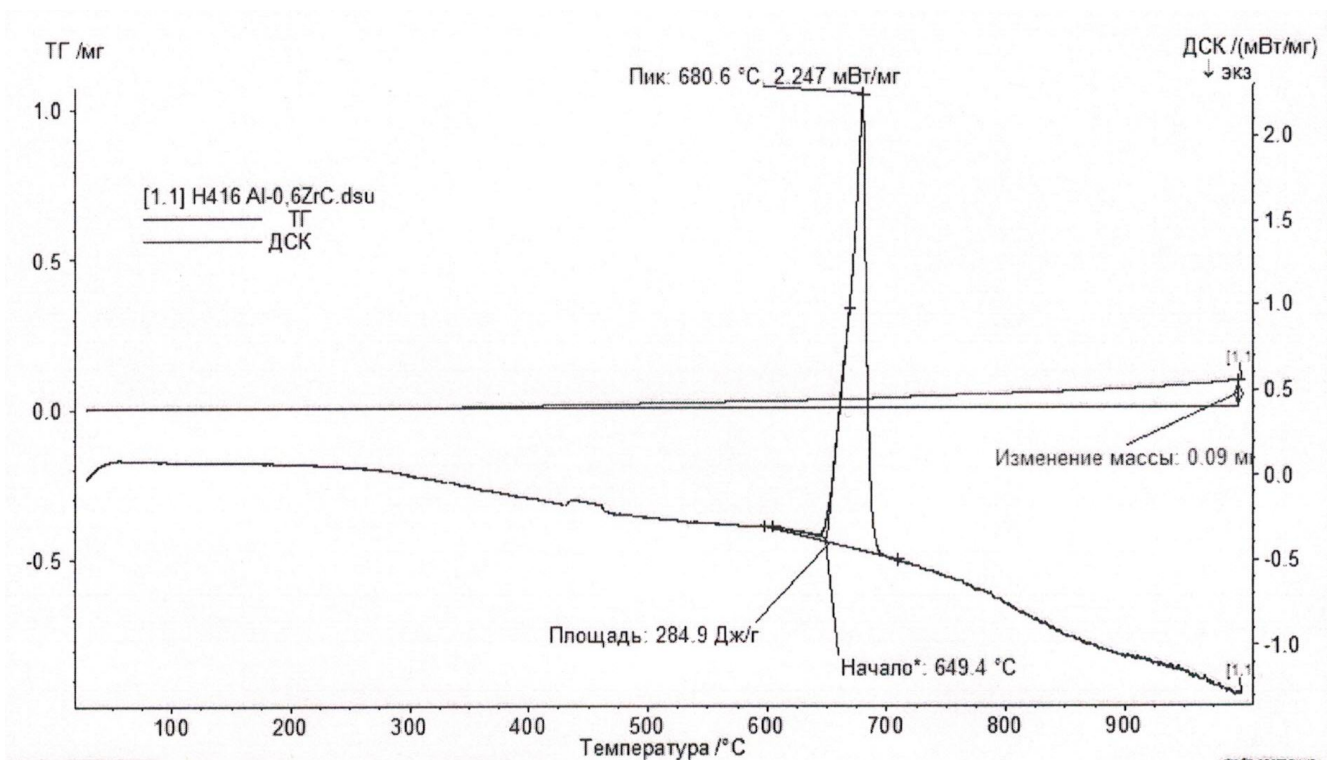
- при охлаждении экзотермический эффект алюминия высокой частоты составляет 258,8 Дж/г, технического алюминия – 238,3 Дж/г. Интервалы кристаллизации равны 7,3 и 18,9 °С, соответственно.

На рисунках 4.12, 4.13 и 4.14 представлены результаты измерений массы образцов и тепловых эффектов в процессе нагрева и охлаждения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов, упрочненных карбидом циркония, карбидом титана и углеродсодержащим боридом алюминия.

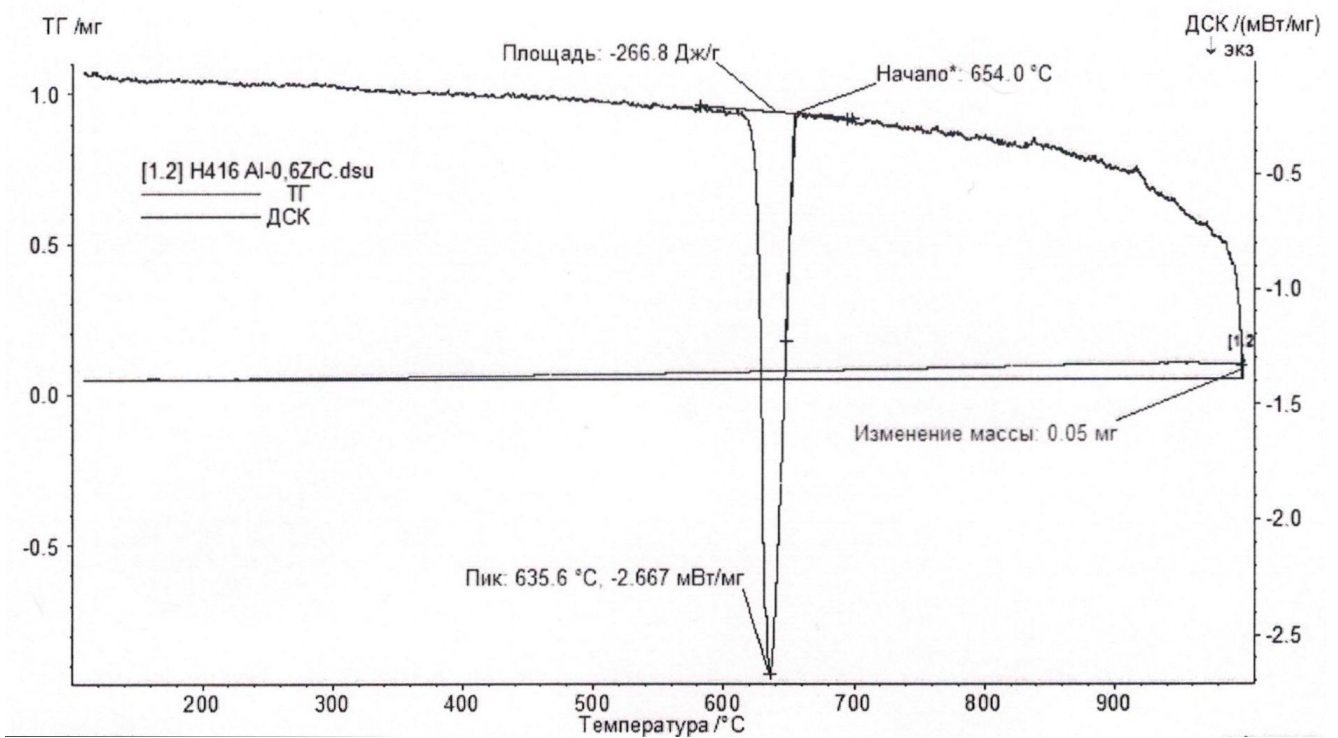
Термические характеристики технического алюминия и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов на его основе приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Термические характеристики технического алюминия и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов

Система	Интервал кристаллизации, °С			Энтальпия, Дж/г	
	Начало	Пик	Интервал	При нагревании	При охлаждении
A999	635,6	628,3	7,3	304,4	-258,8
A6	653,8	634,9	18,9	291,9	-238,3
Al-0,26ZrC	649,7	636,7	13,0	268,9	-244,8
Al-0,51ZrC	654,0	635,6	18,4	284,9	-266,8
Al-0,35TiC	662,1	637,9	24,2	275,5	-218,5
Al-0,17C ₂ Al ₃ B ₄₈	654,8	635,6	19,2	299,6	-231,0
Al-0,32C ₂ Al ₃ B ₄₈	654,7	635,1	19,6	291,3	-233,2



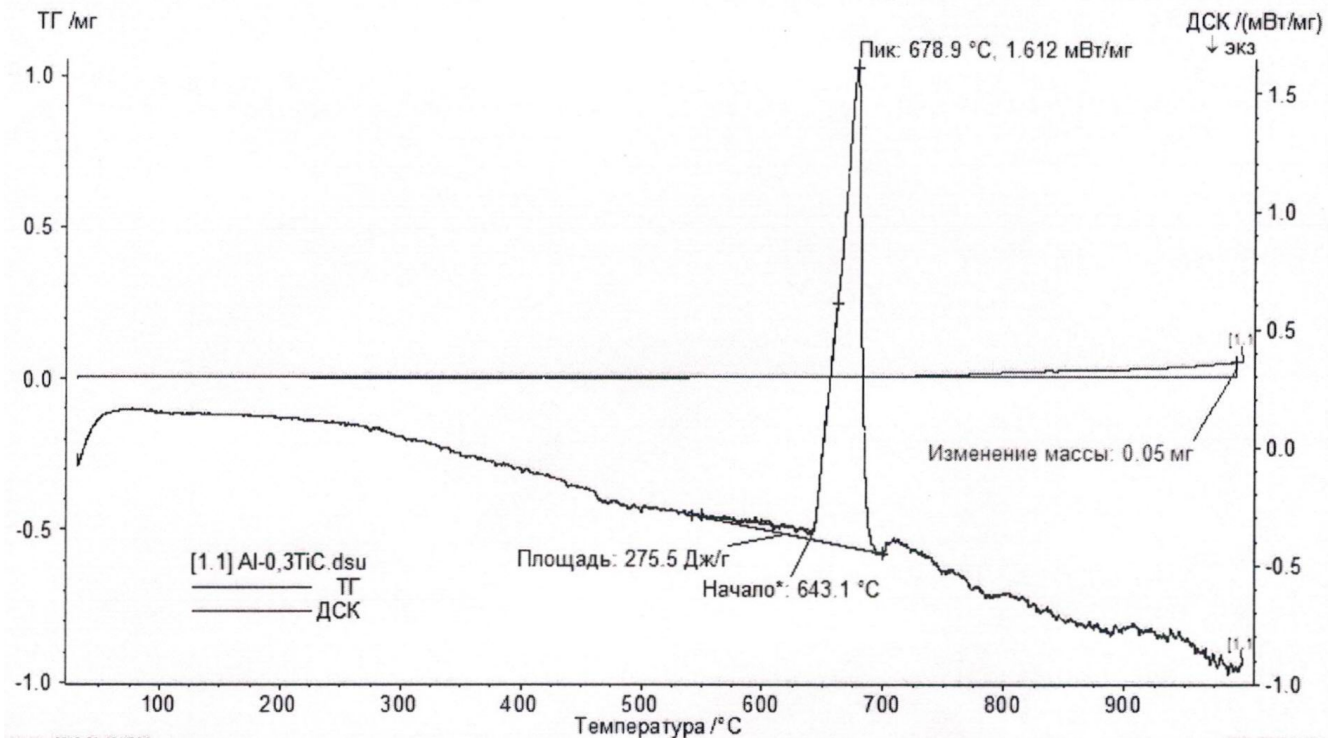
а



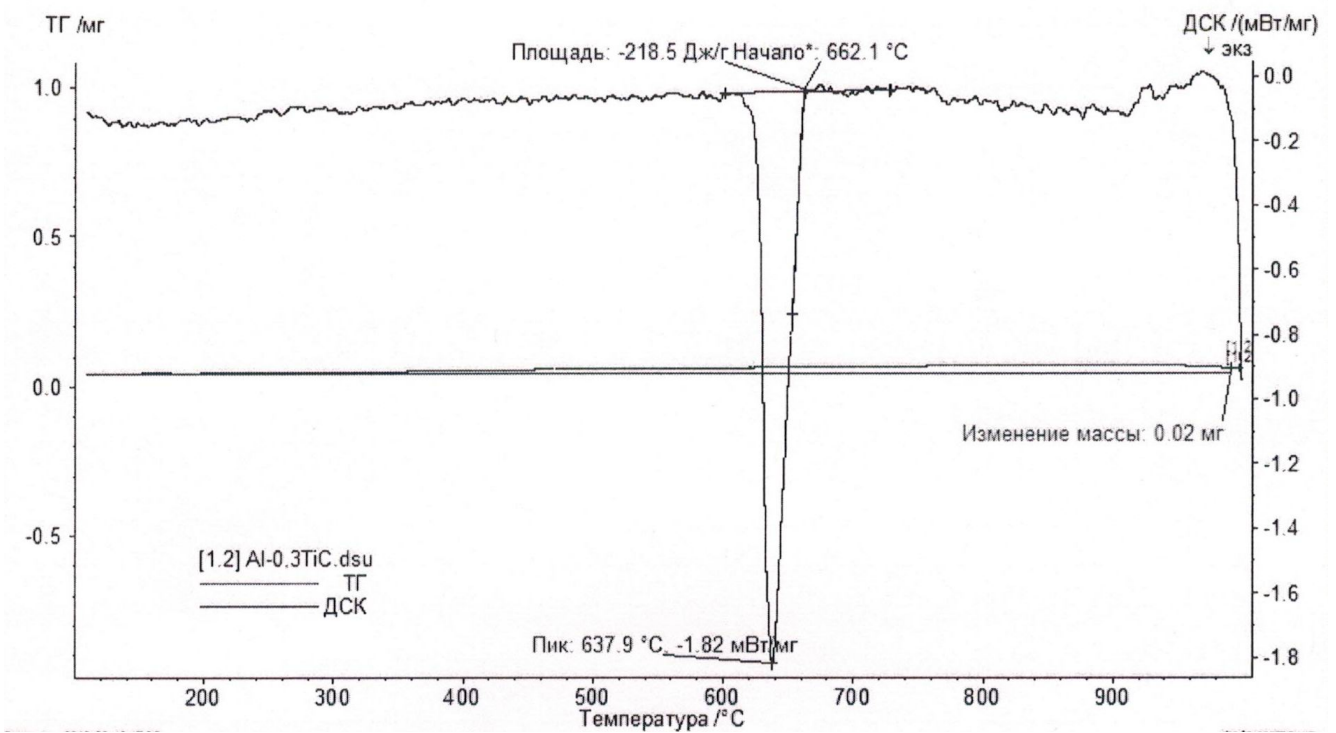
б

Рисунок 4.12 – Кривые ТГ и ДСК дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава Al-0,51ZrC:

а – при нагреве; б – при охлаждении



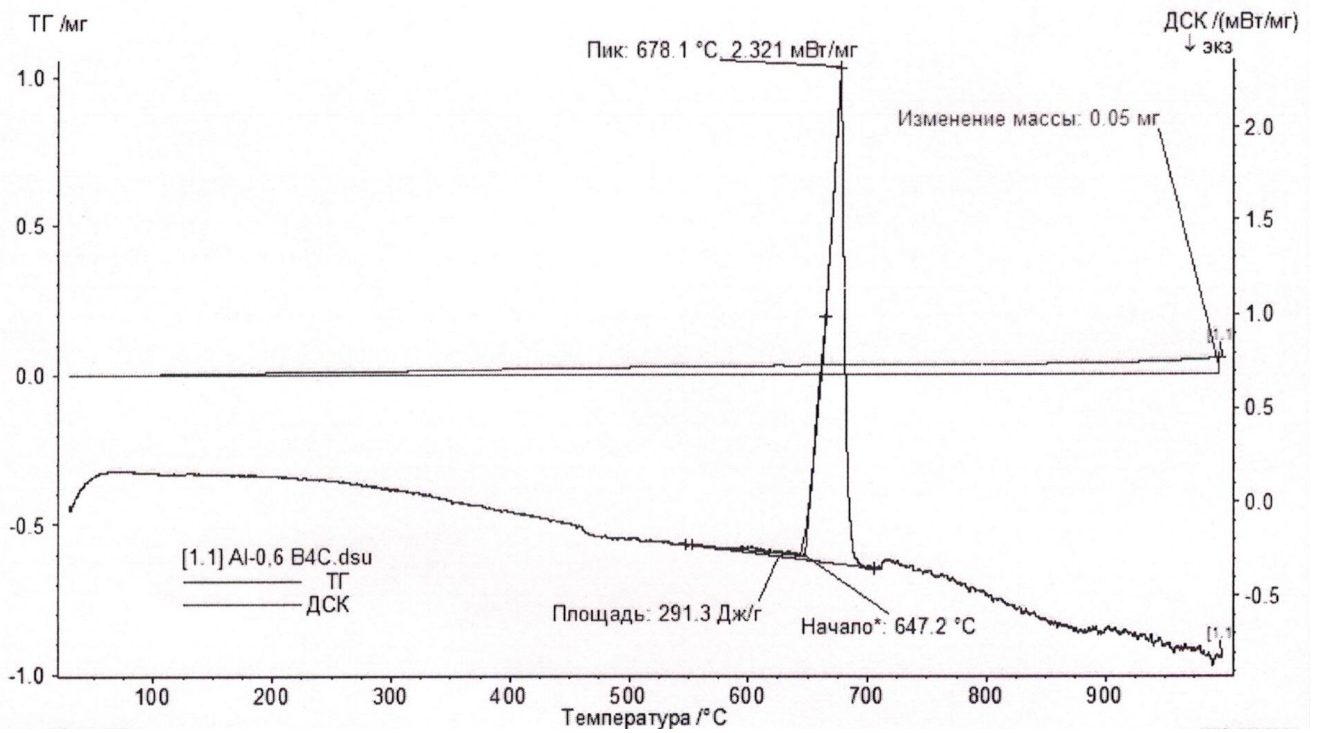
а



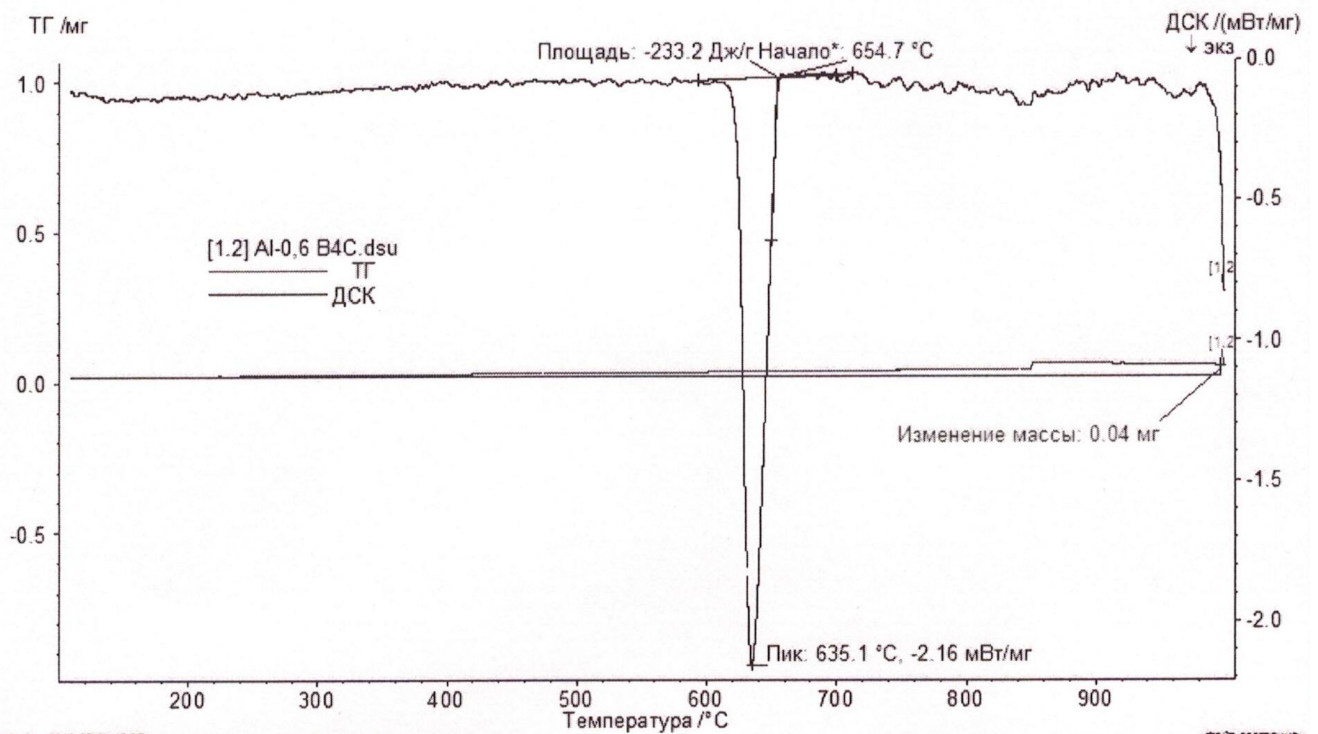
б

Рисунок 4.13 – Кривые ТГ и ДСК дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава Al-0,35TiC:

а – при нагреве; б – при охлаждении



а



б

Рисунок 4.14 – Кривые ТГ и ДСК дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава Al-0,32C₂Al₃B₄₈: а – при нагреве; б – при охлаждении

Результаты термического анализа подтверждают закономерности структурообразования дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов. Чем больше интервал кристаллизации, тем больше размер зерна. По данным металлографического анализа средний размер зерна убывает в следующем ряду сплавов: (Al-Ti-C) → (Al-B-C) → (Al-Zr-C). В такой же последовательности убывает интервал кристаллизации сплавов. Например, средняя величина зерна в сплавах с содержанием армирующих компонентов около 0,3 мас.% и скорости охлаждения 50 °C/с составляет 50, 40 и 25 мкм соответственно для систем, армированных TiC, C₂Al₃B₄₈ и ZrC, что видно на микроструктуре рисунок 4.15.

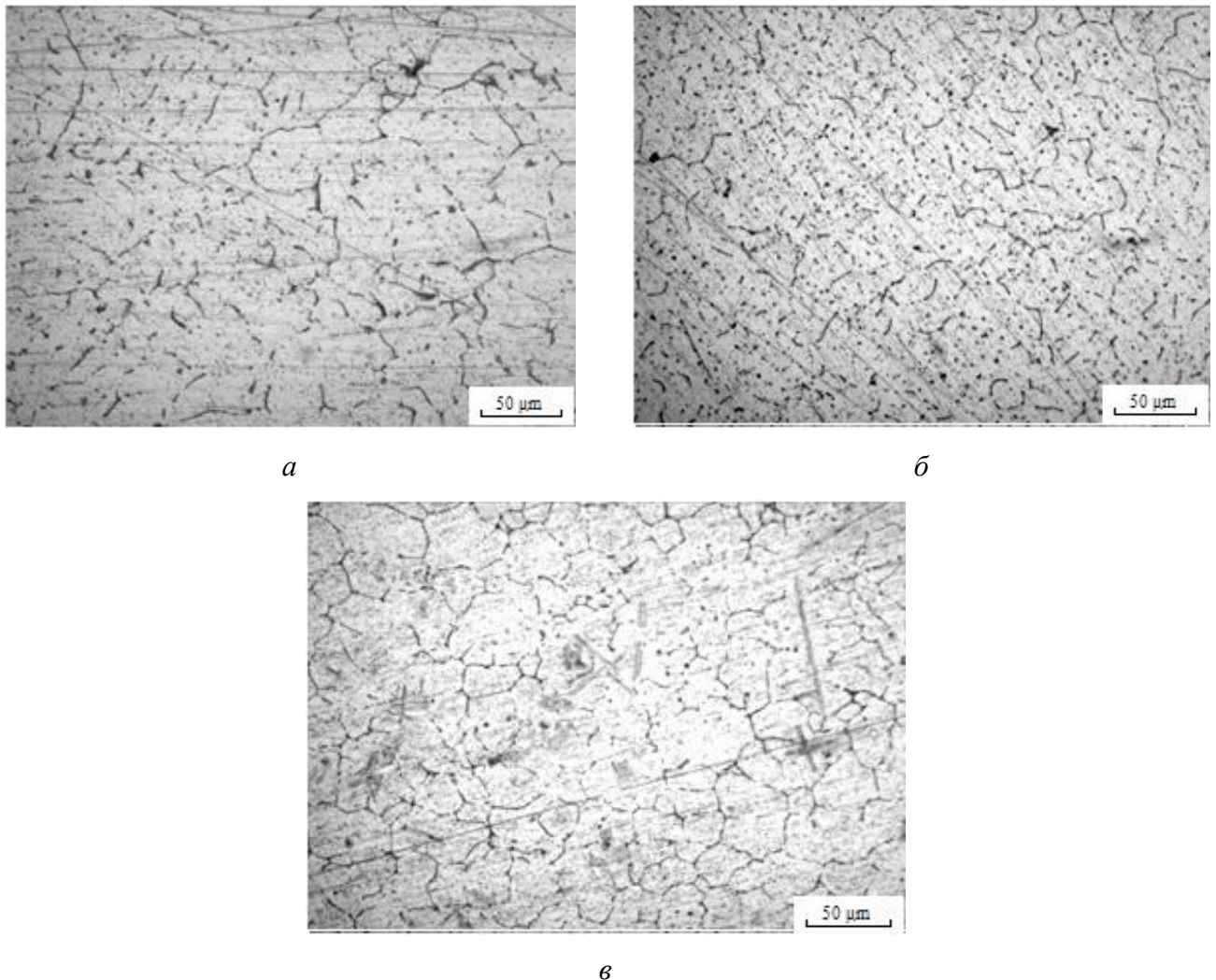


Рисунок 4.15 – Микроструктура дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов, упрочненных дискретными частицами с применением армирующих лигатур:

a – система Al-B-C (0,15% C₂Al₃B₄₈);

б – система Al-Zr-C (0,25% ZrC); *в* – система Al-Ti-C (1,16% TiC)

Значения энтальпии более отрицательны для сплавов системы Al-Zr-C, что свидетельствует о термодинамической устойчивости первично кристаллизующихся алюминидов циркония и их высоком химическом сродстве к алюминию. Поэтому частицы ZrC, на которых кристаллизуются алюминиды циркония, в большей степени удовлетворяют требованиям потенциальных центров кристаллизации алюминиевого твердого раствора. Следует отметить, что при повышенных концентрациях армирующих частиц в структуре сплава Al-1,46Ti-0,37C возможно появление иглообразных выделений Al_3Ti (рисунок 4.16), снижающих пластичность сплава.

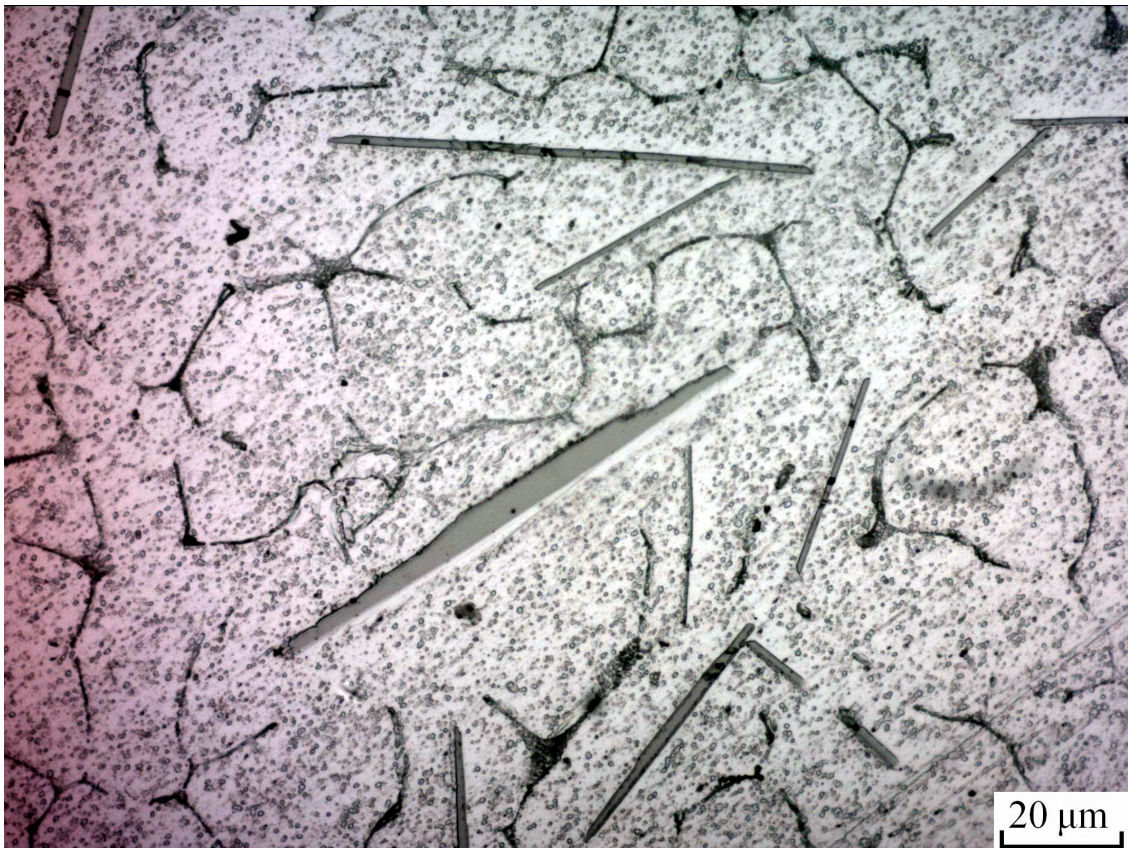
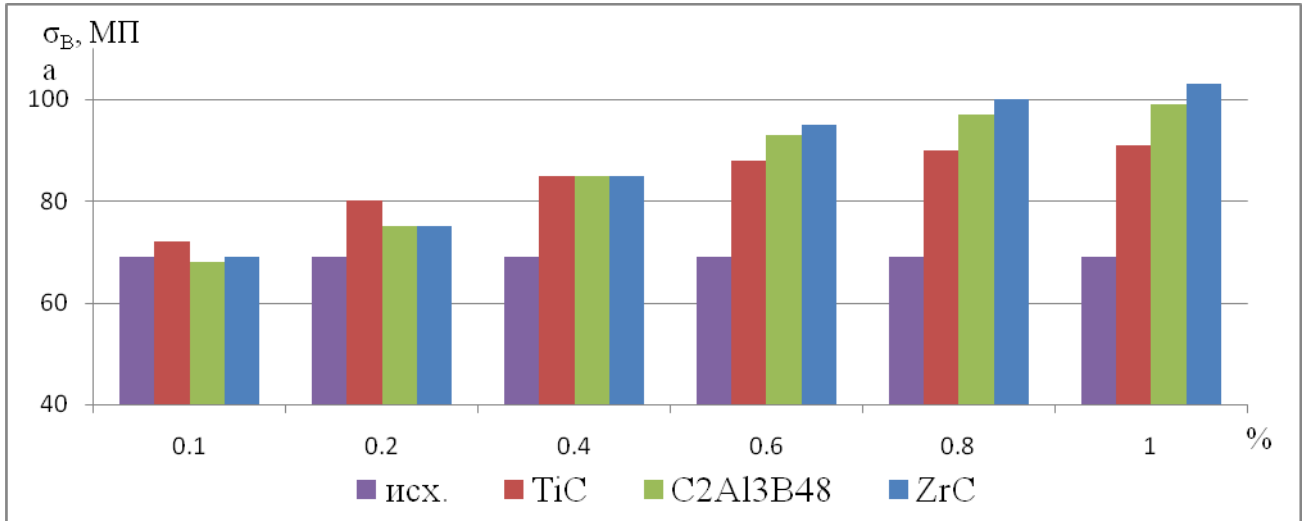


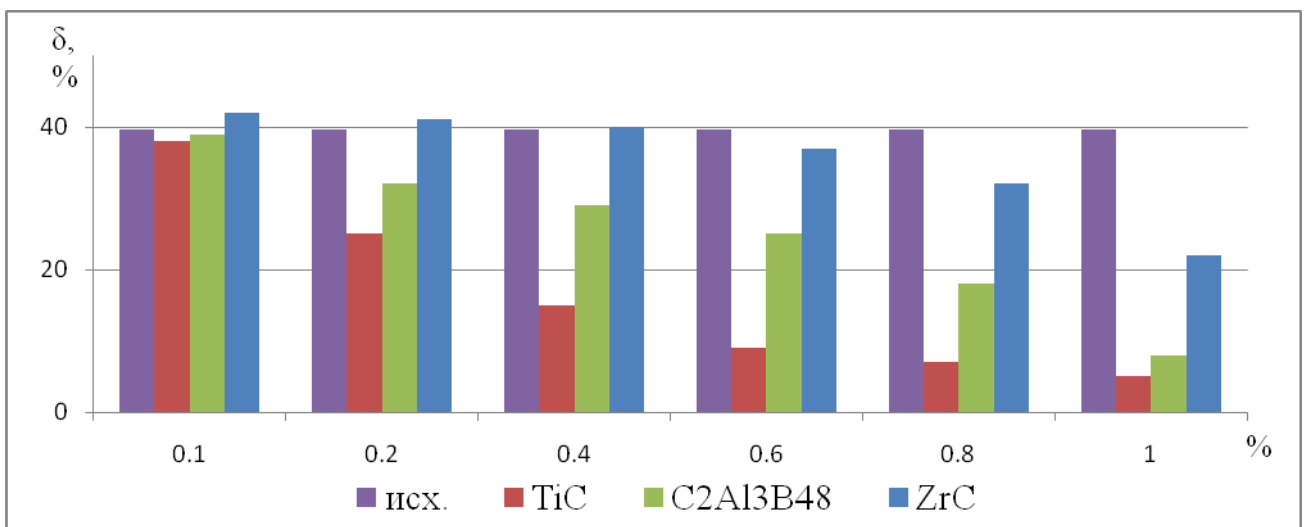
Рисунок 4.16 – Структура дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава Al-1,46Ti-0,37C

Структура дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава оказывает существенное влияние на механические свойства (рисунок 4.17).

Из рисунка 4.17 следует, что с повышением количества упрочняющей фазы предел прочности на разрыв увеличивается, а относительное удлинение сплава снижается.



a



б

Рисунок 4.17 – Зависимость содержания армирующих частиц на предел прочности на разрыв (*a*) и на относительное удлинение (*б*) в дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавах

Из рисунка 4.17 следует, что с повышением количества упрочняющей фазы предел прочности на разрыв увеличивается, а относительное удлинение сплава снижается. При этом дисперсные частицы TiC и ZrC увеличивают

электросопротивление технического алюминия марки А6 на 11-19 %, а частицы $C_2Al_3B_{48}$ – снижают на 7 %.

4.5. Алюминиевые сплавы с магнием и кремнием для прессования и возможность их упрочнения армирующими лигатурами

4.5.1. Влияние легирующих элементов на свойства низколегированных сплавов системы Al-Mg-Si

Главными легирующими элементами в сплавах системы Al-Mg-Si являются магний и кремний, образующие стабильное химическое соединение - силицид магния Mg_2Si (63,2 % Mg и 36,8 % Si), растворимость которого в алюминии снижается от максимальной (1,85 % при 595 °С) до практически нулевой при комнатной температуре, что и позволяет получать упрочнение при термической обработке сплавов. В этих сплавах обычно присутствуют и другие элементы, такие как марганец, хром, медь, титан, ванадий, цинк, железо, свинец, олово и др. Одни специально вводятся в состав сплава в качестве легирующих и модифицирующих добавок, другие присутствуют в нем в виде примесей.

Детально влияние магния и кремния и их соотношения на прочностные свойства деформируемых сплавов системы Al-Mg-Si после закалки и старения было исследовано в 40-х годах прошлого столетия С. М. Вороновым [123]. Он показал, что предел прочности при растяжении растет с увеличением их суммарного содержания в составе сплавов (рисунок 4.18). При этом наибольшая прочность наблюдалась у сплавов, имеющих избыток кремния (при отношениях $Mg : Si = 0,67$ и $Mg : Si = 1,0$), относительно сплавов, расположенных в квазибинарном сечении Al-Mg₂Si (при отношении $Mg : Si = 1,73$). Таким образом, из условия достижения максимальной прочности состав сплава в соответствии с

рекомендациями С. М. Воронова должен выбираться таким, чтобы на 1 массовую долю магния приходилось примерно 1-1,5 массовых долей кремния.

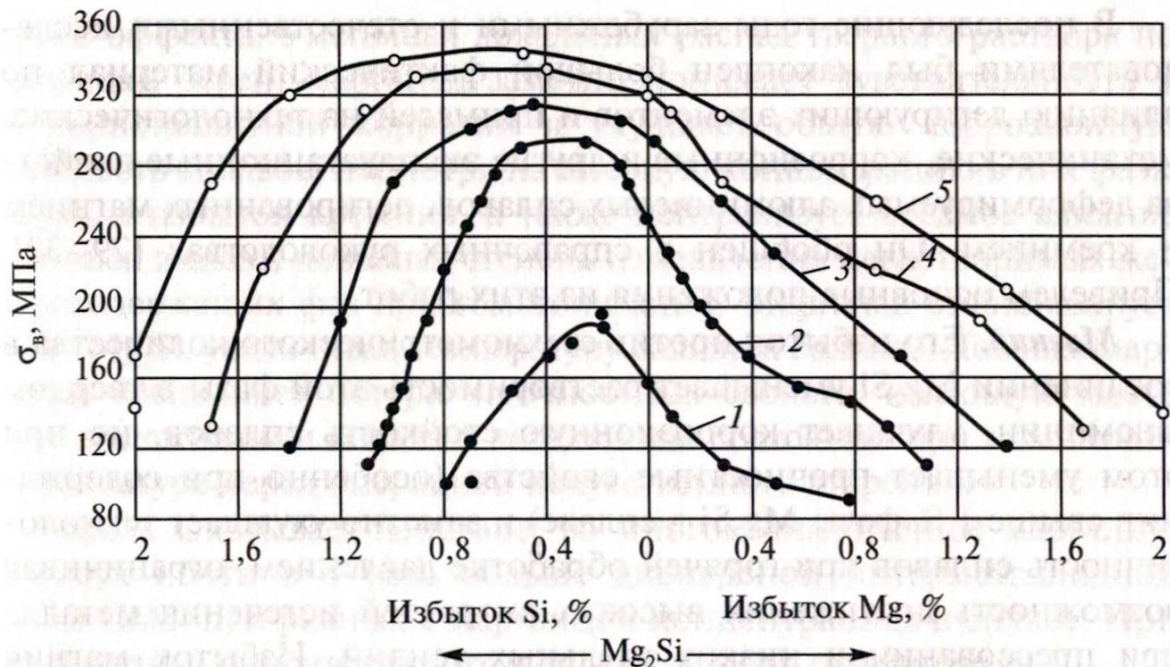


Рисунок 4.18 – Влияние магния и кремния на эффект упрочнения при термической обработке (закалка с 530 °С, искусственное старение при 150 °С в течение 24 ч) сплавов с различным их суммарным содержанием:

1 - 0,8 %; 2 - 1,1 %; 3 - 1,4 %; 4 - 1,7 %; 5 - 2,2 % [123]

В последующие годы зарубежными и отечественными исследователями был накоплен большой фактический материал по влиянию легирующих элементов и примесей на технологические, механические, коррозионные и другие эксплуатационные свойства деформируемых алюминиевых сплавов, легированных магнием и кремнием. Он обобщен в справочных руководствах [124-127]. Приведем основные положения из этих работ.

Титан. Служит модифицирующей добавкой, измельчающей (особенно при совместном введении с бором или углеродом) литое зерно, а также снижающей склонность к горячеломкости малолегируемых Al-Mg-Si сплавов. Используется для устранения горячих трещин при литье слитков. Благодаря интенсивному измельчению литой структуры титан способствует повышению технологичности

сплавов при прессовании профилей. Немного повышает пластичность сплавов в состоянии T5.

Цирконий. При малых концентрациях выделяется из твердого раствора при гомогенизации и образует дисперсную интерметаллидную фазу Al_3Zr . Значительно повышает температуру рекристаллизации прессованных полуфабрикатов. Улучшает пластичность сплавов в состоянии T5, а также их способность к поглощению кинетической энергии удара.

Бор. Способствует повышению электропроводности алюминиевых сплавов, поскольку связывает такие примеси, как титан и ванадий, в нерастворимые соединения. Служит модифицирующей добавкой, измельчающей (при совместном введении с титаном) литое зерно. При содержании более 0,0005% способствует повышенному износу деформационного инструмента и может приводить к образованию поверхностных дефектов (рисок, налипов) на прессованных изделиях из-за появления в структуре грубых включений TiB_2 .

Следует отметить, что химический состав оказывает также существенное влияние на одну из важнейших технологических характеристик термически упрочняемых сплавов - устойчивость твердого раствора, под которой понимают их способность сохранять пересыщение в процессе охлаждения с температуры горячей деформации. Для деформируемых алюминиевых сплавов, легированных магнием и кремнием, уже во время прессования достигаются температуры, достаточные для растворения упрочняющих элементов. Например, температура профиля из сплава 6063, выходящего из матрицы, составляет примерно 510 °C и превышает температуру солидуса сплава (близкую к 490 °C). Поэтому если сплав во время его охлаждения на столе пресса способен сохранить пересыщение, то здесь можно осуществить закалку профиля, исключив тем самым его нагрев под закалку в специальных печах с водяными ваннами. При этом скорость охлаждения, необходимую для получения 95 % прочности, достигаемой при закалке из печи, считают критической. Критическая скорость охлаждения тем меньше, чем менее легирован (магнием, кремнием, медью и другими элементами) сплав. Добавки элементов, образующих дисперсные интерметаллидные фазы

(марганца, хрома, ванадия и др.), облегчают зарождение фазы Mg_2Si и таким образом уменьшают устойчивость твердого раствора, увеличивая чувствительность сплава к охлаждению при закалке. В этом же направлении действует и избыток кремния, растворимость которого в алюминии (1,65 % при 577 °С) значительно ниже по сравнению с магнием, повышенная растворимость которого (17,4 % при 449 °С) способствует меньшей степени пересыщения твердого раствора и, соответственно, возрастанию его устойчивости.

В порядке уменьшения устойчивости твердого раствора сплавы располагаются в ряд: 6060, 6063, 6061, 6082. При этом если для профилей из сплавов 6060 или 6063 для закалки достаточно простого охлаждения профиля на воздухе со скоростью не менее 50 °С/мин, то в случае сплава 6061 для тех же толщин стенок требуется уже водяное охлаждение со скоростью не менее 315 °С/мин. Чем выше устойчивость твердого раствора, тем проще выпускать сложные профили: малая интенсивность охлаждения их на столе прессы приводит к меньшим искажениям формы и позволяет получать гарантированный уровень свойств во всем объеме профиля.

Таким образом, элементы, входящие в состав алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si, не только оказывают заметное влияние на уровень механических свойств, коррозионную стойкость и другие эксплуатационные характеристики, но и существенно сказываются на технологичности сплавов в процессе производства слитков и особенно прессованных изделий, что может потребовать применения специального оборудования или служить причиной увеличения издержек производства.

Жесткая конкуренция на современном мировом рынке прессованных изделий из алюминиевых сплавов и стремление их производителей к максимальному снижению издержек производства (за счет снижения стоимости металла, увеличения производительности прессовых линий, сокращения отходов и повышения выхода годной продукции, применения прессового инструмента с большим ресурсом работы и т. п.) во многом определили направление исследований и разработок по применению новых сплавов.

4.5.2. Исследование возможности получения композиционных термически неупрочненных сплавов на основе сплава АД31

Сплавы на основе алюминия, упрочненные частицами ZrC, TiC, $C_2Al_3B_{48}$ и сохраняющие достаточную пластичность могут быть применены в качестве деформируемых термически неупрочненных сплавов для прессования. Поэтому в следующем разделе работы оценили возможность применения армирующих лигатур для упрочнения сплавов системы Al-Mg-Si, в частности сплавов АД31 (6063), широко применимых в промышленности для производства прессованных полуфабрикатов в различных состояниях поставки [113]: в отожженном состоянии (М); после закалки и естественного старения (Т); после закалки и искусственного старения (Т4). В таблице 4.4 представлены результаты исследований механических свойств термически не обработанных сплавов системы Al-Mg-Si, упрочненных армирующими частицами, в литом и деформированном состояниях в сравнении со свойствами промышленных сплавов после термической обработки.

Таблица 4.4 – Механические свойства термически обработанных промышленных сплавов в сравнение со свойствами термически необработанных дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов

Маркировка промышленных и композиционных сплавов	Состояние поставки прессованных полуфабрикатов и количество упрочняющих фаз в композиционных сплавах, мас.%	σ_B , МПа	δ , %
Термически обработанные прессованные полуфабрикаты промышленных сплавов [113]			
6063 АД31	Мягкое отожженное состояние	100	29
	Закалка и естественное старение	167	20
	Закалка и искусственное старение	230-235	10

Продолжение таблицы 4.4

Термически необработанные в литом и деформированном состоянии дисперсно-упрочненные алюминиевые сплавы			
4-1	АД31+0,1TiC (литое состояние)	111,6	9,0
	АД31+0,1TiC (суммарная деформация 60 %)	248,1	10,0
4-2	АД31+0,1C ₂ Al ₃ V ₄₈ (литое состояние)	106,3	12,0
	АД31+0,1C ₂ Al ₃ V ₄₈ (суммарная деформация 60 %)	218,6	9,5
4-3	АД31+0,3C ₂ Al ₃ V ₄₈ (литое состояние)	110,4	10,0
	АД31+0,3C ₂ Al ₃ V ₄₈ (суммарная деформация 60 %)	257,8	9,0
4-4	АД31+0,1ZrC (суммарная деформация 60 %)	245,4	9,4
	АД31+0,6ZrC (литое состояние)	127,1	12,0
	АД31+0,6ZrC (суммарная деформация 60 %)	267,3	8,2

Как следует из таблицы 4.4 сплавы 6063(АД31) после деформационной обработки и искусственного старения имеют прочность на уровне 230 МПа. Применение армирующих лигатур для упрочнения низколегированных сплавов системы Al-Mg-Si позволяет повысить их прочность до 267,3 МПа, т.е. на 16 %, при этом исключается из технологического процесса термообработка сплавов. Упрочняющие фазы ZrC, TiC, C₂Al₃V₄₈, присутствующие в сплаве в виде тонкодисперсных частиц, способствуют измельчению структуры и повышают температуру рекристаллизации. Оптимизируя состав армирующих лигатур и технологию их получения можно создавать композиционные сплавы с прочностью не менее 300 МПа без термической обработки, что позволит их использовать для силовых, несущих конструкций.

4.5.3. Промышленная апробация армирующих лигатур на сплаве АД31

Апробация проходила на действующем Литейно-прессовом заводе «СЕГАЛ».

Приготовление сплава осуществлялась на пламенной печи поворотного типа емкостью 25т. Технические характеристики печи приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Технические характеристики пламенной печи

№ п/п	Наименование показателей	Единица измерения	Величина
1	Тип печи: поворотная		
2	Тип топлива: рабочие горелки: печное топливо, нефть зажигающие горелки: пропан		
3	Емкость ванны печи по жидкому металлу	тн	25
4	Производительность по переплаву	тн/ч	5,0
5	Температура сливаемого металла	°С	700-750
6	Максимальная температура газов в печи	°С	1100
7	Расход топлива на переплав тонны шихты	л/тн	75
8	Потребляемая мощность при работе 2-ух горелок	ккал/ч	5000×10 ³
9	Состав загружаемого материала: чушки первичного алюминия лом, отходы алюминия, чушки переплава оборотные отходы	%	40-60 20-40 остальное
10	Размеры ванны печи: длина ширина глубина	мм	4000 4800 630
11	Наружные размеры печи: длина ширина глубина	мм	4784 5984 6900
12	Расход воды на охлаждение двери и обрамления	м ³ /час	50
13	Теплотворная способность печного топлива	ккал/кг	не менее 9500
14	Электропитание: напряжение частота тока число фаз	В Гц шт	380 50 3

Продолжение таблица 4.5

№ п/п	Наименование показателей	Единица измерения	Величина
15	Цепи управления:		
	напряжение	В	220/110
	частота тока	Гц	50
	число фаз	шт	1

Литье осуществлялось на литейной машине с тепловыми насадками (система HOT TOP), предназначенными для производства цилиндрических слитков. Технические характеристики литейной машины приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Технические характеристики литейной машины

№ п/п	Наименование показателей	Единица измерения	Величина
1	Количество одновременно отливаемых слитков:	шт	
	диаметр 127 мм		92
	диаметр 145 мм		64
	диаметр 178 мм		48
	диаметр 215 мм		36
2	Максимальная длина слитков	мм	6750
3	Вес отливаемых слитков длиной 6750мм:	кг	
	диаметром 127 мм		20971
	диаметром 145 мм		19138
	диаметром 178 мм		21435
	диаметром 215 мм		23887
4	Производительность при литье слитков:	тн/ч	
	диаметром 127 мм		28,9
	диаметром 145 мм		22,8
	диаметром 178 мм		20,2
	диаметром 215 мм		19,2

Продолжение таблица 4.6

№ п/п	Наименование показателей	Единица измерения	Величина
5	Скорость литья: литейная машина № 1 литейная машина № 2	мм/мин	0-500 0-920
6	Допустимая нагрузка на платформу	тн	30
7	Диаметр барабана для намотки троса	мм	250
8	Диаметр стальных тросов	мм	20
9	Количество тросов	шт	4
10	Длина тросов	м	2 шт – 21,8 2 шт – 24,1
11	Мощность электродвигателя	кВт	5,5
12	Передаточное число привода		1537
13	Мощность электродвигателя маслостанции	кВт	3,0
14	Расход охлаждающей воды	м ³ /час	300-350
15	Температура охлаждающей воды	°С	15-30

Режим литья и фактические показания приборов приведены в таблицы 4.7.

Таблица 4.7 – Режим литья слитков Ø 178мм по действующей технологии и по фактическим показаниям приборов

Параметры	Температура литья, °С			Скорость литья, мм/мин	
	печь (запуск литья)*	металло провод**	коллектор***	запуск литья	процесс литья
Технология	725-735	705-725	680-695	95-105	115-120
Фактические	725	719	692	100	115

Примечания:

* - температура расплава замеряется термопарой, установленной в печь через окно сливного лотка;

** - температура расплава замеряется термопарой, установленной в металлопроводе рядом со сливным лотком печи;

*** - температура расплава замеряется термопарой в центральной зоне коллектора.

Армирующая лигатура была в виде гранул. Ввод гранул осуществлялся в распределительную коробку. В процессе замешивания гранул было выявлено, что они находятся на поверхности расплава и их ввод требует специального оборудования.

Из отлитых слитков были отпрессован профиль КП 4530 системы СИАЛ на автоматизированном прессовом комплексе с прессом усилием 2100 ТС. Механические свойства отпрессованных профилей приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Механические свойства

№ п/п	Сплав	Состояние поставки прессованных полуфабрикатов**	σ_B , МПа	δ , %
1	АД31 исходный*	Искусственное старение	238,4	11,4
2	АД31+0,1TiC	Термически не упрочненные	240,2	11,1
3	АД31+0,1C ₂ Al ₃ B ₄₈	Термически не упрочненные	204,7	6,7
4	АД31+0,1ZrC	Термически не упрочненные	232,1	10,3

Примечание:

* - упрочнен прутковой лигатурой Al-5Ti-1B;

** - закалка в момент выхода из матрицы профиля произведена на всех образцах.

Как видно из полученных результатов армирующие лигатуры систем Al-Ti-C и Al-Zr-C могут использоваться в качестве альтернативы общепринятой модифицирующей лигатуре Al-5Ti-1B.

4.6. Выводы по главе

1. Разработана технология получения армирующих лигатур систем Al-Ti(Zr)-C, Al-B-C, в которых упрочняющие углеродсодержащие фазы в количестве до 5 мас.% синтезированы непосредственно в расплаве при температурах 1000-

1100 °С с последующей кристаллизацией в металлических формах при скоростях охлаждения 50-150 °С/с.

2. Исследованы микроструктура и фазовый состав армирующих лигатур. В структуре всех лигатур выявлены три фазы: алюминиевый твердый раствор (Al_α), микрогабаритные частицы ZrC , TiC , $C_2Al_3B_{48}$, равномерно распределенные в металлической матрице, алюминиды титана, циркония и бориды игольчатой или пластинчатой морфологии. С повышением скорости охлаждения сплавов с 50 до 450 °С/с происходит измельчение структурных составляющих лигатуры в 5-10 раз.

3. С применением прутковых армирующих лигатур при температурах 740-760 °С получены литые образцы из дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов для исследований. По данным термического анализа образцов интервал кристаллизации сплавов убывает в ряду: $(Al-Ti-C) \rightarrow (Al-B-C) \rightarrow (Al-Zr-C)$, в такой же последовательности уменьшается размер зерна и повышается прочность сплава.

4. Установлено, что армирующая лигатура системы $Al-B-C$ наряду с повышением прочности технического алюминия снижает его электросопротивление за счет рафинирующего эффекта, поэтому её можно рекомендовать для получения дисперсно-упрочненных сплавов электротехнического назначения.

5. Применение армирующих лигатур для сплавов системы $Al-Mg-Si$ приводит к повышению их прочности при сохранении достаточной пластичности. Наибольший эффект достигнут с применением армирующей лигатуры системы $Al-Zr-C$. При содержании ZrC в сплаве АД31 в количестве 0,6 мас.% прочность деформированного дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава без термообработки повышается до 267,3 МПа, т.е. на 16 % по сравнению с термоупрочненным прессованным полуфабрикатом промышленного сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение задач, поставленных в работе, позволили сделать следующие выводы:

1. На основе термодинамического анализа обоснован выбор исходных компонентов для жидкофазного реакционного синтеза упрочняющих фаз, и возможность их образования при охлаждении и кристаллизации дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов.

2. На основе экспериментального исследования смачивания расплавом алюминия частиц карбидов и боридов, образовавшихся в реакциях *in-situ*, научно обоснована и экспериментально подтверждена устойчивость дисперсных систем и возможность равномерного распределения упрочняющих фаз в литой матрице.

3. Разработана технология получения армирующих лигатур систем Al-Ti(Zr)-C, Al-B-C, в которых упрочняющие углеродсодержащие фазы в количестве до 5 мас.% синтезированы непосредственно в расплаве при температурах 1000-1100 °C с последующей кристаллизацией в металлических формах при скоростях охлаждения 50-150 °C/с.

4. Исследованы микроструктура и фазовый состав армирующих лигатур. В структуре всех лигатур выявлены три фазы: алюминиевый твердый раствор (Al_α), микроразмерные частицы ZrC , TiC , $C_2Al_3B_{48}$, равномерно распределенные в металлической матрице, алюминиды титана, циркония и бориды игольчатой или пластинчатой морфологии. С повышением скорости охлаждения сплавов с 50 до 450 °C/с происходит измельчение структурных составляющих лигатуры в 5-10 раз.

5. С применением прутковых армирующих лигатур при температурах 740-760 °C получены литые образцы из дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов для исследований. По данным термического анализа образцов интервал кристаллизации сплавов убывает в ряду: (Al-Ti-C) \rightarrow (Al-B-C) \rightarrow (Al-Zr-C), в такой же последовательности уменьшается размер зерна и повышается прочность сплава.

6. Установлено, что армирующая лигатура системы Al-B-C наряду с повышением прочности технического алюминия снижает его электросопротивление за счет рафинирующего эффекта, поэтому её можно рекомендовать для получения дисперсно-упрочненных сплавов электротехнического назначения.

7. Применение армирующих лигатур для сплавов системы Al-Mg-Si приводит к повышению их прочности при сохранении достаточной пластичности. Наибольший эффект достигнут с применением армирующей лигатуры системы Al-Zr-C. При содержании ZrC в сплаве АД31 в количестве 0,6 мас.% прочность деформированного дисперсно-упрочненного композиционного сплава без термообработки повышается до 267,3 МПа, т.е. на 16 % по сравнению с термоупрочненным прессованным полуфабрикатом промышленного сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елагин, В.И. Пути развития высокопрочных и жаропрочных конструкционных алюминиевых сплавов в XXI столетии / В.И. Елагин // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - 2007. - №9. - 3-11 с.
2. Курганова, Ю.А. Эксплуатационные характеристики алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов и перспективы их использования на современном рынке конструкционных материалов / Ю.А. Курганова, Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, С.В. Курганов // *Металлы.* - 2011. - №4. - 71-75 с.
3. Не, Т.Г. Механические свойства при повышенных температурах КМ с алюминиевой матрицей, упрочненных дискретными включениями SiC / Т.Г. Не, К. Ся, Т.Г. Лэнгдон // *Современное машиностроение.* -1989, - №1, - 10-16 с.
4. Стацура, В.В. Перспективы создания литейных композиционных композиционных материалов / В. В. Стацура, В.В. Леонов, Л. И. Мамина, Л.А. Оборин, А.И. Череванов // *Литейное производство.* - 2003. - №2. - 11-12 с.
5. Оборин, Л.А. Пути повышения технико-экономических свойств материалов в производстве летательных аппаратов / Л.А. Оборин, В.В. Стацура, В.С. Биронт, А.И. Черепанов и др. // *Материалы Междунар. конф. САКС (Сибирский международный авиационно-космический салон).* - Красноярск, - 2002. - 232 с.
6. *Современные композиционные материалы* / Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. - М Мир, 1979. - 671 с.
7. Шалин, Р.Е. Получение металлических композиционных материалов методами пропитки / Р.Е. Шалин, А.А. Заболоцкий // *Литейное производство.* - 1993. - №4. - 8-13 с.
8. Панфилов, А.В. Литые композиционные материалы, армированные тугоплавкими дисперсными частицами / А.В. Панфилов // *Литейное производство.* - 1993. - №6. - 15-18 с.
9. Крушенко, Г.Г. Модифицирование алюминиевых сплавов

нанопорошками / Г.Г. Крушенко, М.Н. Фильков // Нанотехника. - 2007, - №4, - с. 58-64.

10. Крушенко, Г.Г. Применение ультрадисперсных порошков химических соединений при литье слитков из деформируемых алюминиевых сплавов / Г.Г. Крушенко, Т.Н. Миллер, М.Н. Фильков и др. // Цветные металлы. - 1992, - №10, - с. 56-58.

11. Иванов, А.А. Модифицирование алюминиевых сплавов нанопорошками с одновременным воздействием ультразвуковых колебаний / А.А. Иванов, Г.Г. Крушенко, Т.В. Лафетова, М.Н. Фильков // Литейщик России. - 2008, - №2, - с. 27-29.

12. Пат. РФ №2177047 Способ получения сплавов на основе алюминия / Заявка № 2000118829/02, приоритет от 18.07.2000 / Моисеев В.А., Стацур В.В., Гордеев Ю.И., Летуновский В.В.

13. Пат. РФ №2196840 Сплав на основе алюминия / Заявка № 2000118830/02, приоритет от 18.07.2000 / Моисеев В.А., Стацур В.В., Гордеев Ю.И., Летуновский В.В.

14. Крушенко, Г.Г. Обработка металлических расплавов с целью повышения прочности и качества отливок / Г.Г. Крушенко // Повышение прочности и качества отливок в машиностроении. – М.: Наука. - 1981. - с. 63-66.

15. А.с. СССР №731655 Способ модифицирования сплавов / Заявка №2685654/22-02, приоритет от 20.02.1978 / Г.Г. Крушенко, Г.Г. Кузьмин, И.С. Аношко и др.

16. Борисов, В.Г. Новые композиционные материалы на алюминиевой основе для машиностроения / В.Г. Борисов, А.А. Казаков // Цветные металлы. - 1997. - №4. - 71-73 с.

17. Mendoza-Ruiz, D. C. Dispersion of graphite nanoparticles in a6063 aluminum alloy by mechanical milling and hot extrusion [Text] / D. C. Mendoza-Ruiz, M. A. Esneider-Alcala, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida, M. Lopez-Gmez, R. Martinez-Sanchez // Reviews on advanced materials science. - 2008. - Vol. 18. - P. 280-283.

18. Арзамасов, Б. Н. Конструкционные материалы [Текст] / Б. Н.

Арзамасов. - М.: Машиностроение, - 1990. - 687 с.

19. Ковалева, А. В. Композиционные материалы в технике и исследование возможностей получения изделий из разнородных материалов в литейном производстве [Текст]: учебное пособие / А. В. Ковалева, А. А. Черный. - Пенза: Пензенский государственный университет, - 2008. - 161 с.

20. Андреева, А. В. Основы физикохимии и технологии композитов [Текст] / А. В. Андреева. - М.: Радиотехника, - 2001. - 191 с.

21. Balog, M. Forged HITEMAL: Al-based MMCs strengthened with nanometric hick Al_2O_3 skeleton [Text] / M. Balog, P. Krizik, M. Nosko, Z. Hajovska, M. Victoria Castro Riglos, W. Rajner, D.-S. Liu et al. // Materials Science and Engineering: A. - 2014. - Vol. 613. - P. 82–90. doi:10.1016/j.msea.2014.06.070.

22. Habibnejad-Korayem, M. Work hardening behavior of Mg-based nanocomposites strengthened by Al_2O_3 nano-particles [Text] / M. Habibnejad-Korayem, R. Mahmudi, W. J. Poole // Materials Science and Engineering: A. - 2013. - Vol. 567. - P. 89-94. doi:10.1016/j.msea.2012.12.083.

23. Ustinov, A. Diffusion welding of aluminium alloy strengthened by Al_2O_3 particles through an Al/Cu multilayer foil [Text] / A. Ustinov, Y. Falchenko, T. Melnichenko, A. Shishkin, G. Kharchenko, L. Petrushinets // Journal of Materials Processing Technology. - 2013. - Vol. 213, № 4. - P. 543–552. doi:10.1016/j.jmatprotec.2012.11.012.

24. Sun, W. Preparation of nano- Al_2O_3 dispersion strengthened coating via coating-substrate co-sintering and underwater shock wave compaction [Text] / W. Sun, X. Li, K. Hokamoto // Ceramics International. - 2013. - Vol. 39, № 4. - P. 3939-3945. doi:10.1016/j.ceramint.2012.10.241.

25. Литой композиционный материал: (По материалам журналов «Modern Casting» и «Foundry Management and Technolodgy») // Литейное производство. - 1992. - №8. - 30-31 с.

26. Балашов, Б.А. Получение алюминиевых сплавов методом плазменного напыления / Б.А. Балашов, Г.Г. Крушенко // Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. Ч. 2.: Тез. докл. 5-го

Всесоюзного совещания. – М.: Черметинформация. - 1989. - 24 с.

27. Балашов, Б.А. Зависимость величины зерна алюминия от способа производства лигатуры алюминия-цирконий / Б.А. Балашов, Г.Г. Крушенко // Цветные металлы. - 1989. - №5. - 92-93 с.

28. Белоусов, Н.Н. Литье с кристаллизацией под давлением композитов на алюминиевой основе / Н.Н. Белоусов // Литейное производство. - 1992. - №6. - 14-16 с.

29. Калужский, Н.А. О новом методе синтеза алюминиевых сплавов и композиционных материалов на их основе / Н.А. Калужский, В.Г. Борисов // Технология легких сплавов. - 1990. - № 12. - 9-11 с.

30. Оборин, Л.А. Интегрированный пакет программ «Компьютерный помощник технолога-литейщика» / Л.А. Оборин, А.И. Черепанов, А.Е. Цветков и др. // Литейное производство. - 1991. - №12. - 17-18 с.

31. Семенов, Б. И. Концепции и средства управления формированием кристаллического строения отливок в новых методах литья / Б. И. Семенов, В. С. Иванова // Литейное производство. - 2001. - №5. - 20-25 с.

32. Заболоцкий, А.Л., Варшавский В.Я., Каримбаев Т.Д., Павлов В.И. - Порошковая металлургия, 1983, № 4, с. 59-63.

33. Заболоцкий, А.А., Салибеков С.Е. - Металловедение и термическая обработка металлов, - 1978, - № 10, - 49-52 с.

34. Amateau, M.F. - J. Composite Materials, 1976, № 10, p. 279-296.

35. Kelly, A. Strong Solids. Oxford: Clarendon Press, 1973. 261 p.

36. Prewo, K.M. Composite Materials, 1978; v. 12, № 1, p. 40.

37. Tsuchida T. Synthesis of Al_3BC in air from mechanically activated Al-B-C powder mixtures [Text] / T. Tsuchida, T. Kan // Journal of the European Ceramic Society - 1999. - Vol. 19.

38. R. Riedel, Adv. Mater. 6 (1994) 549-560.

39. Halverson D.C. Processing and microstructural characterization of B_4C -Al cermets [Text] / D.C. Halverson, A.J. Pyzik, I.A. Aksay // Ceramic Engineering and Science Proceedings, - 1985. - Vol. 6, - P. 736-744.

40. Pyzik A.J. Al-B-C Phase development and effects on mechanical properties of B₄C/Al-derived composites [Text] / A.J. Pyzik, D.R. Beaman // Journal of the American Ceramic Society, -1995. - Vol. 78, - P. 305-312.
41. Meyer F.D. Synthesis and crystal structure of Al₃BC, the first boridecarbide of aluminium [Text] / F.D. Meyer, H. Hillebrecht // Journal of Alloys and Compounds. - 1997. - Vol. 252, - P. 98-102.
42. Arslan G. Quantitative X-ray diffraction analysis of reactive infiltrated boron carbide-aluminium composites [Text] / G. Arslan, F. Kara, S. Turan // Journal of the European Ceramic Society. - 2003. - Vol. 23. - P. 1243-1255.
43. Lee K.B. Reaction products of Al-Mg/B₄C composite fabricated by pressureless infiltration technique [Text] / K.B. Lee, H.S. Sim, S.Y. Cho, H. Kwon // Materials Science and Engineering: A. - 2001. - Vol. 302. - P. 227-234.
44. Luo Z.P. Interfacial microstructure in a B₄C/Al composite fabricated by pressureless infiltration [Text] / Z.P. Luo, Y.G. Song, S.Q. Zhang, D.J. Miller // Metallurgical and Materials Transactions A. - 2012. - Vol. 43. - P. 281-293.
45. Lloyd D.J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites [Text] / D.J. Lloyd // International Materials Reviews. - 1994. - Vol. 39, - P. 1-23.
46. Ikuhara Y. High resolution transmission electron microscopy studies of metal/ceramics interfaces [Text] / Y. Ikuhara, P. Pirouz // Microscopy Research and Technique. - 1998. - Vol. 40, - P. 206-241.
47. Luo Z.P. Effect of the interfacial bonding status on the tensile fracture characteristics of a boron-fiber-reinforced aluminum composite [Text] / Z.P. Luo, C.Y. Sun // Materials Characterization. - 2003. - Vol. 50, - P. 51-58.
48. Viala J.C. Composition and lattice parameters of a new aluminium-rich borocarbide [Text] / J.C. Viala, G. Gonzales, J. Bouix // Journal of Materials Science Letters. - 1992. - Vol. 11, - P. 711-714.
49. J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, Z.J. Lin, Appl. Phys. Lett. - 2006. - Vol. 89, - P. 0219171-0219173.
50. Wenjie, T. Morphology stability of Al₃BC phase in aluminum alloys [Text]

/ T. Wenjie, L. Pengting, L. Xiangfa // Journal of Alloys and Compounds. - 2014. - Vol. 583, - P. 329-334.

51. Zhang Y.J. Mechanical properties and damping capacity after grain refinement in A356 alloy [Text] / Y.J. Zhang, N.H. Ma, Y.K. Le, S.C. Li, H.W. Wang // Materials Letters. - 2005. - Vol. 59, - P. 2174-2177.

52. Lee C.D. Effects of microporosity on tensile properties of A356 aluminum alloy [Text] / C.D. Lee // Materials Science and Engineering: A. - 2007. - Vol. 464, - P. 249-254.

53. Jian X. Refinement of eutectic silicon phase of aluminum A356 alloy using high-intensity ultrasonic vibration [Text] / X. Jian, T.T. Meek, Q. Han // Scripta Materialia. - 2006. - Vol. 54, - P. 893-896.

54. Sharma S.R. Effect of friction stir processing on fatigue behavior of A356 alloy [Text] / S.R. Sharma, Z.Y. Ma, R.S. Mishra // Scripta Materialia. - 2004. - Vol. 51, - P. 237-241.

55. A. Grytsiv and P. Rogl, Aluminium – Boron – Carbon, Refractory Metal Systems, G. Effenberg and S. Ilyenko, Ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2009, p 10-38.

56. Постников, В.С. - В кн.: Релаксационные явления в металлах и сплавах. М.: Металлургия, - 1963, - 81-87 с.

57. Рыкалин, Н.Н., Шоршоров М.Х., Красулин Ю.Л. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, - 1965, т. 1, - № 1, - 29-36 с.

58. Петрунин, И.Е. Физико-химические процессы при пайке. М.: Высшая школа. 1977. 280 с.

59. Kocherginsky, D.M., Reddy R.G. In situ processing of Al/SiC composite. Proc. Symp. "In situ reactions for synthesis of composites ceramics, and intermetallics". Nevada: Las Vegas, 1995. P. 159-167.

60. Петрунин, А.В. О влиянии модифицирования наноразмерными тугоплавкими частицами на структуру и свойства алюмоматричных композитов / А.В. Петрунин, А.В. Панфилов, А.А. Панфилов // Литейное производство. - 2009. - № 10. - 17-20 с.

61. Чернышова, Т.А. Композиционные материалы с матрицей из

алюминиевых сплавов, упроченных частицами, для пар трения скольжения / Т.А. Чернышова, Ю.А. Курганова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, И.В. Катин, А.В. Панфилов, А.А. Панфилов // Конструкции из композиционных материалов. - 2007, - № 3, - 38-48 с.

62. Прусов, Е.С. Разработка и внедрения комплексно-армированных алюмоматричных композиционных сплавов системы [Al]-TiO₂-B(C)-Ti-SiC // Автореф. дисс. к-та техн. наук, / Владимир, - 2012.

63. Прусов, Е.С. Термодинамический анализ и модель взаимодействия компонентов при синтезе композиционных материалов на основе систем Al-TiO₂-B-SiC и Al-TiO₂-C-SiC / Е.С. Прусов, А.В. Панфилов, А.А. Панфилов // Литейщик России. - № 9. - 2009. - 30-33 с.

64. Jiang, W.H. Synthesis of TiC/Al composites in liquid aluminum Text / W.H. Jiang, G.H. Song, X.L. Han, C.L. He, H.C. Ru // Materials Letters, 1997. -Vol.32 - P.63-65.

65. Yang, Bin. Effect of Ti/C additions on the formation of Al₃Ti of in situ TiC/Al composites Text / Bin Yang, Guoxiang Chen, Jishan Zhang // Materials & Design, 2001.- Vol.22.- P.645-650.

66. Premkumar, M.K. Al-TiC particulate composite produced by a liquid state in situ process Text / M.K. Premkumar, M.G. Chu // Materials Science and Engineering, 1995. Vol.202A. – P.172-178.

67. Sahoo, P. Microstructure-property relationships of in situ reacted TiC / Al-Cu metal matrix composites Text / P. Sahoo, M.J.Koczak // Materials Science and Engineering, 1991. - Vol.F131. - P. 69-76.

68. M. T. Agne , Reactions Between Ti₂AlC, B₄C, and Al and Phase Equilibria at 1000 °C in the Al-Ti-B-C Quaternary System, M. T. Agne, B. Anasori and M. W. Barsoum, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2015.

69. V. Raghavan, Al-C-Ti (Aluminum-Carbon-Titanium), J. Phase Equilib. Diffus., 2006, 27, p 148-149.

70. Михаленко, К.В. Получение дисперсно-упроченных и композиционных материалов на основе алюминия / К.В. Михаленко, Д.Ф.

Чернега, В.Г. Могилатенко // Процессы Литья. - №2, - 1996.

71. Zhang, S.L. Fabrication and dry sliding wear behavior of in situ Al-K₂ZrF₆-KBF₄ composites reinforced by Al₃Zr and ZrB₂ particles / S.L. Zhang, Y.T. Zhao, G. Chen, X.N. Cheng, Z.Y. Huo. // Journal of Alloys and Compounds. - 2008. - Vol. 450, N. 2. - P. 185-192.

72. Song, M.S. Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al-Ti-C elemental powders Text / M.S. Song, B. Huang, M.X. Zhang, J.G. Li // Int. J. Refractory Met. Hard. Mater., 2009. - vol.27. - P.584-589.

73. Guoqing, Xiao. Microstructural evolution during the combustion synthesis of Al-TiC cermet with larger metallic particles Text/ Xiao Guoqing, Fan Quncheng, Gu Meizhuan, Jin Zhihao // Materials Science and Engineering, - 2006. - Vol. 425. - P. 318-325.

74. Ding, Hai-min. Influence of Si on stability of TiC in Al melts Text / Hai-min Ding, Xiang-fa Liu // Trans. Nonferrous Met. China, 2011.- № 21.- P. 1465-1472.

75. Никитин, К.В. Теоретические и практические предпосылки развития технологий наномодифицирования сплавов на основе алюминия / К.В. Никитин // Наследственность в литейных процессах: Труды VII междунар. науч.-техн. симпозиума. Самара: СамГТУ, 2008. - 286-289 с.

76. Луц, А.Р., Галочкина И.А. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего: Учебное пособие / А.Р. Луц, И.А. Галочкина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. - 82 с.

77. Бабкин, В.Г. Алюмоматричные композиционные сплавы электротехнического назначения, упрочненные нано- и микроразмерными эндогенными фазами / В.Г. Бабкин, Н.А. Терентьев, А.И. Черепанов // Металлы. - 2014. - № 5. - 87-93 с.

78. Бабкин, В.Г. Литые металломатричные композиционные материалы электротехнического назначения / В.Г. Бабкин, Н.А. Терентьев, А.И. Перфильева // Журнал Сибирского Федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2014. – Т. 7 – № 4. – С. 416–423

79. Васильев, Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.С. Нахмансон. – Новосибирск, Наука, - 1986. - 192 с.
80. Установка электротехническая универсальная «Капля» [Электронный ресурс]. - Режим доступа : http://nii-izoterm.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=68&Itemid=50.
81. Универсальная вакуумная электротехническая установка «Капля». Руководство по эксплуатации дшак.019рэ.
82. ГОСТ 20967-75. Катанка из алюминиевого сплава. М.: Изд. Стандартов, 1975.
83. Елагин, В.И., История, успехи и проблемы легирования алюминиевых сплавов переходными металлами // Технология легких сплавов. - 2004. - № 3. - 6-29 с.
84. Захаров, В.В. Легирование алюминиевых сплавов переходными металлами // Технология легких сплавов. - 2011. - № 1. - 22-28 с.
85. Алюминиевый композитный усиленный провод - новое изобретение для высоковольтных воздушных ЛЭП // Энергоэксперт. – 2007. - № 3. - 60-62 с.
86. Uliasz P., Knych T., Mamula A., Smyrak B., Investigation in Properties Design of Heat Resistant AlZrSc Alloy Wires Assigned for Electrical Application, in: “Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties”, Ed. J. Hirsch, B. Scrotzki and G. Gottstein, DCM, 2008. p. 248-255 (Proc. ICAALL, Germany Aachen, 22-26.09.08).
87. Belov, N.A. Optimication of Hardening of Al-Zr-Sc Casting allous / N.A. Belov, A.N. Alabin, D.G. Eskin, V.V. Istomin-Kostrovskiy // J. of Material Sciens 2006. V.41. p.5890-5899.
88. Белов, Н.А. Влияние добавок циркония на прочность и электросопротивление холоднокатанных алюминиевых листов / Н.А. Белов, А.Н. Алабин, А.Ю. Прохоров // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2009. - № 4. - 42-47 с.
89. Белов, Н.А. Влияние промежуточного отжига на электросопротивление и прочность проволоки низколегированных алюминиевых

сплавов системы Al-Zr-Fe-Si листов / Н.А. Белов, А.Н. Алабин, А.Ю. Прохоров // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - 2012. - № 4. - 14-19 с.

90. Белов, Н.А. Сравнительный анализ легирующих добавок применительно к изготовлению термостойких проводов на основе алюминия / Н.А. Белов, А.Н. Алабин, А.Р. Теледова // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - 2011. - № 9. - 54-58 с.

91. Баранов, В.Н. Исследование влияния параметров литья на структуру сплава системы Al-Zr / В.Н. Баранов, Е.С. Лопатина, Т.Н. Дроздова и др. // *Литейное производство.* - 2011. - № 11. - 15-17 с.

92. Патент №2159823 Российской Федерации, С2, опубл. 27.11.2000, заявл. РСТ EP96/01290. Публ. РСТ WO96/30550 (03.10.1996). Заявитель и патентообладатель МЕРК патент ГМБХ (DE).

93. Матвеев, Ю.В. Легкие проводниковые материалы для авиаприборов / Ю.В. Матвеев, В.П. Гаврилова, В.В. Баранов // *Кабели и провода.* - 2006. - № 5 (300). - 22-23 с.

94. Захаров, В.В. Легирование алюминиевых сплавов переходными металлами / В.В. Захаров // *Технология легких сплавов.* - 2011. - № 1. - 22-28 с.

95. Белов, Н.А. Влияние промежуточного отжига на электросопротивление и прочность проволоки низколегированных алюминиевых сплавов системы Al-Zr-Fe-Si / Н.А. Белов, А.Н. Алабин, А.Ю. Прохоров // *МиТОМ.* - 2011. - № 4. - 14-19 с.

96. Патент № 2159823 РФ, МПК C22C1/10, C22C1/06, C22C21/00. Металлические композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных керамическими частицами TiB_2 / Анимеш Джа, Стюарт Мартин Кеннон и др.; заявитель и патентообладатель МЕРК патент ГМБХ (DE). - №97117983/2; заявл. 23.03.1996; опубл. 27.11.2000.

97. Бодрова, Л.Е. Получение литых сплавов Cu-WC электротехнического назначения / Л.Е. Бодрова, Э.А. Пастухов, А.В. Долматов и др. // *Расплавы.* - 2010. - № 5. - 96 с.

98. Чернышова, Т.А. Дискретно-армированные композиционные

материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства / Т.А.Чернышева, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова // *Металлы*. - 2001. - № 6. - 85-98 с.

99. Прусов, Е.С. Исследование свойств литых композиционных сплавов на основе алюминия, армированных эндогенными и экзогенными фазами / Е.С. Прусов, А.А. Панфилов // *Металлы*. - 2011. - № 4. - 79-83 с.

100. Курганова, Ю.А. Эксплуатационные характеристики алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов и перспективы их использования на современном рынке конструкционных / Ю.А. Курганова, Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, С.В. Курганов // *Металлы*. - 2011. - № 4. - 71-75 с.

101. Чернышова, Т.А. Структура и свойства гибридных композиционных материалов / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева и др. // *Металлы*. - 2013. - № 2. - 73-82 с.

102. Алюминий: Свойства и физическое металловедение: Справ. изд. Пер. с англ. / Под ред. Хэтча Дж. Е. –М.: Металлургия, 1989. 422 с.

103. Kattner U.R. Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System / U.R. Kattner, J.-C. Lin and Y.A. Chang // *Metallurgical and Materials Transactions*, -1992. - V. 23. - №8. - p. 2081-2090.

104. Структуры двойных сплавов. Р.П. Эллиот. Справочник. Т1. Перев. с англ. Изд-во «Металлургия». 1970. 456 с.

105. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов и др. Бориды. М.: Атомиздат. 1975. 376 с.

106. Grytsiv A., Rogl P. Aluminium – Boron – Carbon // *Refractory Metal Systems: Selected Systems from Al-B-C to B-Hf-W*. G. Effenberg and S. Ilyenko (Ed.). Springer. Berlin. Heidelberg. 2009. P. 10-38.

107. Viala J.C., Peronnet M., Bosselet F., Bouix J. Chemical compatibility between aluminium base matrices and light refractory carbide reinforcement // *International Committee on Composites, 12 Proceedings. (ICCM - 12 Europe 1999)*. 1999. P. 739–747.

108. Зюкин, Н.С. Смачивание карбида титана металлическими расплавами / Н.С. Зюкин, Г.А. Колесниченко // Адгезия расплавов и пайка материалов. - 1986. - вып. 16. - 22-25 с.

109. Боровикова, М.С. Основные закономерности контактного взаимодействия тугоплавких боридов с некоторыми непереходными металлами / Научные труды XIII Всесоюзной конференции по поверхностным явлениям в расплавах и твердых фазах. Киев. Институт проблем материаловедения. - 1980. - 72-78 с.

110. Белов, Н.А. Сравнительный анализ электропроводности, термостойкости и технологичности алюминиевых сплавов на базе систем Al-PЗМ и Al-Zr / Н.А. Белов, А.Н. Алабин, И.А. Матвеева // сб. докладов XXXI международной конференции «ИКСОБА» и XIX международной конференции «Алюминий Сибири» Красноярск : Версо, - 2013. - 964-967 с.

111. Дроздова, Т.Н. Термическая обработка сплавов системы Al-Zr для достижения заданного комплекса свойств катанки электротехнического назначения / Т.Н. Дроздова, Л.П. Трифоненков, Т.А. Орелкина, В.А. Бернгард, В.Ф. Фролов, А.В. Сальников // Сб. докладов пятого международного конгресса «Цветные металлы 2013» - Красноярск: Версо, - 2013. - 544-548 с.

112. Бабкин, В.Г. Разработка литых алюмоматричных композиционных материалов электротехнического назначения / В.Г. Бабкин, Н.А. Терентьев, А.И. Черепанов // Цветные металлы – 2013 : Цветные металлы – 2013 : сб. докладов пятого международного конгресса «Цветные металлы». – Красноярск : ООО «Версо», 2013. – С. 968–971.

113. Макаров, Г.С. Слитки из алюминиевых сплавов с магнием и кремнием для прессования. Основы производства – М.: Интермет Инжиниринг, - 2011. - 528с.: ил.

114. Van Wiggen, P.C. // Aluminium, - 2004. - № 3. - S. 216-218.

115. Pearson J., Cooper P. // Aluminium Casthouse Technology. Proc. Of the 6th Australian Asian Conference. Sydney, Australia, July 26-29, 1999: [Электронный ресурс].

116. Бабкин, В.Г. Армирующие лигатуры для производства термически неупрочняемых композиционных сплавов на основе алюминия / В.Г. Бабкин, Н.А. Терентьев, Н.Е. Чубарова // Цветные металлы. – 2016. – № 2(878). – С. 85–91.

117. Армирующие лигатуры системы Al-Ti(Zr)-С, Al-B-С для производства композиционных сплавов на основе алюминия / В.Г. Бабкин, Н.А. Терентьев, Н.Е. Бикбаева // Проспект Свободный-2015: мат-лы науч. конф., посвященной 70-летию Великой Победы (15–25 апреля 2015 г.) [Электронный ресурс] / отв. ред. Е. И. Костоглодова. – Электрон. дан. – Красноярск.: Сиб. федер. ун-т, 2015. – Режим доступа <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2015/>

118. Бабкин, В.Г. Армирующие лигатуры для получения алюмоматричных композиционных сплавов / В.Г. Бабкин, Н.А. Терентьев // Труды XII съезда литейщиков России : сб. тр. – НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2015 – С. 212–217.

119. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов. Справочник том I. Перев. с англ. Изд-во «Металлургия» 1970. 456 с.

120. <http://www.esi-russia.ru/content/procast>.

121. <http://dumpz.ru/showthread.php?t=63133>.

122. Моделирование процессов теплообмена при получении армирующих лигатур для производства композиционных сплавов на основе алюминия / В.Г. Бабкин, Н.А. Терентьев, Д.Г. Хабибулина // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ПРОСПЕКТ СВОБОДНЫЙ-2016» секция «Материаловедения и технологии материалов (ПИ)», с. 46-48.

123. Воронов, С.М. Процессы упрочнения сплавов алюминий-магний-кремний и их новые промышленные композиции. - М.: Оборонгиз, 1946. 152 с.

124. Алюминий (металловедение, обработка и применение алюминиевых сплавов): Пер. с англ. / Под ред. А.Т. Туманова, Ф.И. Квасова, И.Н. Фридляндера. – М.: Metallurgy, 1972. - 664 с.

125. Алюминиевые сплавы (свойства, обработка, применение): Пер. с нем. / Под ред. М.Е. Дрица и Л.Х. Райтбарга. – М.: Metallurgy, 1979. - 679 с.

126. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с

англ. / Под ред. Ф. И. Красова, Г.Б. Строганова, И.Н. Фридляндера. – М.:
Металлургия, 1979. - 640 с.

127. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник / Под редакцией
Ф.И. Красова и И.Н. Фридляндера. 2-е изд. – М.: Metallurgy, 1984. - 528 с.



ПТВЕРЖДАЮ

Директор по НИМС

ФГАОУ ВО

«Сибирский федеральный
университет»С.В. Верховец
2016г.

АКТ

внедрения в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что патент РФ № 2516679, МПК C22C1/10 «Литой композиционный материал на основе алюминия и способ его получения», разработанный коллективом ученых ФГАОУ ВО «Сибирского федерального университета» в составе В.Г. Бабкин, А.И. Черепанов и Н.А. Терентьев, внедрен в учебный процесс и используется при проведении лекций (раздел 2, Роль поверхностных явлений в материаловедении и литейных процессах), лабораторных и практических работ по курсу «Поверхностные явления в материаловедении» при обучении магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедения и технологии материалов», программа подготовки 22.04.01.04 «Синтез и литье новых металлических материалов», что позволяет повысить эффективность обучения.

Директор
Политехнического института

/В.И. Пантелеев/

Заведующий кафедрой
«Материаловедение и
технологии обработки материалов»

/В.И. Темных/



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по НИМС

ФЦНУ ВО

«Сибирский федеральный университет»

С.В. Верховец

« _____ » _____ 2016 г.

АКТ

внедрения в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что патент РФ № 2516679, МПК C22C1/10 «Литой композиционный материал на основе алюминия и способ его получения», разработанный коллективом ученых в составе В.Г. Бабкин, А.И. Черепанов и Н.А. Терентьев, внедрен в учебный процесс и применяется при обучении магистров по направлению 22.04.02 «Металлургия» и магистерской программы 22.04.02.07 «Теория и технология литейного производства цветных металлов и сплавов» и аспирантов по специальности 05.16.04 «Литейное производство» и используются при проведении лекционных и лабораторных занятий по дисциплинам «Технология литейного производства цветных металлов и сплавов», «Управление качеством литейной продукции», «Нанотехнологии в литейном производстве», «Методы и приборы для исследования материалов литейного производства», «Металловедение и термическая обработка алюминиевых сплавов», что позволяет повысить эффективность обучения и проведения научно-исследовательских курсовых и диссертационных работ.

Директор Института цветных металлов
и материаловедения

Заведующий кафедрой
«Литейное производство»



/В.Н. Баранов/

/С.В. Беляев/



660111, Россия, г. Красноярск, ул. Пограничников 42, строение 15, ООО «ЛПЗ «Сегал»
т/ф (391) 274-90-30, 274-90-31, 274-90-32; e-mail: segal@sial-group.ru
ИНН/КПП 2458008580/246750001

Исх. № 551 от "08" 06 2016 г.

Акт
испытаний сплава АД31, приготовленного с применением
армирующих лигатур систем Al-Ti-C, Al-Zr-C и Al-B-C

Комиссия в составе:

Зам. Главного технолога

Главный металлург

Технический руководитель

Н.Г. Щербинина

М.Ф. Фроленков

М.В. Фурсов

считает, что профиль из сплава АД31, приготовленный с применением армирующих лигатур систем Al-Ti-C, Al-Zr-C, Al-B-C, обладает требуемыми свойствами и готов к дальнейшему промышленному освоению при изготовлении профилей конструкционного назначения.

Комиссия предлагает использование прутковой лигатуры вместо гранульной.

/ Н.Г. Щербинина

/ М.Ф. Фроленков

/ М.В. Фурсов

