

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Кафедра «Материаловедения и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ В.И. Темных
подпись
« ____ » _____ 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Быстрозакристаллизованные лигатуры для модифицирования
структуры слитков из алюминиевых сплавов»

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
22.04.01.04 Синтез и литье новых металлических материалов

Научный руководитель _____ Доктор тех. наук, профессор Бабкин В.Г.
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник _____ Хабибулина Д.Г.
подпись, дата инициалы, фамилия

Рецензент _____ Доцент, кандидат тех. наук Гильманшина Т.Р.
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Красноярск 2017

Продолжение титульного листа МД по теме «Быстро закристаллизованные лигатуры для модифицирования структуры алюминиевых сплавов»

Консультанты по разделам:

3.4.1
наименование раздела

подпись, дата

Зеер Г.М.
инициалы, фамилия

3.1–3.3
наименование раздела

подпись, дата

Терентьев Н.А.
инициалы, фамилия

АННОТАЦИЯ

В магистерской диссертации были исследованы процессы теплообмена лигатур и разработана технология получения алюмоматричных композиционных сплавов. При выполнении магистерских 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».

В первой части работы мы рассмотрели общие понятия композиционных сплавов, классификации, свойства, современные методы получения композиционных материалов. Во второй части магистерской диссертации мы рассмотрели исходные материалы и методики проведения экспериментов, приготовления лигатур, подробно рассмотрели металлографическое исследование, рентгеноспектральный и термический анализ.

Основная часть исследований описана в последней части, где смоделирован процесс теплообмена в программе ProCAST, определена оптимальная скорость кристаллизации сплавов. Разработана технология получения армирующих лигатур систем Al–Ti(Zr)–C, Al–B–C. Изучена микроструктура и фазовый состав лигатур всех трех систем.

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация по теме «Быстрозакристаллизованные лигатуры для модифицирования структуры слитков из алюминиевых сплавов», содержит 64 листа, 29 рисунков, 13 таблиц, 26 используемых источников.

Цель работы: Исследовать процессы теплообмена при затвердевании лигатур, разработать технологию получения алюмоматричных композиционных сплавов и исследовать их свойства.

Задачи:

– Смоделировать процесс теплообмена в программе ProCAST, определить оптимальную скорость кристаллизации сплавов;

– Разработать технологию получения армирующих лигатур систем Al–Ti(Zr)–C, Al–B–C в сравнении с модифицирующей лигатурой Al–Ti–B;

– Изучить микроструктуру, фазовый состав лигатур и исследовать свойства дисперсно-упрочненных материалов с их применением;

– Получить опытные образцы композиционных материалов с применением лигатур и изучить их свойства.

В ходе разработаны составы армирующих лигатур, которые проверены в лабораторных условиях при упрочнении деформируемых сплавов на основе алюминия. К положительным результатам следует отнести повышение прочности образцов на 25% при сохранении высокой пластичности металла. Результаты работы апробированы на научно-практической конференции международного уровня и опубликованы в печати.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1 Композиционные материалы (КМ).....	10
1.1 Строение композиционных материалов.....	11
1.2. Дисперсно-упрочненные композиционные материал.....	12
1.3 Существующие методы получения КМ.....	14
1.4 Литые КМ.....	14
1.4.1 КМ, полученные на основе механического замешивания в расплав армирующих частиц.....	16
1.4.2 Синтез армирующих частиц в расплаве.....	17
1.4.3 Современные дисперсно-упрочненные материалы на основе Al....	18
1.5 Выводы и задачи исследования.....	20
2 Исходные материалы и методики проведения экспериментов.....	22
2.1 Материалы для получения быстрозакристаллизованных лигатур.....	22
2.2 Методика приготовления сплавов и лигатур.....	22
2.3 Приготовление лигатур.....	24
2.4 Рентгеноспектральный анализ исследуемых образцов.....	25
2.5 Металлографическое исследование КМ и лигатур.....	27
2.6 Синхронный термический анализатор STA 449C Jupiter и синхронный термический анализ.....	29
3 Результаты опытов и их обсуждение.....	31
3.1 Термодинамический анализ возможности синтеза армирующих частиц в расплаве Al.....	31
3.2 Совместимость частиц с расплавом Al.....	37
3.3 Исследование технологических параметров плавки и литья на формирование структуры армирующих лигатур.....	38
3.4 Исследование структуры армирующих и модифицирующих лигатур.....	41
3.4.1 Исследование структуры модифицирующей лигатуры системы Al-Ti-B.....	41
3.4.2 Исследование структуры армирующей лигатуры Al-Ti-C, Al-Zr-C,	

Al-B-C	47
3.5 Получение КМ с применением армирующей лигатуры.....	55
3.5.1 Исследование структуры композиционного материала.....	55
3.5.2 Исследование механических свойств композиционного материала	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	60
Список использованных источников.....	62

ВВЕДЕНИЕ

Повышение прочностных свойств конструкционных материалов является важнейшей проблемой в машиностроении. Однако по мере увеличения прочности материалов происходит резкое снижение их пластичности, увеличивается склонность к хрупкому разрушению. Это сильно ограничивает использование высокопрочных материалов в качестве конструкционного материала. За последние годы был создан ряд искусственных композитов на металлической основе, армированных неорганическими частицами высокой прочности и жёсткости. (книга) Важным направлением в области создания новых сплавов, обладающих повышенными механическими и эксплуатационными свойствами, является разработка эффективных технологий получения алюмоматричных композиционных сплавов, состоящих из металлической основы и термостабильных наполнителей в виде тугоплавких частиц, вводимых или инициируемых в результате экзотермических реакций. Однако синтез упрочняющих боридных и карбидных фаз непосредственно в расплаве при приготовлении композиционного сплава требует его высокого перегрева для растворения исходных компонентов, что приводит к угару и повышенному окислению алюминия при плавке, а также препятствует полному взаимодействию компонентов в процессе синтеза армирующих частиц. Поэтому для производства дисперсно-упрочняющих 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. Форма и размер структурных составляющих лигатурных сплавов зависит от условий литья. В частности, высокая степень диспергирования упрочняющей фазы достигается повышенной скоростью кристаллизации сплава. Моделирование позволяет оценить теплофизические процессы, происходящие при кристаллизации и охлаждении лигатурных сплавов [1].

1 Композиционные материалы

Понятие «композиционный материал», или композит, сформировалось в середине XX в. Однако принципы объединения разнородных материалов известны человечеству достаточно давно. Этот термин был сформулирован и введен материаловедами для понимания природы и выделения группы новых конструкционных материалов. Сочетание разнородных веществ обеспечивает формирование материала, свойства которого существенно отличаются от свойств каждого из составляющих. Таким образом, основным признаком КМ является заметное взаимное влияние его элементов, т. е. проявление нового качества, определяющего функциональную пригодность материала. Композиционными принято называть многокомпонентные материалы, состоящие из пластичной основы (матрицы) и наполнителя (армирующего компонента). Матрица обеспечивает сохранение необходимой формы и размеров, связывает наполнитель, обладает непрерывностью по объему и определяет технологические параметры полученного материала. Наполнитель воспринимает внешнюю нагрузку, является разделенным в объеме материала компонентом и придает специальные свойства. Между фазами (компонентами) композита имеется выраженная граница раздела. После того как современная физика металлов подробно разъяснила принципы управления механическими свойствами и вскрыла причины увеличения прочности, началась интенсивная разработка новых КМ. В область КМ принято включать искусственные материалы, разрабатываемые и внедряемые в различных отраслях техники и промышленности. К настоящему времени сложилось четкое понимание классификационных признаков, позволяющих достаточно ясно представлять весь спектр данной немалой и весьма перспективной группы материалов. Композиционными называют сложные материалы, в состав которых входят сильно отличающиеся по свойствам нерастворимые или малорастворимые друг в друге компоненты, разделённые в материале ярко выраженной границей.

Свойства композиционных материалов в основном зависят от физико-механических свойств компонентов и прочности связи между ними. Отличительной особенностью композиционных материалов является то, что в них проявляются достоинства компонентов, а не их недостатки. Вместе с тем композиционным материалам присущи свойства, которыми не обладают отдельные компоненты, входящие в их состав. Для оптимизации свойств выбирают компоненты с резко отличающимися, но дополнительными друг от друга свойствами [2].

1.1. Строение композиционных материалов

Основой композиционных материалов (матриц) служат металлы или сплавы (композиционные материалы на металлической основе), керамики, а также полимеры, углеродные и керамические материалы (композиционные материалы на неметаллической основе). Матрица связывает композицию и придаёт форму. От свойств матрицы в значительной степени зависят технологические режимы получения композиционных материалов и такие важные эксплуатационные характеристики, как рабочая температура, сопротивление усталостному разрушению, воздействию окружающей среды, плотность и удельная прочность.

Созданы композиционные материалы с комбинированными матрицами, состоящие из двух и более различных по химическому составу слоёв. Композиционные материалы с комбинированными матрицами называются полиматричными. Для них характерен более обширный перечень полезных свойств. В матрице равномерно распределены наполнители, которые называют ещё упрочнителями, так как они играют главную роль в повышении прочности материала. Наполнители называют ещё армирующими компонентами.

Свойства композиционного материала зависят от формы или геометрии, размера, количества и характера распределения наполнителя.

По форме наполнители разделяют на три основные группы (Рис. 1): нульмерные, одномерные, двумерные.

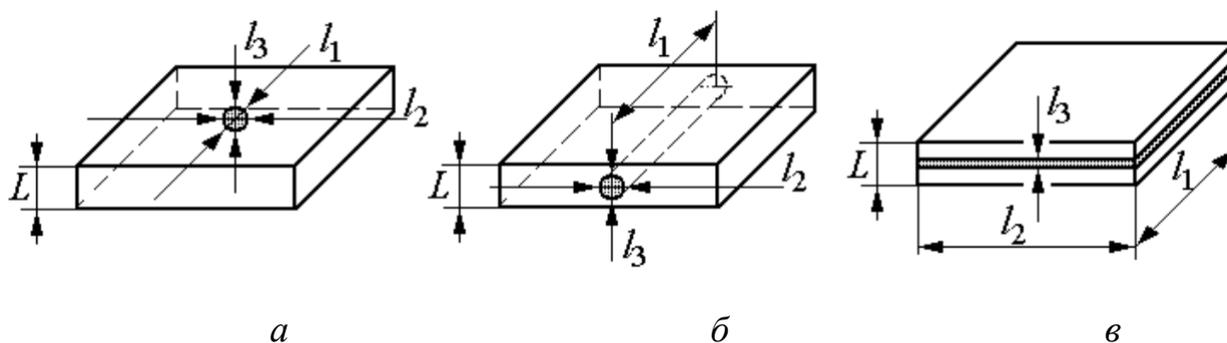


Рисунок 1 – Формы наполнителей: *a* – нульмерные; *б* – одномерные; *в* – двумерные; l_1, l_2, l_3 – размеры наполнителя; L – толщина матрицы

1.2 Дисперсно-упрочненные композиционные материалы

В отличие от волокнистых в дисперсно-упрочнённых материалах матрица является основным элементом, несущим нагрузку. Дисперсные частицы тормозят движение дислокаций в металле, увеличивая его прочность при нормальных и повышенных температурах. Преимуществом таких материалов в отличие от волокнистых является изотропность свойств.

Высокая прочность достигается при размере частиц упрочнителя $0,01 \dots 0,1$ мкм. Объёмное содержание частиц зависит от схемы армирования, но обычно не превышает $5 \dots 10$ объёмных процентов.

В качестве упрочняющих фаз используются частицы тугоплавких фаз – оксидов, нитридов, боридов, карбидов (Al_2O_3 , SiO_2 , BN, SiC и др.). Дисперсно-упрочнённые композиционные материалы в основном получают порошковой металлургией или введением наполнителей в жидкий металл перед разливкой.

Наиболее широко применяются дисперсно-упрочнённые композиционные материалы на основе алюминия и никеля.

Материалы на основе алюминия называются спечённым алюминиевым порошком (САП) и состоят из алюминия и чешуек Al_2O_3 (в количестве до 18%).

Материал САП (Табл. 1) характеризуется высокой прочностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и термической стабильностью свойств. С увеличением содержания окиси алюминия повышается прочность, твёрдость, жаропрочность и уменьшается пластичность. САП хорошо деформируется в горячем состоянии, хуже в холодном, легко обрабатывается резанием, удовлетворительно сваривается контактной, аргонодуговой сваркой. Выпускают из САП листы, профили, штамповые заготовки, фольгу. Из САП изготавливают поршневые штоки, лопатки компрессоров, лопасти вентиляторов и турбин, обмотки трансформаторов и т.п.

Таблица 1 – Материалы САП (спеченный алюминиевый порошок)

Материал	Содержание Al_2O_3 , %	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
САП-1	6...8	300	220	7
САП-2	9...12	350	280	5
САП-3	13...17	400	320	3
САП-4	18...22	450	370	1.5

В материалах на основе никеля в качестве матрицы используют никель и его сплавы с хромом (до 20%) со структурой твёрдых растворов. Упрочнителями служат частицы оксидов тория и гафния. Наибольшее упрочнение достигается при содержании 3,5...4% окиси гафния: $\sigma_b = 750...850$ МПа, $\delta = 8...12\%$.

Материалы на основе никеля обладают высокой жаростойкостью, стойкостью к разупрочнению с повышением температуры. Области применения этих материалов не ограничены. Их использование позволяет резко увеличить мощность двигателей, энергетических и транспортных установок, уменьшить массу машин и приборов [3].

1.3 Существующие методы получения КМ

Существуют различные технологии изготовления металломатричных композиционных материалов, упрочненных наполнителями. Выбор технологии зависит как от назначения, так и от условий эксплуатации будущего изделия. При изготовлении КМ необходимо обеспечить ряд определенных требований: совместимость составляющих, распределение (равномерное или функциональное) армирующего наполнителя, заданный уровень прочности связи по границе раздела матрица-наполнитель, простота и экономичность процесса. Для совмещения металлических матриц с упрочняющей фазой применяют разные способы:

- твердожидкофазное или твердофазное компактирование смесей, в том числе подготовленных механическим легированием;
 - литейные технологии пропитки пористых каркасов из волокон, порошков или коротких волокон
 - механического замешивания дискретных наполнителей в расплавы;
- газотермическое напыление композиционных смесей.

1.4 Литые КМ

С использованием литейных технологий композиционные материалы получают двумя способами: соединением твердой и жидкой фаз, а также соединением различных компонентов, находящихся в жидком состоянии. Процесс соединения твердой и жидкой фаз осуществляется в следующем порядке: размещение (укладка, установка) армирующих элементов в полость литейной формы перед заливкой матричным расплавом; заливка в литейную форму гетерогенного матричного расплава, содержащего армирующие элементы, приготовленного в специальном агрегате (ковше); введение армирующих элементов в матричный расплав в процессе заливки его в кристаллизатор или в ли-

тейную форму; сборка (намотка) армирующих элементов в присутствии жидкого матричного сплава.

Технологический процесс получения изделий жидкофазным совмещением компонентов состоит из следующих основных этапов: подготовки компонентов (калибровка, очистка и плакирование поверхности, придание армирующей конструкции необходимой формы, конфигурации); сборки, размещения в полости формы арматуры или ввод армирующих элементов в расплав; заливки матричным расплавом, пропитки; выдержки для затвердевания жидкой фазы в условиях наложения внешних воздействий либо без них; выема из формы; термической и механической обработки композиционных изделий. Часто литье композитов по одному из этапов литейной технологии называют пропиткой. (Рис. 2) иллюстрирует последовательные этапы изготовления изделия из композиционного материала методом вакуумно-компрессионного литья.

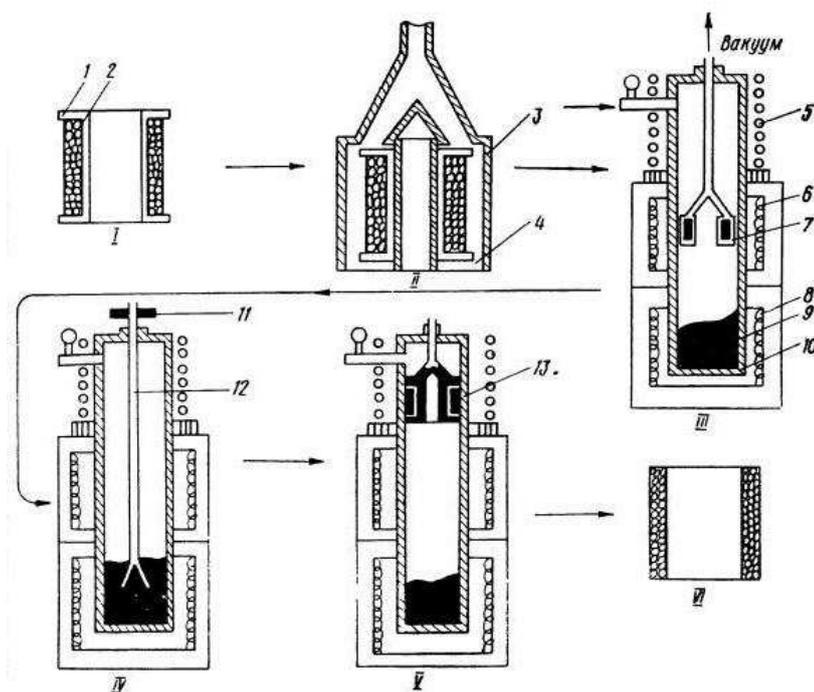


Рисунок 2 – Последовательность изготовления изделия из композита методом литья.

Основа детали с намотанными на нее армирующими волокнами устанавливается в тонкостенную литейную металлическую форму, внутренняя полость

которой соответствует конфигурации получаемого изделия. Форма помещается в верхнюю термическую печь, а в нижнюю плавильную печь (тигель) укладывается шихта матричного сплава. Собранный форма вакуумируется и нагревается, одновременно в нижней печи расплавляется матричный сплав, в пространство печи под давлением подается сжатый аргон. Форма опускается в жидкий металл, который под давлением через специальные отверстия поступает внутрь и заполняет (пропитывает) зазоры между армирующими волокнами. После окончания пропитки форма поднимается вверх, где расположен внешний холодильник, жидкая фаза кристаллизуется, изделие охлаждается и извлекается из формы. Устройство формы предусматривает вывод усадочной раковины из рабочей части изделия в своеобразную прибыльную надставку. Важную роль в описанном процессе играет подогрев арматуры. Если температура подогрева недостаточна, то возможна неполная пропитка матричным расплавом, образование пор, неоднородной несовершенной связи по высоте изделия. В процессе формирования и кристаллизации заготовки для повышения качества композиционных изделий, устранения несовершенств литой структуры применяется наложение различного вида внешних воздействий: давление, вибрация, ультразвуковые или электромагнитные колебания и т. д. Например, вакуумирование (Рис. 3, VII) защищает армирующие элементы от окисления, улучшает смачивание и растекание, уменьшает время контакта арматуры с жидкой фазой, улучшает свойства изделий и стабилизирует их.

1.4.1 КМ, полученные на основе механического замешивания в расплав армирующих частиц

Одним из наиболее распространенных жидкофазных методов является механическое замешивание. Технологически значимыми параметрами являются конструкция установки для замешивания; режимы замешивания и затвердевания (температуры расплава и предварительного нагрева частиц, скорость вра-

щения импеллера и скорость подачи частиц, длительность замешивания и выдержки композиционной смеси перед разливкой, скорость кристаллизации. Качество получаемых при этом КМ (распределение армирующего наполнителя, уровень межфазной связи, наличие продуктов взаимодействия и пр.) зависит от смачивания наполнителя матричным расплавом, условий замешивания и последующей обработки. Качество КМ может быть повышено при использовании метода лигатур. При этом на первой стадии изготавливают литой полуфабрикат композиционного материала с содержанием частиц 10-20 об. % и более. Затем этот концентрат добавляют при плавке в шихту, снижая разбавлением матрицей объемную долю частиц до 3-6 об. %.

Этот метод позволяет получить КМ с однородным распределением наполнителя и высоким уровнем связи на поверхности раздела частица/матрица.

Одним из вариантов жидкофазного изготовления КМ на алюминиевой основе может быть метод компрессионного литья с использованием специально изготовленных прессформ. Этот метод применяют преимущественно при получении высокоармированных и градиентных КМ. Отрицательными моментами в этом случае являются дороговизна процесса и ограничения по форме отливок [4].

1.4.2 Синтез армирующих частиц в расплаве

В качестве армирующих компонентов используют металлы, интерметаллиды, оксиды, нитриды, бориды и другие вещества существенно отличающиеся от матрицы по физико-механическим свойствам. В последние годы часто применяют метод *in-situ*, или реакционного литья, при котором наполнитель синтезируется между исходными компонентами непосредственно в процессе изготовления КМ. Кристаллы интерметаллидов, формирующиеся в экзотермических реакциях *in-situ* между алюминием и реакционно активными добавками металлов, идентифицируются при микрорентгеноспектральном анализе пре-

имущественно как Al_3X , где X – металл из ряда Ti, Zr, Ni, Fe, Co и др. Полученные реакционным литьем КМ характеризуются максимальным уровнем связи по поверхностям раздела, термической стабильностью, лучшими распределением и дисперсностью армирующих фаз.

В дисперсноупрочненных материалах армирующий компонент является нульмерным (частица). Здесь матрица воспринимает основную часть нагрузки, а распределенные в ней частицы препятствуют движению дислокаций при приложении нагрузки.

В композитах, армированных частицами, частицы беспорядочно распределены в матрице и в зависимости от их количества могут либо упрочнять матрицу, препятствуя развитию дислокационного скольжения, либо «разгружают» матрицу, воспринимая часть приложенной нагрузки.

Главное преимущество дисперсноупрочненных композитов состоит не в повышении предела текучести при комнатной температуре, а в способности сохранять высокий уровень предела текучести и соответственно увеличивать сопротивление ползучести матрицы в широкой температурной области.

В дисперсноупрочненных композитах количество частиц составляет 1...15%.

Композиты, армированные частицами, содержат частиц более 25% и их роль сводится не только к упрочнению матрицы, сколько к перераспределению приложенной нагрузки между матрицей и наполнителем. Причем основное назначение матрицы – это передача нагрузки армирующим частицам [5].

1.4.3 Современные дисперсно-упрочненные материалы на основе Al

Установлено, что комплексная обработка расплава, включающая его нагрев до температуры, соответствующей точке гистерезиса на политерме вязкости (это 1000-1100⁰C), и быстрая закалка со скоростью не менее 1000 К/с приводят к получению мелкокристаллической структуры в литых сплавах с пере-

ходными металлами. Поскольку такая технология неприемлема для крупномасштабного производства слитков из Al-сплавов автор предлагает таким способом получать лигатуру (лигатурные сплавы), обладающие высокой легирующей и модифицирующей способностью за счет формирования в их структуре дисперсных метастабильных алюминидов циркония или титана, а также наночастиц карбида титана.

Сплавы готовили в шахтной печи и разливали в стальной кокиль со скоростью 100 °С/с. Быстрая закалка расплава осуществлялась центробежным литьем в щелевой литниковый кристаллизатор со скоростью 10^3 - 10^4 °С/с. В результате формировалась двухфазная структура, содержащая дисперсные метастабильные алюминиды циркония или титана (размеры 1-2 мкм). При производстве лигатурной чушки выделяются игольчатые выделения интерметаллидов (Рис. 3) размер частиц \approx 5 мкм.

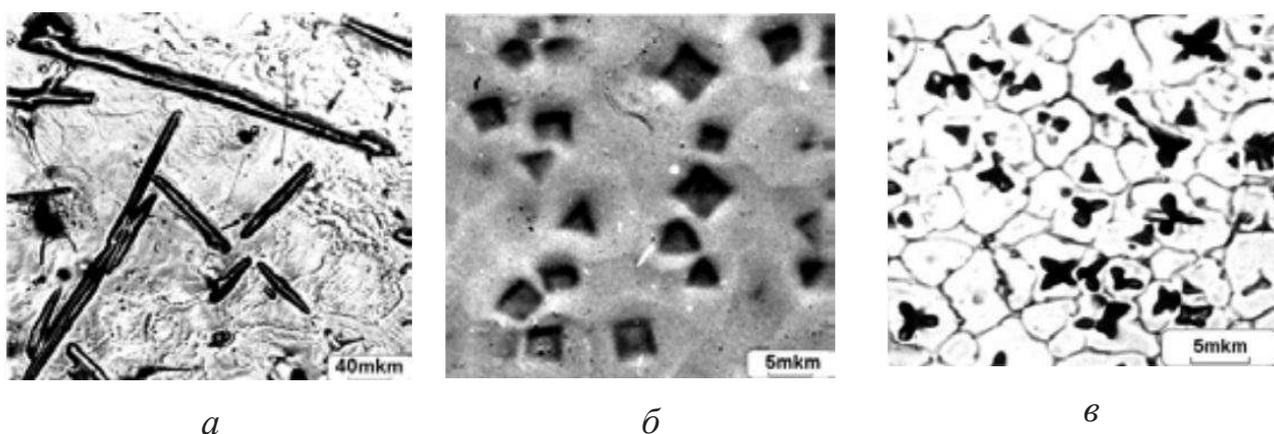


Рисунок 3 – Структура лигатурного сплава Al-2 % Zr в зависимости от условий кристаллизации: *a* – литьё в чушку; *б* – литьё в щелевой кокиль; *в* – литьё гранул

Изготовление центробежным способом позволяет получать лигатуру диаметром 10 мм и толщиной 2-3 мм, которую нельзя вводить в желоб или кристаллизатор, так как она не успеет раствориться. Поэтому для получения лигатурных сплавов в промышленном масштабе, авторы предлагают применять метод литья гранул (перегрев расплава до 1000-1350°С) И скорость охлаждения

1000⁰C/c (размер интерметаллидов \approx 1 мкм). Однако гранулирование расплава связано с его окислением, что снижает эффективность их применения при литье слитков.

Применение тройной лигатуры системы Al-PM-C более предпочтительно, поскольку модифицирующие частицы карбидов имеют размеры менее 1 мкм. И. Бродова предлагает получать такие лигатуры в три стадии: 1) Синтез нано порошков карбида методом механоактивации; 2) Брикетирование нанопорошков карбида после механоактивации; 3) Ввод расплава в брикет порошков титана и графита с размерами от десятков до сотен микрон. Ввод осуществляли в вибротельнице в среде аргона. В результате были получены порошки TiC со средними размерами \approx 100 нм, которые прессовались с Al-порошком в брикеты. Однако наилучшие результаты удавалось получить, если использовать не брикеты, а гранулы в качестве нано структурированной шихты. Установлено, что размер карбида TiC в опытной лигатуре на порядок меньше, чем в прутковой лигатуре Al-3% Ti-0.15 %. Однако, как отмечено выше, применение гранул нецелесообразно из-за окисления и газонасыщения [1].

1.5 Выводы и задачи исследования

Существующие методы получения КМ имеют множество недостатков:

- 1) необходимость применения дополнительного оборудования для получения композиционного материала;
- 2) недостаточная совместимость армирующих частиц с матричным расплавом; трудности технологического процесса, в частности пропитки волокон.
- 3) трудности ввода армирующих наноразмерных частиц в расплав;
- 4) высокотемпературное получение лигатур композиционного материала требует перегрева, в результате которого КМ окисляются и насыщаются газами, поэтому мы применяли метод синтеза армирующих частиц в расплаве,

этот метод наиболее перспективен, поскольку не требует перегрева расплава и дополнительного оборудования.

Задачи для исследования:

- 1) Смоделировать процесс теплообмена в программе ProCAST, определить оптимальную скорость кристаллизации сплавов.
- 2) Разработать технологию получения армирующих лигатур систем Al–Ti(Zr)–C, Al–B–C в сравнении с модифицирующей лигатурой Al–Ti–B.
- 3) Изучить микроструктуру, фазовый состав лигатур и исследовать свойства дисперсно-упрочненных материалов с их применением.
- 4) Получить опытные образцы композиционных материалов с применением лигатур и изучить их свойства.

2 Исходные материалы и методики проведения экспериментов

2.1 Материалы для получения быстрозакристаллизованных лигатур

В качестве основных материалов применялся алюминий технической частоты А6 по ГОСТ 11069-2001 представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав первичного алюминия по ГОСТ 11069-2001

Марка алюминия	Al, не менее	Примеси, не более						Сумма
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Прочие примеси (каждый в отдельности)	
А6	99,6	0,25	0,18	0,01	0,05	0,02	0,03	0,40

Для легирования и модифицирование применялись:

- лигатуры (Al-10Ti, Al-10Zr, Al-5B);
- порошок nano размерного углерода.

2.2 Методика приготовления сплавов и лигатур

Для приготовления сплава, упрочненного керамическими частицами и лигатур с упрочняющими частицами, была использована индукционная печь с графитовым тиглем (рисунок 4 и 5). Для перемешивания сплавов применялся графитовый стержень. Температура измерялась при помощи термопары – вольфрам-ренийная. Перед началом эксперимента отрабатывались термовременные параметры плавки с целью установления достаточной скорости плавления и поддержания температуры расплава в заданном диапазоне.

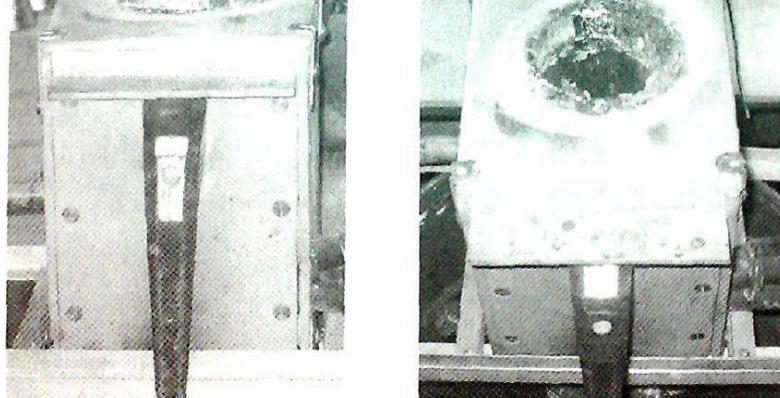


Рисунок 4 – Индукционная печь

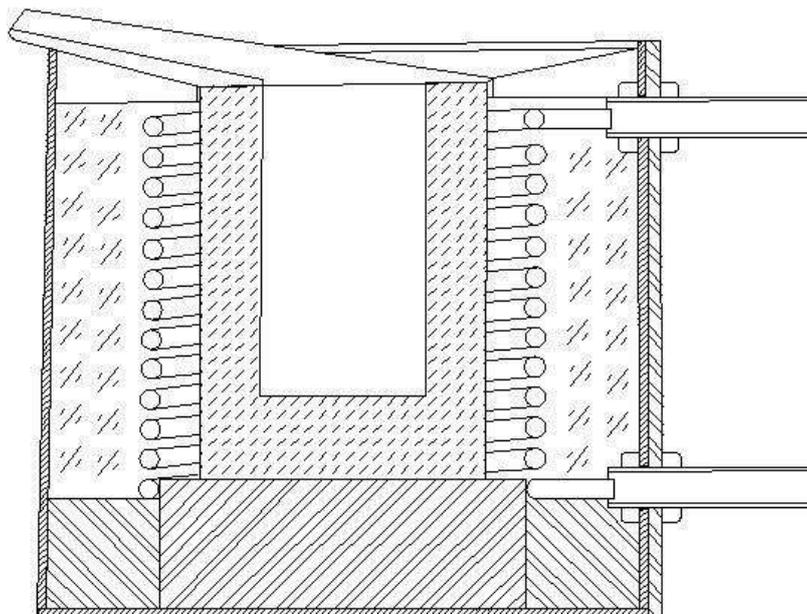


Рисунок 5 – Схематичное изображение индукционной печи в разрезе

Технические характеристики индукционной печи:

- Рабочий объем тигля(1 литр)-1000 см²;
- Время нагрева пустого тигля до температуры 1300 °С – 40 минут;
- Рабочая частота 44±4 кГц;
- Мощность – 5 кВт;
- Охлаждение индуктора жидкостное, принудительное с температурой на входе не более 35 °С, 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.

2.3 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 композиционной 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, C₂Al₃B₄₈ [6] и после снятия шлака с поверхности расплава отливали пробы для химического анализа и металлографических исследований. С целью оценки скорости кристаллизации на структуру армирующей лигатуры заливку осуществляли в стальную и медную воохлаждаемую форму, а также в воду при получения гранулированной лигатуры.

2.4 Рентгеноспектральный анализ исследуемых образцов

Рентгеноспектральный анализ (Рис. 6) проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F. Производитель - JEOL (Japan). Год выпуска –2007 г.



Рисунок 6 – Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F

Технические характеристики:

- термополевой источник электронов;
- ускоряющее напряжение от 0.5 до 30 кВ;
- разрешение (изображение во вторичных электронах) до 1.2 нм (при ускоряющем 30 кВ);
- увеличение: от $\times 10$ до $\times 1\,000\,000$;
- виды контраста (вторичные и отраженные электроны): топографический, композиционный;
- элементный анализ: от В до U;
- столик для образцов эвцентрического типа с компьютерным управлением.

Направления использования:

- морфология поверхности различных материалов неорганического происхождения, получение изображения во вторичных и отраженных электронах;
- полуколичественный и количественный элементный анализ поверхности (до субмикронного уровня), картирование фаз;
- микроструктурный анализ: текстурный анализ, построение карт ориентировки кристаллитов, дискриминация фаз и построение карт распределения кристаллических фаз, определение размера и формы зерен, определение типа границ, построение полюсных фигур.

Методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для анализа материалов нашли широкое применение в решении конкретных научных и технологических задач вследствие их высокой информативности и достоверности получаемых результатов исследования. СЭМ позволяет одновременно исследовать размеры и форму зерен, распределение зерен и фаз по размерам, определить состав фазы и распределение химических элементов по ее площади и по площади исследуемого образца, химическую неоднородность по площади шлифа, а также получить изображение объекта в широком диапазоне увеличений во вторичных и отраженных электронах. В данной работе исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM 7001F фирмы JEOL (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 1,2 нм при ускоряющем 30 кВ (изображение во вторичных электронах), ускоряющее напряжение – от 0,5 до 30 кВ, увеличение – от $\times 10$ до $\times 1\,000\,000$, ток пучка до 200 нА. Пробоподготовка исследуемых образцов проводилась на комплексе оборудования фирм Jeol (Japan) и Gatan (USA). Результаты получают при использовании ряда специальных программ, таких как, например: качественного и количественного элементного анализа – INCA Point & ID, картирования – Mapping и QuantMap, количественного распределения фаз и включений – Feature. Энергодисперсионный спектрометр позволяет выполнять количественный рентгеновский микроанализ с

выбором анализируемой области, по площади, по линии (с заданным шагом получения спектров), получать карты распределения элементов по площади и профили вдоль заданной линии. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении... единой системе, что увеличивает точность и производительность анализов. Таким образом, показаны возможности сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, заключающиеся в методах исследования микроструктуры материалов, определении количественного элементного состава и построении карт распределения элементов на примере аналитического комплекса, состоящего из сканирующего электронного микроскопа JSM 7001F фирмы JEOL (Япония) и спектрометров фирмы Oxford Instruments (Великобритания).

2.5 Металлографическое исследование КМ и лигатур

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

На рисунке 7 представлен микроскоп Axio Observer с ручным типом штатива.



Рисунок 7 – 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.

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 8.

В рамках данной работы были определены интервалы кристаллизации и энтальпия.



Рисунок 8 – 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

К/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.

2.6 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 (1)

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (1)$$

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 [7]. Анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE, который изображен на рисунке 9.



Рисунок 9 – Дифрактометр Bruker d8 Advance

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

3 Результаты опытов и их обсуждение

3.1 Термодинамический анализ возможности синтеза армирующих частиц в расплаве Al

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 [8,9]. 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. [10].

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 высококомодульными эндогенными и экзогенными фазами [11, 12]. Наибольшее число работ по проблеме получения литых композиционных сплавов посвящено материалам с матрицами из алюминиевых сплавов триботехнического назначения [13-15], в частности литым гибридным композиционным материалом [16]. 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 (табл. 3) [17].

Таблица 3 – 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, 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 4.

Таблица 4 – Температурные зависимости энергии Гиббса и константы равновесия реакций образования некоторых упрочняющих фаз

№	Реакция	ΔG_T° , кДж/моль	$lg K$
1	$Zr_T + C_T = ZrC_T$ (1)	$-196,780 + 0,00921T$	$10273/T - 0,481$
2	$Ti_T + C_T = TiC_T$ (2)	$-184,889 + 0,0125T$	$9652/T - 0,655$
3	$4Al_{ж} + 3C_T = Al_4C_{3T}$ (3)	$-265,150 + 0,095T$	$13842/T - 4,960$
4	$3Cr_T + 2C_T = Cr_3C_{2T}$ (4)	$-79,130 - 0,017T$	$4131/T + 0,922$
5	$4B_T + C_T = B_4C_T$ (5)	$-41,533 + 0,0055T$	$2168/T - 0,291$
6	$3Al_{ж} + Ti = TiAl_{3T}$ (6)	$-37,5 + 0,0106T$ [99]	$1958/T - 0,553$
7	$Al_{ж} + 2B = AlB_2$ (7)	$-69,119 - 0,0278T$	$3138/T + 1,451$

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

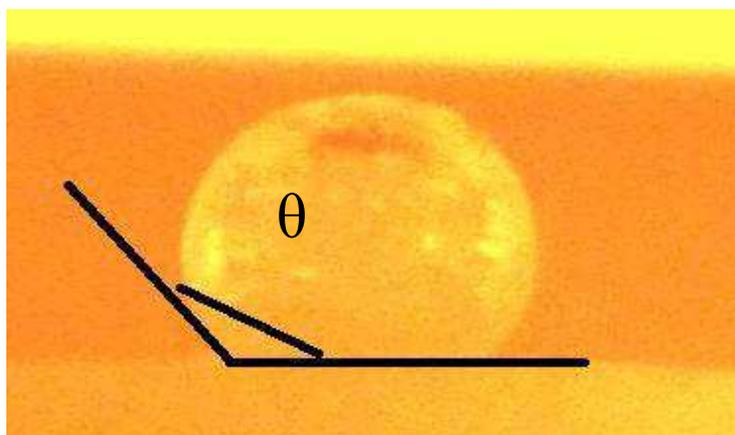
титана, при этом выше 1000 К возможность образования карбида алюминия, который является гидрофильным и снижает адгезионную связь наполнителя и матрицы. В системе Al-B, в отсутствие углерода велика потенциальная возможность образования диборида алюминия AlB_2 по реакции (2), а при температуре перетектической реакции (1248 К) – соединения AlB_{12} [18]. Введение в расплав углерода при температуре выше 1248 К вызывает реакцию (2).



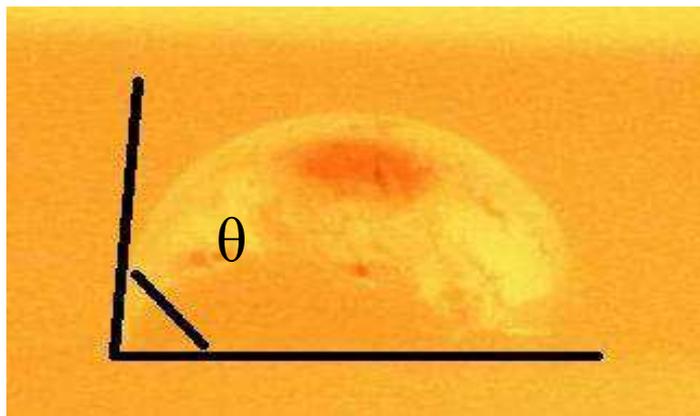
с образованием алмазоподобного бора ($C_2Al_3B_{48}$), что подтверждается многими исследователями [19].

Возможность применения карбидов и боридов для создания новых композиционных материалов сопряжена с решением проблем совместимости их с расплавом алюминия. Известно, что неметаллические металлоподобные соединения не смачиваются расплавом алюминия до 1100-1200 К [20, 21].

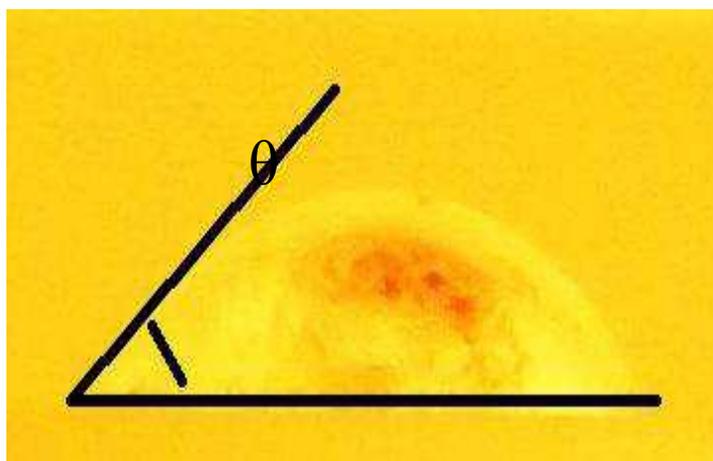
Методом лежащей капли исследовано смачивание расплавом алюминия некоторых карбидов переходных металлов на универсальной установке «Капля». Для экспериментов использовали алюминий марки А7, в качестве подложки – спрессованные порошки карбидов B_4C (рисунок 10), ZrC , TiC . Рабочая среда – вакуум $\sim 1,33$ мПа (10^{-5} мм рт. ст.), температура до 1500 К.



a



б



в

Рисунок 10 – Капля расплавленного алюминия на подложке из В₄С: *а* – 950 °С; *б* – 1000 °С; *в* – 1050 °С

Технология получения литого композиционного материала 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 композиционных сплавов готовили образцы для исследования микроструктуры и механических свойств. Способ получения литого композиционного сплава, упрочненного боридной фазой, подробно описан в работе [22].

На рисунке 11 представлены результаты исследования смачивания алюминием карбидов бора и переходных металлов. Расплав алюминия при температуре 1173-1223 К не смачивает карбиды титана, циркония и бора, а при температурах выше 1273-1373 К 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.

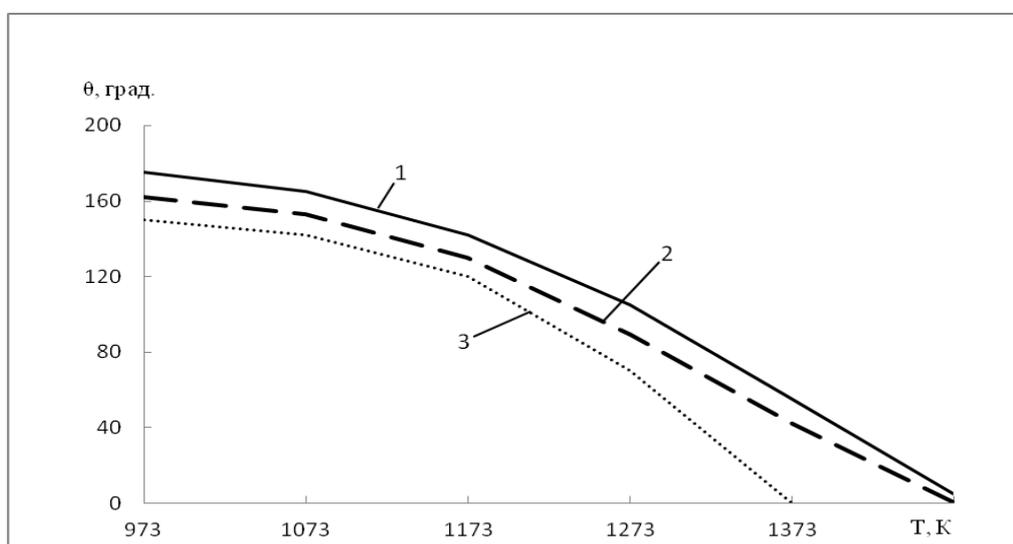


Рисунок 11 – Температурная зависимость краевого угла смачивания θ ряда карбидов (1 – B₄C; 2 – ZrC; 3 – TiC) алюминием

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.

3.2 Совместимость частиц с расплавом Al

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 термодинамическую 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 (3), т.е. когда

$$\Delta G = 2 (\sigma_{a/g} - \sigma_{a/m}) > 0 \quad (3)$$

где $\sigma_{a/g}$, $\sigma_{a/m}$ – 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 11 следует, что при температурах ниже 1223 К 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 межфазно-активной добавки, например стронция, который снижает $\sigma_{a/m}$ и практически не растворяется в алюминии. Таким образом, предварительные исследования ука-

зывают на возможность целенаправленного синтеза карбидных и боридных упорчняющих фаз непосредственно в процессе плавки и литья.

3.3 Исследование технологических параметров плавки и литья на формирование структуры армирующих лигатур

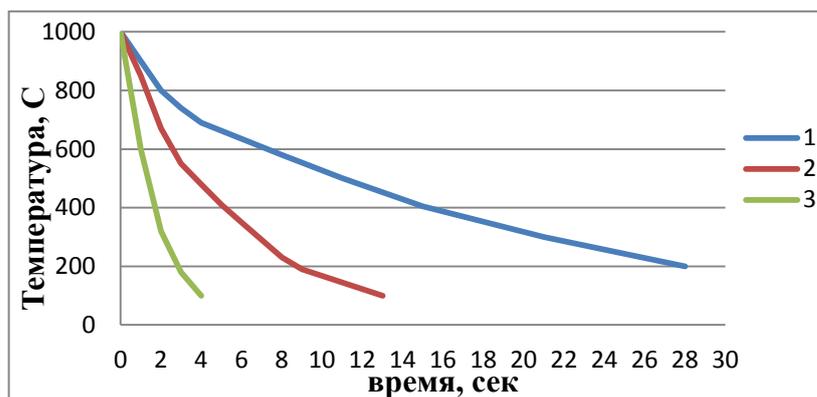
Моделирование позволяет оценить теплофизические процессы, происходящие при кристаллизации и охлаждении лигатурного сплава.

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

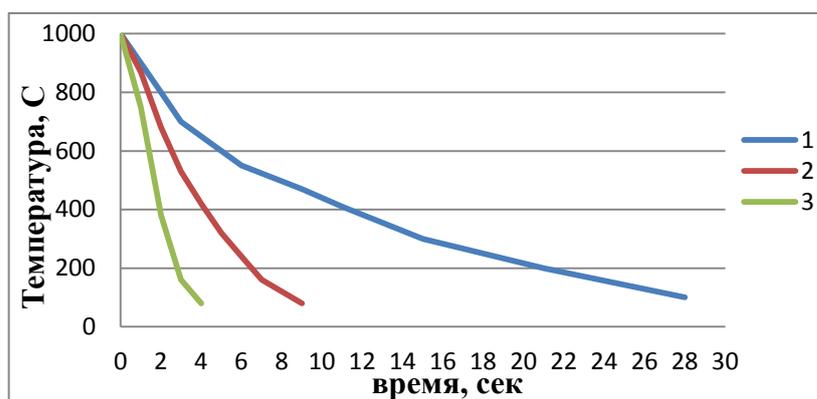
ProCAST - профессиональная система компьютерного 3D-моделирования литейных процессов методом конечных элементов. Система позволяет моделировать практически все варианты литейных технологий, включая свободное литье в формы, литье под низким и высоким давлением, литье по выплавляемым моделям, литье в кокиль и т.д. [23,24].

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

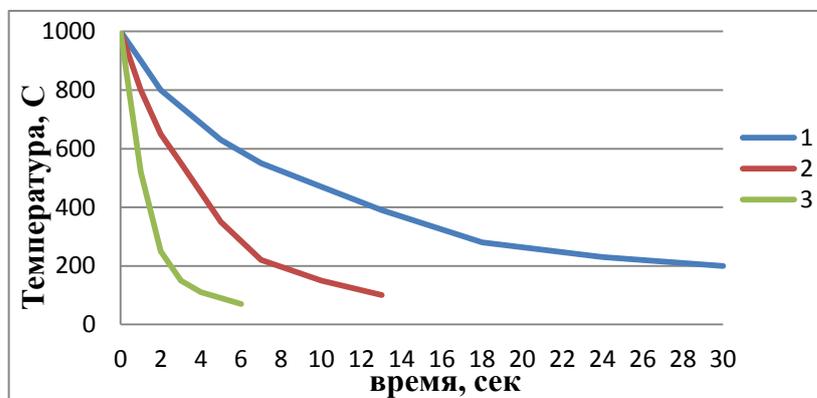
На основании моделирования были получены зависимости средней температуры кристаллизующихся сплавов систем Al-Ti-C, Al-Zr-C и Al-B-C от времени охлаждения [25]. Некоторые результаты моделирования представлены на рисунке 13. Как видно из рисунка 12 средняя температура сплавов в процессе снятия теплового перегрева, кристаллизации и последующего охлаждения уменьшается с 1000 °C до 100 °C за 4-28 и более секунд. Показано, что все 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.



a



б



в

Рисунок 12 – Зависимости средней температуры кристаллизующихся образцов армирующих лигатур от времени (*a* – сплав Al-5C₂Al₃B₄₈; *б* – сплав Al-10TiC; *в* – сплав Al-10ZrC): 1 – стальной кокиль; 2 – медный воохлаждаемый кокиль; 3 – гранулятор(литье в воду)

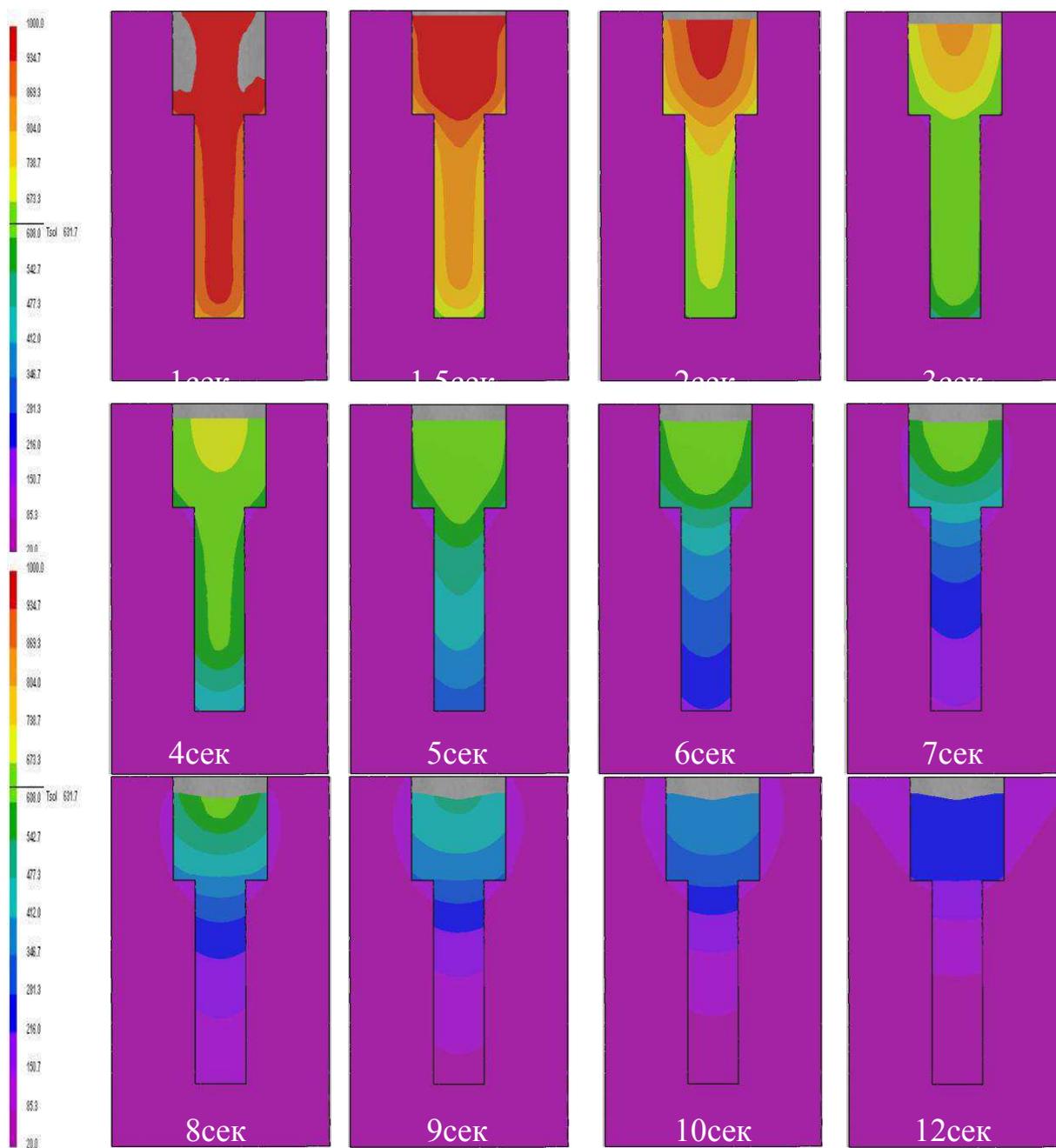


Рисунок 13 – Температурные поля образца от времени для сплава Al-10ZrC в медный водо-охлаждаемый кокиль

По результатам исследований были вычислены скорости охлаждения литейных сплавов до температуры солидус (табл. 5). Из неё следует, что материал кокиля и условие охлаждения оказывают существенное влияние на размер упрочняющей фазы. Установлено, что переход на гранулирование резко увели-

чивает скорость охлаждения и кристаллизации сплава, что связано с уменьшением размеров и массы охлаждаемого расплава при сохранении интенсивности охлаждения поверхности гранул водой.

Таблица 5 – Основные характеристики процесса кристаллизации лигатурных сплавов

№ п/п	Литейная форма	Система охлаждения	$T_{\text{солидус}}, ^\circ\text{C}$	Скорость кристаллизации, $^\circ\text{C}/\text{сек}$
Al-5C₂Al₃B₄₈				
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 кристаллизации в зависимости от состава лигатурного сплава находится в пределах $50\div 65$ $^\circ\text{C}/\text{с}$, при охлаждении в медном водоохлаждаемом кокиле – $139\div 157$ $^\circ\text{C}/\text{с}$ и при литье в воду с применением гранулятора – $270\div 494$ $^\circ\text{C}/\text{с}$, соответственно размер упрочняющей фазы изменяется от $1\div 2$ мкм до $0,25\div 1,5$ мкм и далее менее 1 мкм.

3.4 Исследование структуры армирующих и модифицирующих лигатур

3.4.1 Исследование структуры модифицирующей лигатуры системы Al-Ti-B

Микроструктуру и элементный состав образцов лигатуры Al-Ti-B исследовали методами сканирующей электронной микроскопии с помощью JEOL JSM-7001F с системой Микроанализаторов INCA Oxford

Instruments. Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного микроанализа.

На рисунке 14 представлено изображение лигатуры Al-Ti-V. Получен состав включений, результаты представлен в таблице 6. Исследовали 7 спектров, в состав которых с 1 по 6 спектр входят частицы алюминиды титана $AlTi_3$ длиной от 15 до 30 мкм, шириной от 10-20 мкм, 7 спектр – чистый алюминий.

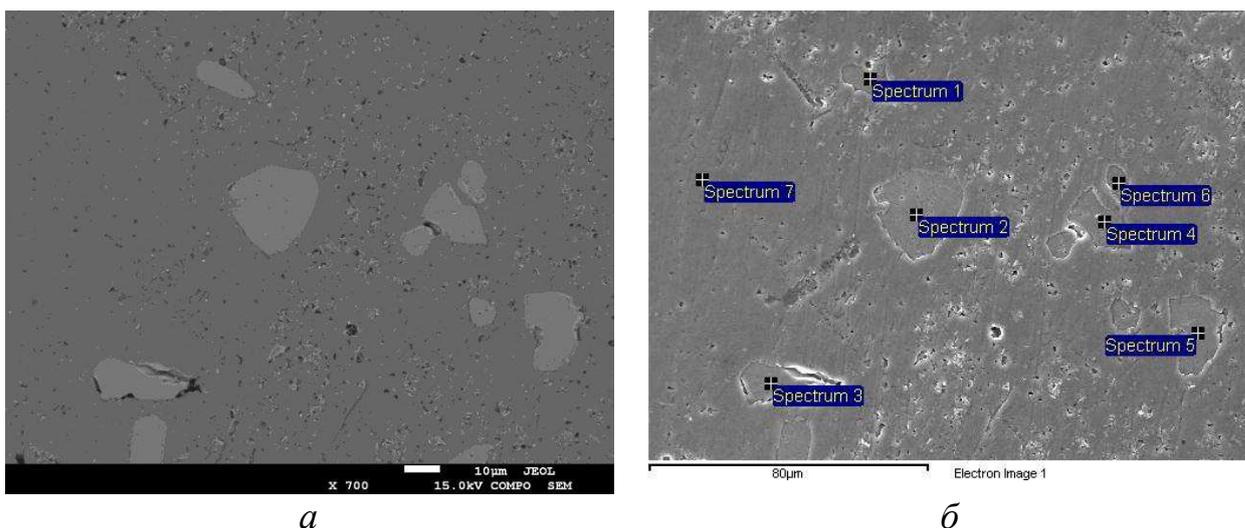


Рисунок 14 – Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры лигатуры: *a* – общий вид; *б* – с маркерами спектров site 1

Таблица 6 – Элементный состав фаз, site 1

All results in atomic% site 1			
Spectrum	Al	Si	Ti
Spectrum 1	72.90	0.60	26.51
Spectrum 2	72.42	0.42	27.17
Spectrum 3	72.94	-	27.06
Spectrum 4	72.16	-	27.84
Spectrum 5	72.71	0.46	26.83
Spectrum 6	72.57	0.49	26.94
Spectrum 7	100.00	-	-

На микроанализе Site 2 Рисунок 15 изучали 2 спектра, результаты представлены в таблице 7, где в первом спектре присутствуют частицы твердого раствора $(Al,Ti)B_2$, размер менее 1 мкм. На спектре 2 - частицы карбида алюминия размер около 300нм.

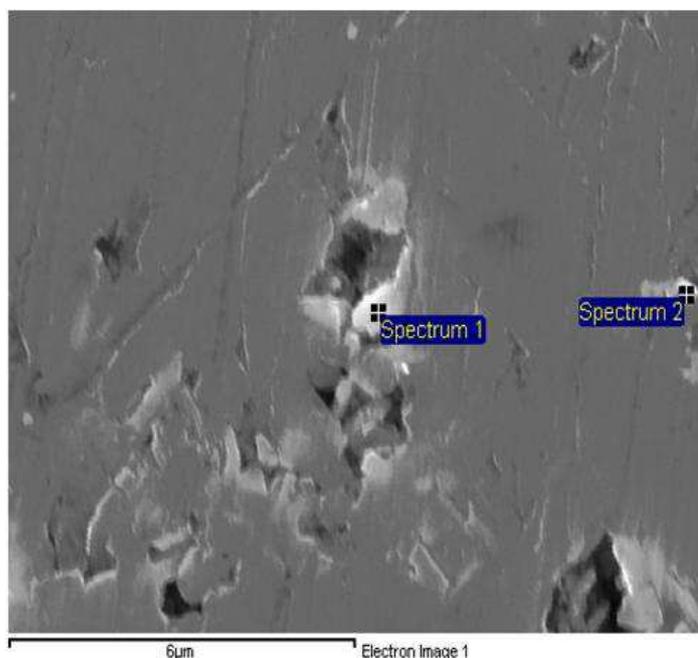


Рисунок 15 – Электронно-микроскопическое изображение лигатуры site 2

Таблица 7 – Элементный состав фаз, site 2

All results in atomic% site 2				
Spectrum	B	C	Al	Ti
Spectrum 1	72.88	-	17.38	9.74
Spectrum 2	-	76.58	23.27	0.15

Микроанализ site 3 изображен на рисунке 16 мы исследовали 2 спектра результаты, которых приведены в таблице 8. На первом спектре преобладает частица твердого раствора диборида титана и алюминиды бора $(AlTi)B_2$. Размер частиц: длина около 2 мкм, ширина 0.5 мкм. На втором спектре преобладает состав частиц карбида алюминия Al_4C_3 размером около 200-300 нм.

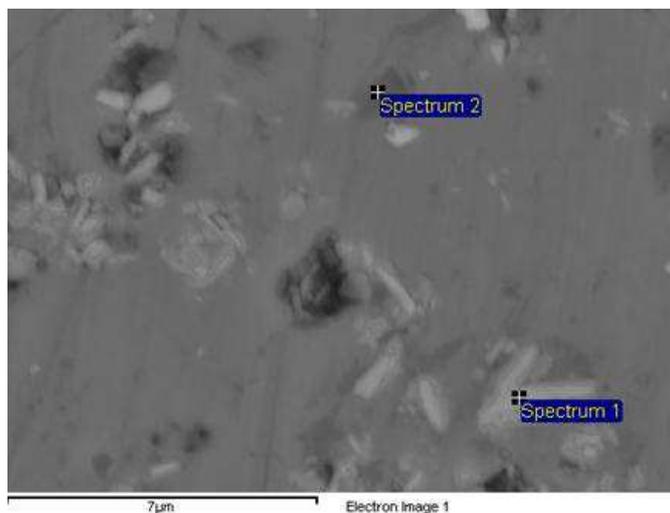


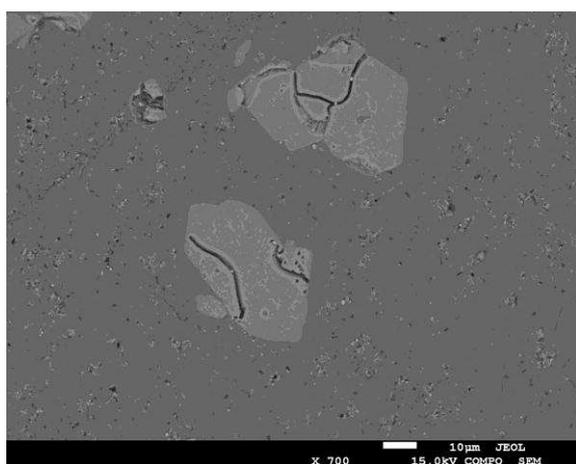
Рисунок 16 – Электронно-микроскопическое изображение лигатуры site 3

Таблица 8 – Элементный состав фаз, site 3

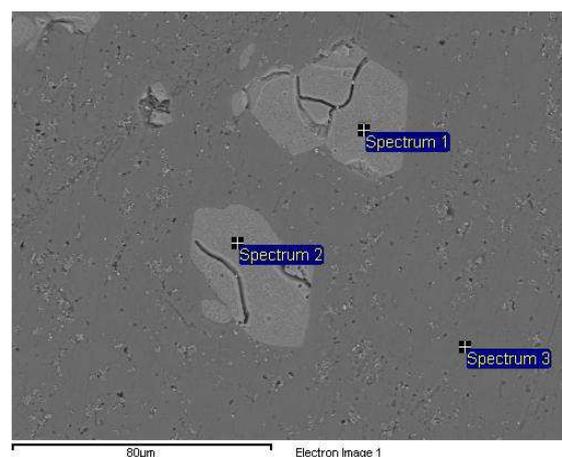
Микроанализ Site 4 проводили при среднем увеличении рисунок 17. На

All results in atomic% site 3					
Spectrum	B	C	O	Al	Ti
Spectrum 1	76.93	-	-	10.52	12.25
Spectrum 2	-	73.94	0.49	25.37	0.20

всех трех спектрах присутствует алюминид титана Ti_3Al , результаты приведены в таблице 9. Длина частиц Ti_3Al 50-55 мкм, а ширина 10мкм-20мкм.



a



б

Рисунок 17 – Электронно-микроскопическое изображение лигатуры: *a* – общий вид; *б* – с маркерами спектров site 4

Таблица 9 – Элементный состав фаз, site 4

All results in atomic% site 4		
Spectrum	Al	Ti
Spectrum 1	72.89	27.11
Spectrum 2	72.99	27.01
Spectrum 3	100.00	-

Микроанализ Site 5 показывает общий вид лигатуры Al-Ti-B рисунок 18.

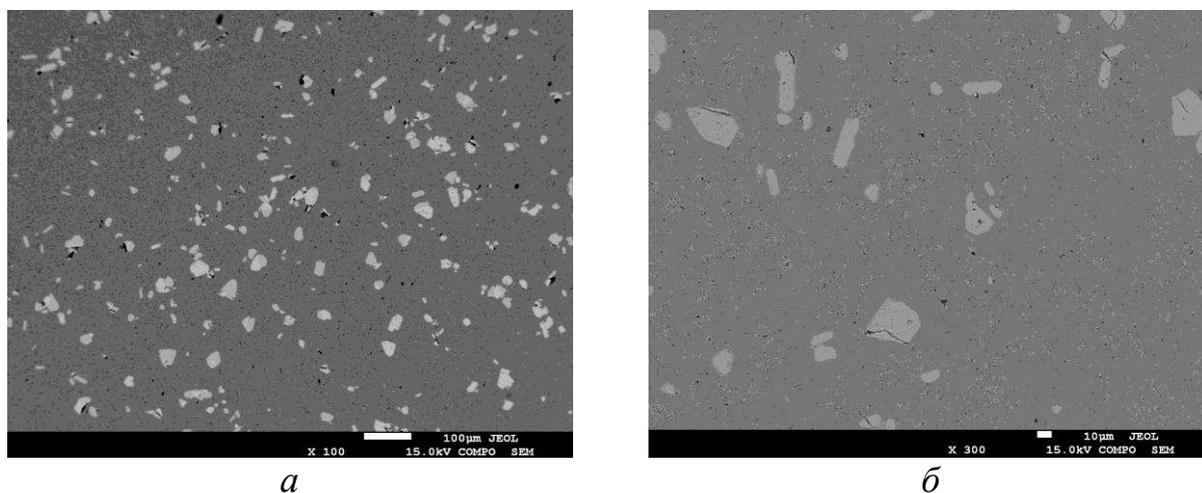


Рисунок 18 – Электронно-микроскопическое изображение лигатуры: *а* – общий вид x 100; *б* – общий вид x 300

Исследовали микроструктуру Site 6 рисунок 19.

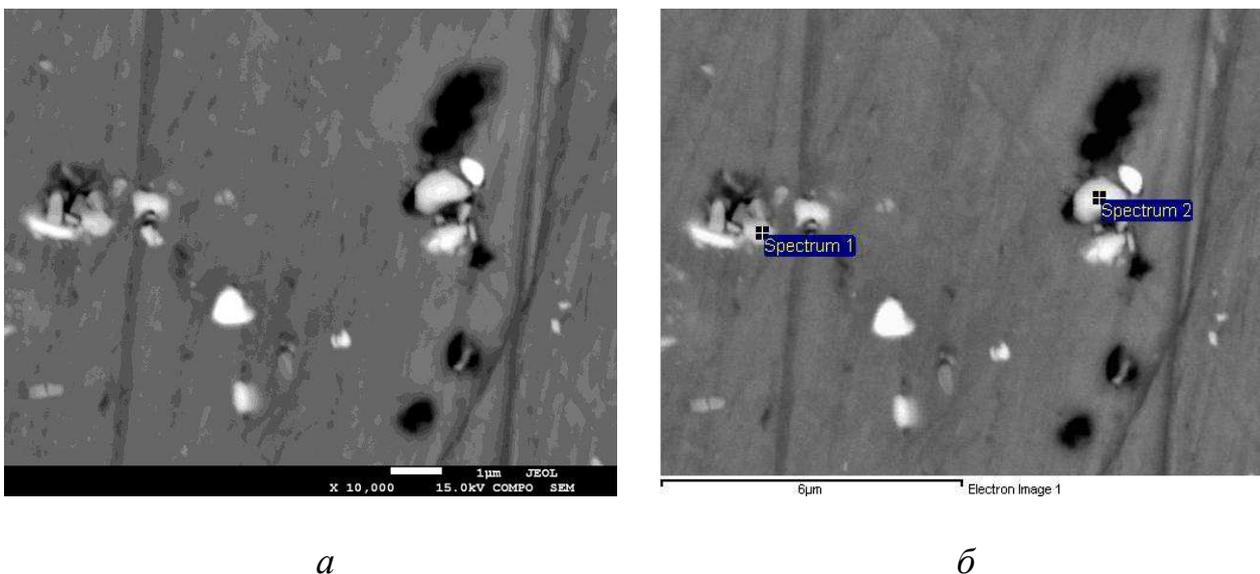


Рисунок 19 – Электронно-микроскопическое изображение лигатуры: *а* – общий вид; *б* – с маркерами спектров site 6

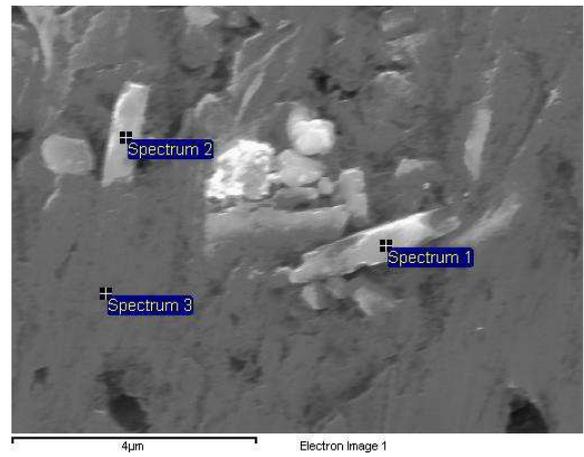
Таблица 10 – Элементный состав фаз, site 6

All results in atomic% site 6			
Spectrum	B	Al	Ti
Spectrum 1	66.43	27.92	5.65
Spectrum 2	73.84	20.52	5.64

Микроанализ Site 7 проводился при максимальном увеличении. Мы исследовали 3 спектра, где на первом и втором присутствует соединение $TiB_2 + AlB_2 \rightleftharpoons (Al, Ti)B_2$. Результаты исследований представлены в таблице 11, на рисунке 20. Частицы твердого раствора $(AlTi)B_2$ образованы в результате взаимодействия $TiB_2 + AlB_2$. Размер частиц менее 1 мк (от 250 нм до 800нм). Размер частиц от 1 до 2-3 мкм. На 3м спектре – твердый раствор Ti в Al - почти чистый Al. Эвтектическое превращение жидкость $\rightleftharpoons (Al, Ti)B_2 + TiAl_3 + Al$.



a



б

Рисунок 20 – Электронно-микроскопическое изображение лигатуры: а – общий вид; б – с маркерами спектров site 7

Таблица 11 – Элементный состав фаз, site 7

All results in atomic% site 7			
Spectrum	B	Al	Ti
Spectrum 1	78.58	9.59	11.84
Spectrum 2	78.71	10.24	11.04
Spectrum 3	-	99.73	0.27

3.4.2 Исследование структуры армирующей лигатуры Al-Ti-C, Al-Zr-C, Al-B-C

Для обеспечения качества отливок и полуфабрикатов из композиционных сплавов к армирующим лигатурам предъявляются следующие требования:

- 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 введение в него армирующей лигатуры;

3) Термодинамическая стабильность расплавов лигатур и отсутствие в них коагуляции упрочняющих частиц.

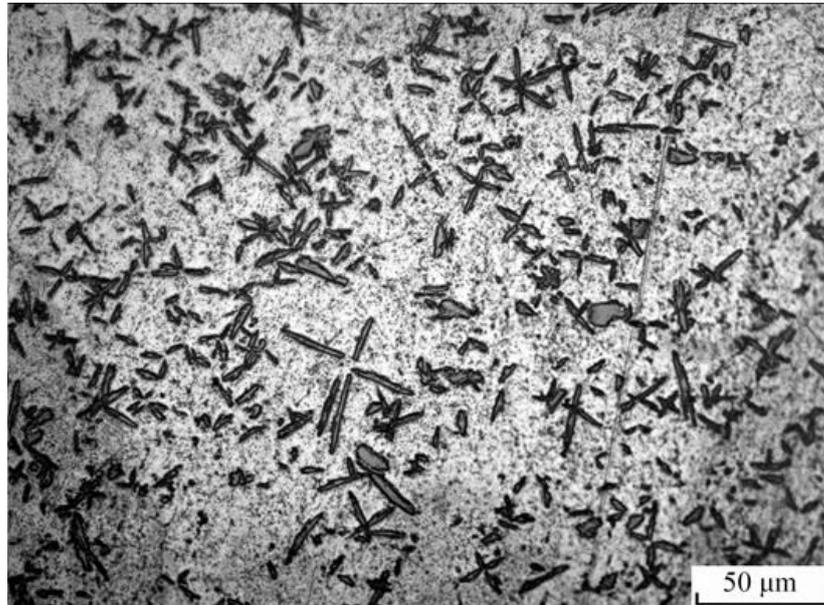
Для лабораторных исследований были получены цилиндрические образцы лигатурных сплавов диаметром 10мм и высотой 100мм с различным содержанием армирующих частиц. Результаты химического анализа сплавов системы Al-Zr-C; Al-Ti-C; Al-B-C и микроструктура образцов представлены в таблице 12 и на рисунках 21, 22 и 23.

Таблица 12 – Фактическое содержание легирующих компонентов и расчетное количество упрочняющих фаз в литых композиционных лигатурах

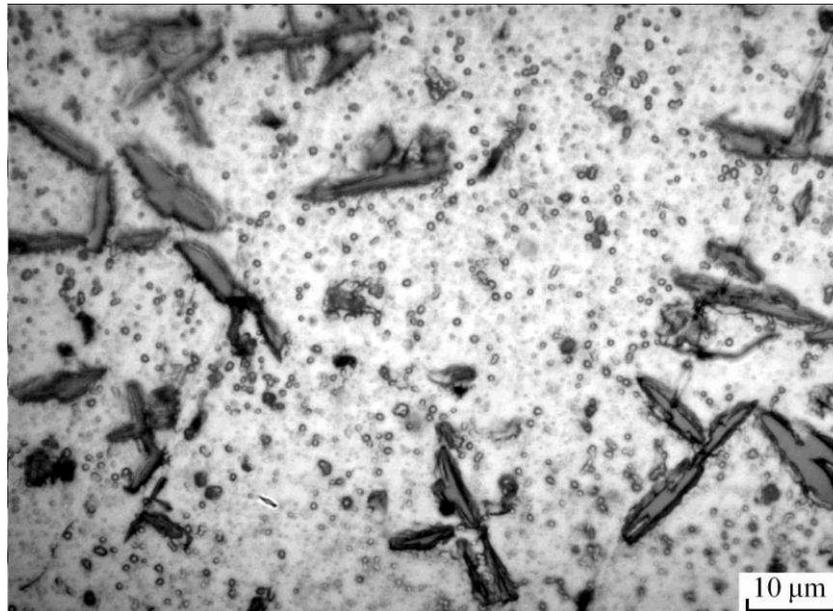
Маркировка образцов	Zr, мас. %	Расчетное значение ZrC, мас. %	Маркировка образцов	B, мас. %	Расчетное значение $C_2Al_{48}B_{48}$ мас. %	Маркировка образцов	Ti мас. %	Расчетное значение TiC, мас. %
1-1	0.76 5	0.85	2-1	0.5	0.63	3-1	0.9 3	1.16
1-2	2.2	2.44	2-4	1.4	1.75	3-2	1.4 6	1.83
1-3	3.28	3.64	2-3	3.0	3.75	3-3	4.2	5.25
1-4	4.5	5.0	2-4	4.0	5.0	3-4	1.7 5	2.19



a

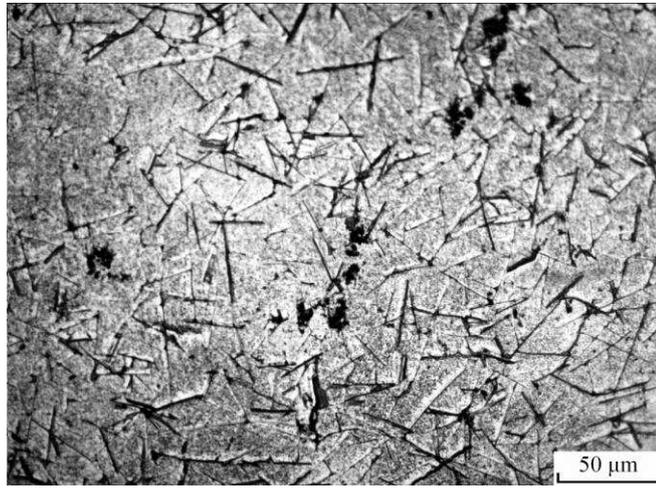


б

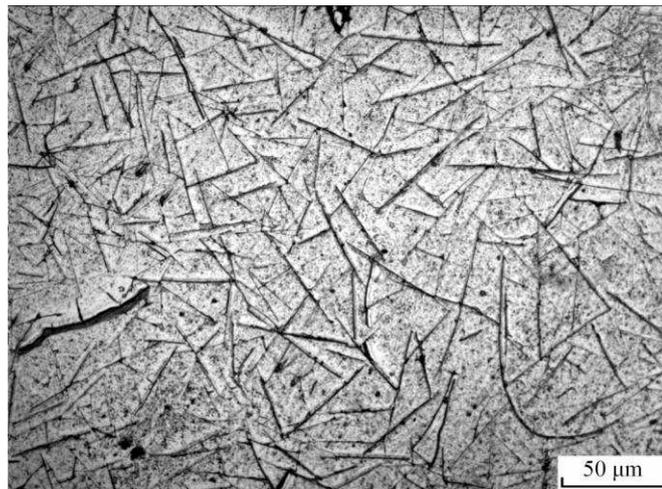


в

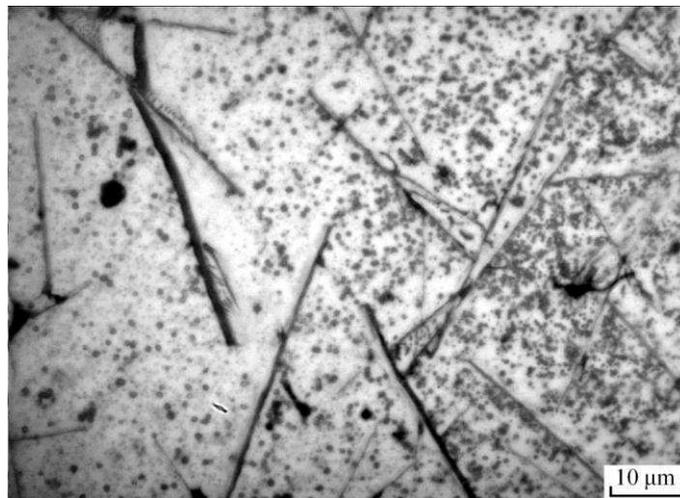
Рисунок 21 – Микроструктура образцов лигатурного сплава системы Al-Zr-C (1-4), полученного литьем в стальной кокиль (*а*), медный водоохлаждаемый кокиль (*б,в*)



a

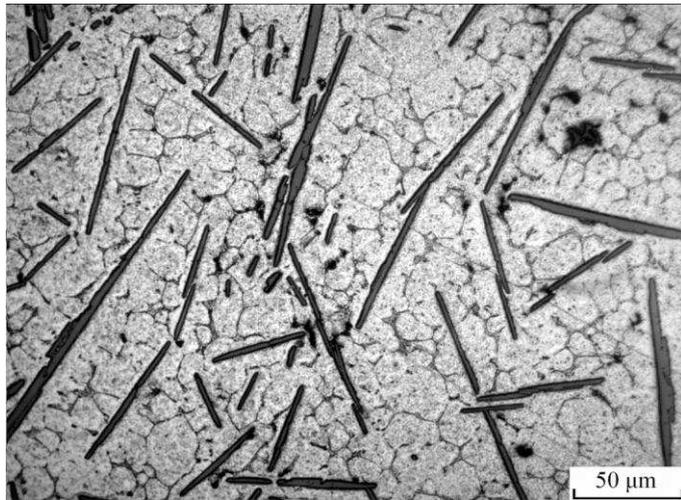


б

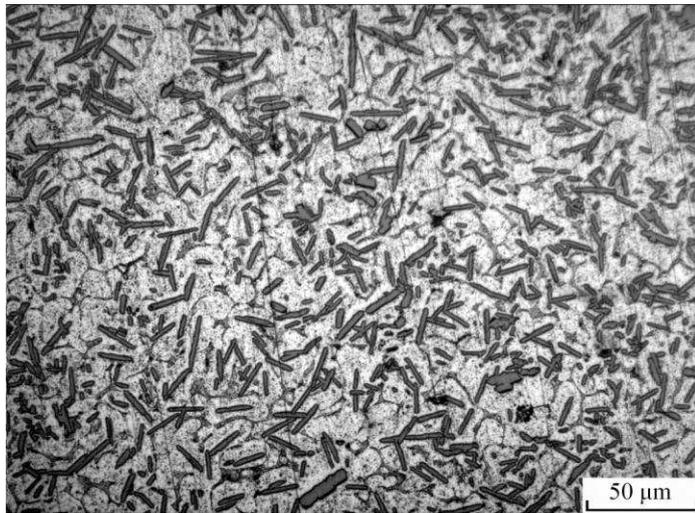


в

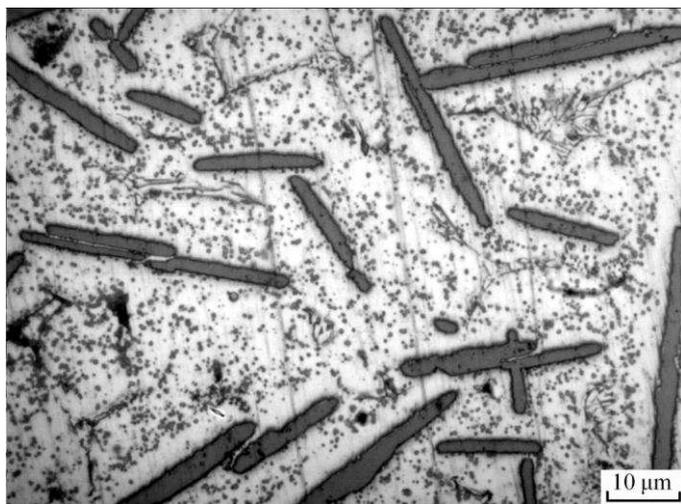
Рисунок 22 – Микроструктура образцов лигатурного сплава системы Al-B-C (2-4); полученного литьем в стальной кокиль (*a*), медный водоохлаждаемый кокиль (*б-в*)



a



б



в

Рисунок 23 – Микроструктура образцов литейного сплава системы Al-Ti-C (3-3); полученного литьем в стальной кокиль (*a*), медный водоохлаждаемый кокиль (*б-в*)

Микроструктура 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 24. В присутствии углерода в структуре лигатур системы Al-B-C образуется фаза $C_2Al_3B_{48}$, 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 25. Наличие в структуре микроразмерных углеродсодержащих фаз определяет термодинамическую стабильность композиционного сплава.

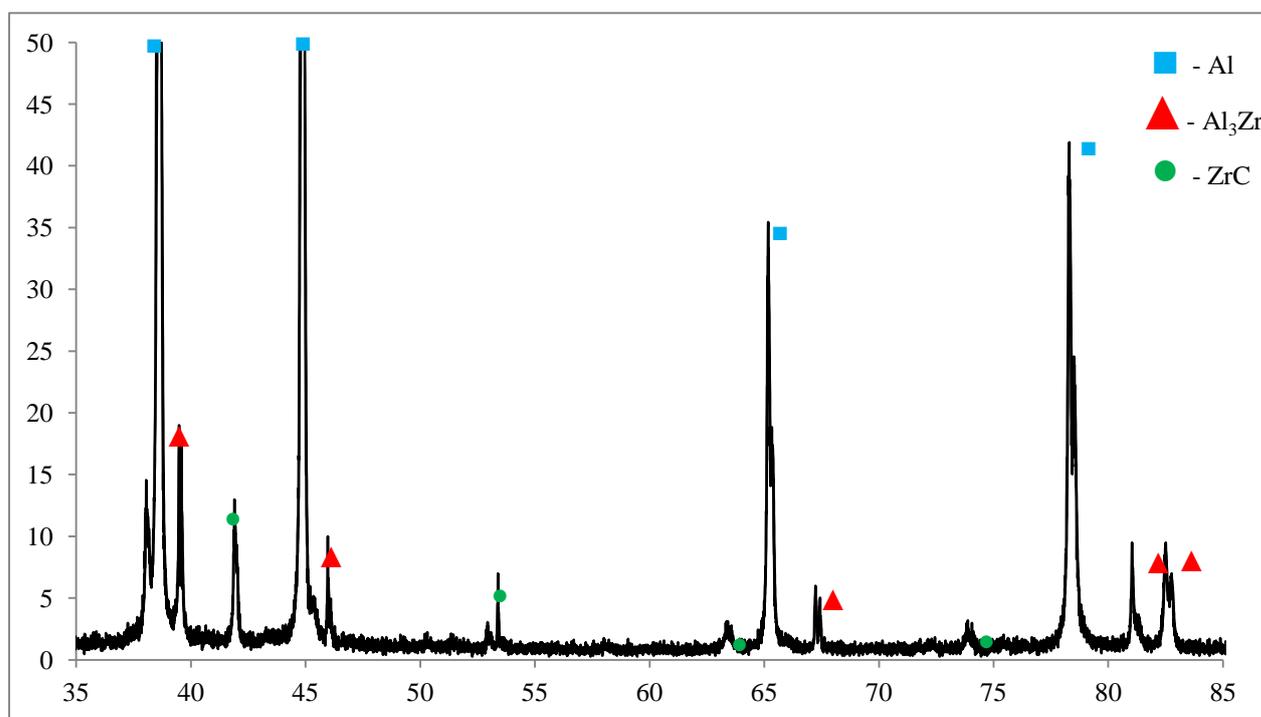


Рисунок 24 – Рентгенофазовый анализ лигатурного сплава системы Al-Zr-C (1-4), полученного литьем в медный водоохлаждаемый кокиль

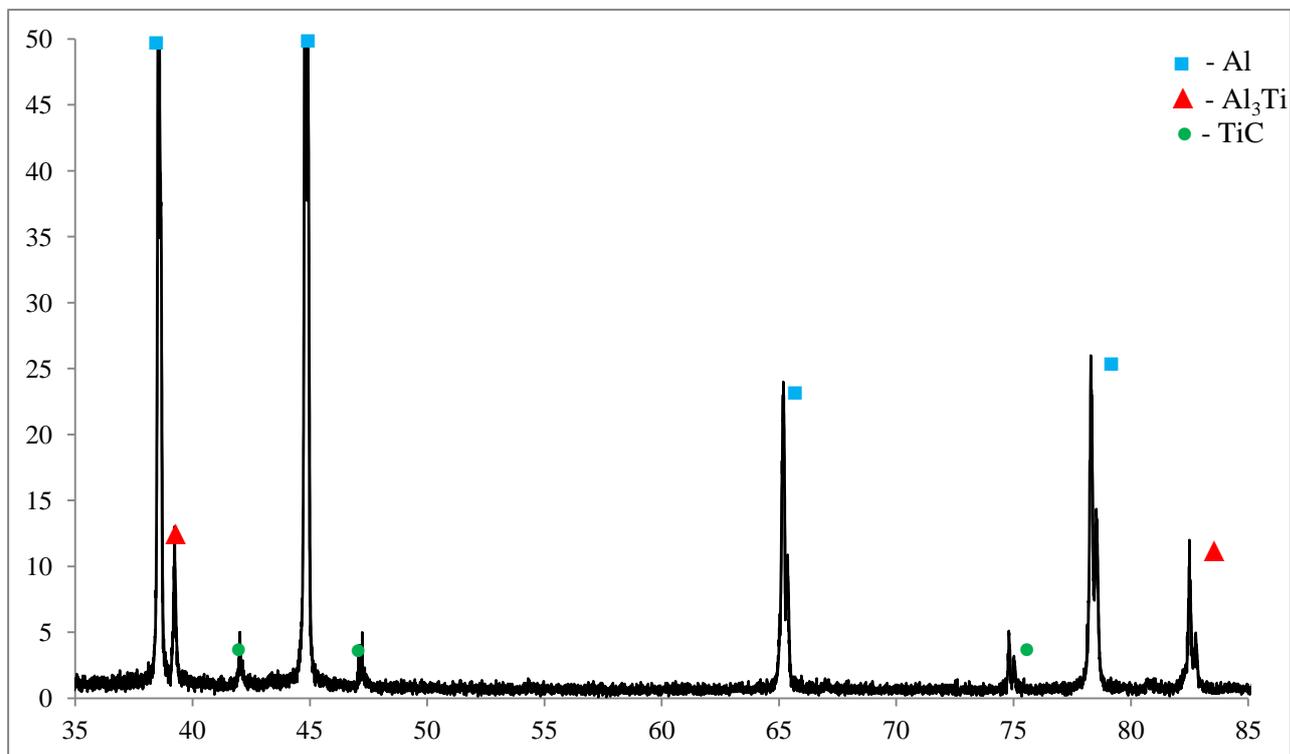


Рисунок 25 – Рентгенофазовый анализ лигатурного сплава системы Al-Ti-C (3-3), полученного литьем в медный водоохлаждаемый кокиль

На рисунках 24, 25 и 26 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} [26], который, как отмечено выше, в присутствии углерода образует углеродосодержащий борид алюминия по реакции (12).

В области перетектической реакции возможно частичное образование диборида алюминия (4):



Таким образом, лигатура системы Al-B-C может состоять из тех фаз: 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.

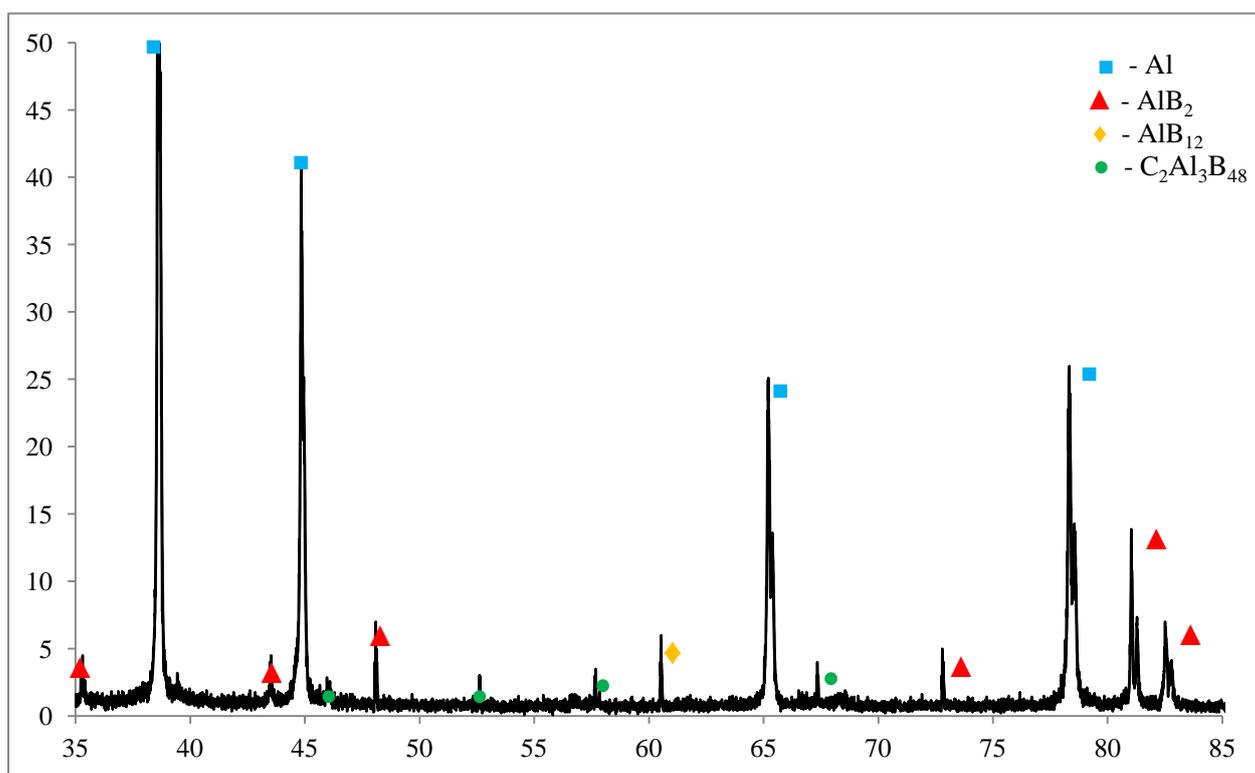


Рисунок 26 – Рентгенофазовый анализ лигатурного сплава системы Al-B-C (2-4), полученного литьем в медный водоохлаждаемый кокиль

Отметим, что размеры интерметаллидных фаз в исследуемых 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 лигатур в водоохлаждаемом медном кокиле.

3.5 Получение КМ с применением армирующей лигатуры

3.5.1 Исследование структуры композиционного материала

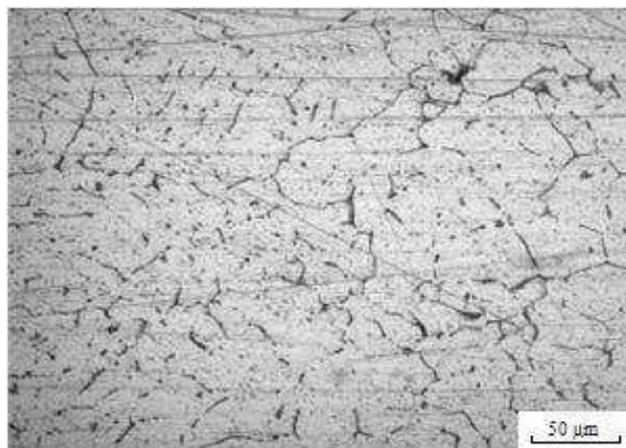
Термические характеристики алюминия и композиционных сплавов на его основе приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Термические характеристики алюминия и композиционных сплавов

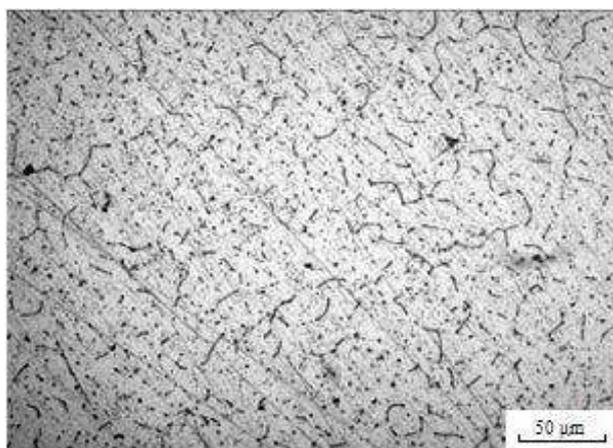
Система	Интервал кристаллизации, °С			Энтальпия, Дж/г	
	Начало	Пик	Интервал	При нагревании	При охлаждении
A999	635,6	628,3	7,3	304,4	-258,8
A6	653,8	634,9	18,9	291,9	-238,3
Al-0,26ZrC	649,7	636,7	13,0	268,9	-244,8
Al-0,51ZrC	654,0	635,6	18,4	284,9	-266,8
Al-0,35TiC	662,1	637,9	24,2	275,5	-218,5
Al-0,17C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

Результаты термического анализа подтверждают закономерности структурообразования композиционных 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 арми-

рующих 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 27.



a



б



в

Рисунок 27 – Микроструктура композиционных сплавов на основе алюминия марки А6, упрочненного 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.

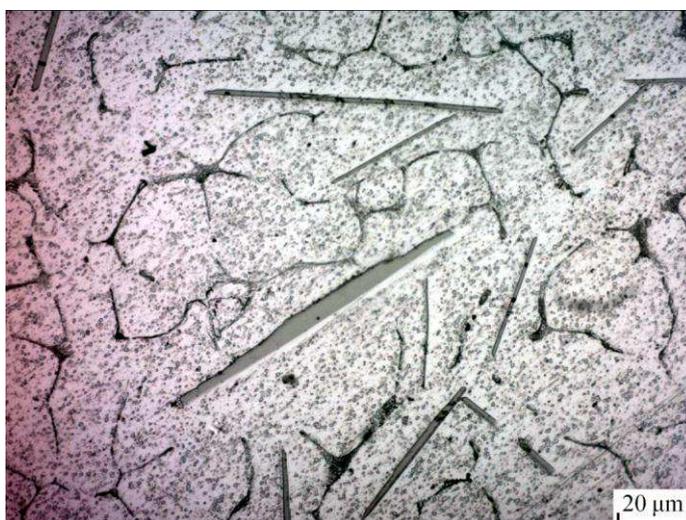
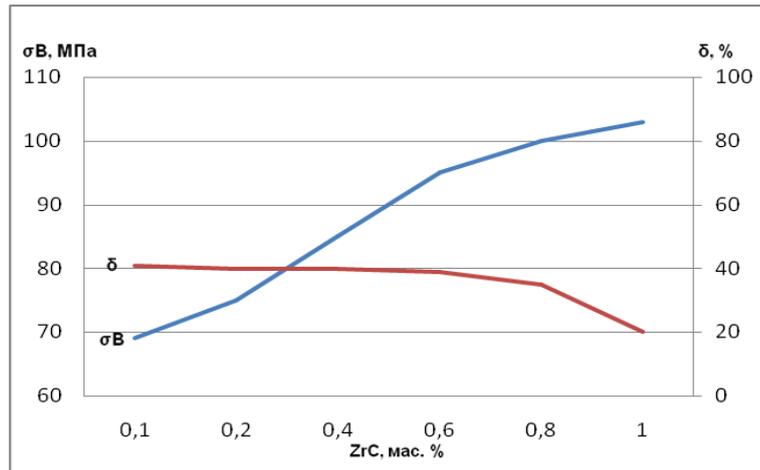


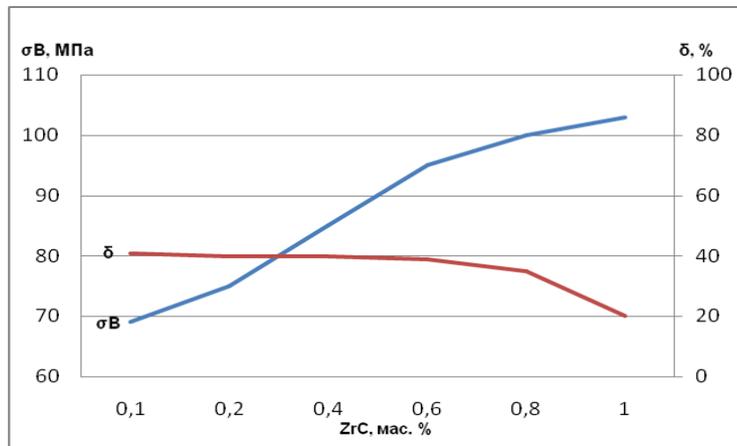
Рисунок 28 – Структура композиционного сплава системы Al-1,46 Ti-0,37C

3.5.2 Исследование механических свойств композиционного материала

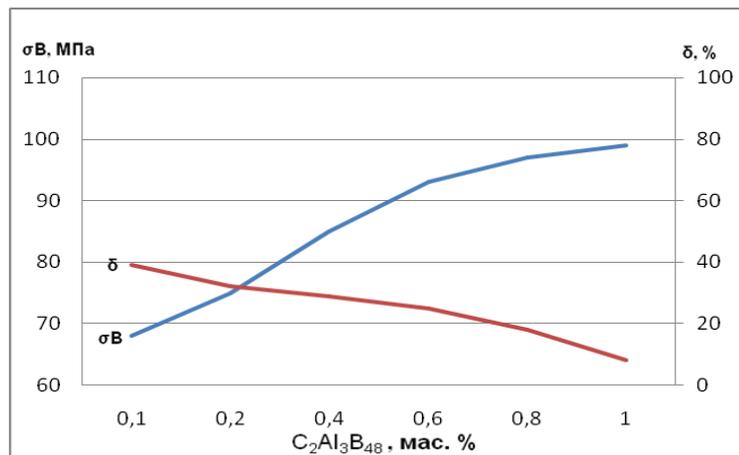
Структура композиционного сплава оказывает существенное влияние на механические свойства (рисунок 29).



a



б



в

Рисунок 29 – Зависимость содержания армирующих частиц на предел прочности на разрыв и на относительное удлинение технического алюминия: *a* – система Al-B-C; *б* – система Al-Zr-C; *в* – система Al-Ti-C

Из рисунка 29 следует, что с повышением количества упрочняющей фазы предел прочности на разрыв увеличивается, а относительное удлинение сплава снижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

2. Структура и свойства новых литых алюмоматричных композиционных материалов 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 композиционный сплав системы Al-B-C, для которого заданный комплекс свойств достигается без термической обработки.

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 °С с последующей кристаллизацией в металлических формах при скоростях охлаждения 10-100 °С/с.

4. Оценили структуру и фазовый состав полученных лигатур системы Al-Ti(Zr)-C, Al-B-C в сравнении с зарубежной лигатурой Al-Ti-B. Отмечено, что размер упрочняющих фаз (боридов, карбидов и алюминидов) составляют для карбидов и боридов менее 1-2 мкм, а алюминидов титана в виде тонких пластин длиной до 100 мкм. Однако, лигатуры систем Al-Ti(Zr)-C, Al-B-C более предпочтительны, так как упрочняющие углеродсодержащие фазы не склонны к укрупнению и имеют большее структурное сходство с гранецентрированной решёткой алюминий твёрдого раствора, чем частица диборида титана.

5. Исследованы микроструктура и фазовый состав лигатур. В структуре всех лигатур выявлены три фазы: алюминиевый твердый раствор (Al_α), микро-

размерные частицы ZrC , TiC , $C_2Al_3B_{48}$, равномерно распределенные в металлической матрице и алюминиды титана, циркония, бора игольчатой или пластинчатой морфологии. С повышением скорости охлаждения сплавов с 10 до 100 °C/с происходит измельчение структурных составляющих лигатуры в 5-10 раз.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бродова И.Г. Эффективные способы измельчения структуры алюминиевых сплавов/ И.Г. Бродова // Институт физики металлов УрОРАН, 2015.
2. Курганова Ю. А. Конструкционные металломатричные композиционные материалы/ Ю. А. Курганова, А. Г. Колмаков// Москва. Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015 – 141.
3. Тялина Л.Н. Новые композиционные материалы: учебное пособие /Л.Н. Тялина, А.М. Минаев, В.А Пручкин//Тамбов : Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2014.
4. Курганова Ю. А. Разработка и применение дисперсно упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении / Ю.А. Курганова // Москва, 2008, с. 24-30.
5. Косников Г.А. Литейные наноструктурные композиционные алюмоматричные сплавы / Г.А. Косников, В.А. Баранов, С.Ю. Петрович, А.В. Калмыков //Литейное производство, 2012. - №2. – С.4-9.
6. 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.
7. Васильев, Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.С. Нахмансон. – Новосибирск, Наука, - 1986. - 192 с.
8. 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.
9. Захаров, В.В. Легирование алюминиевых сплавов переходными металлами / В.В. Захаров // Технология легких сплавов. - 2011. - № 1. - 22-28 с.
10. 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.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

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

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

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

19. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов и др. Бориды. М.: Атомиз-

дат. 1975. 376 с.

20. 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.

21. 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.

22. Бабкин, В.Г. Разработка литых алюмоматричных композиционных материалов / В.Г. Бабкин, Н.А. Терентьев, А.И. Черепанов // Сб. докладов XXXI Международной конференции «ИКСОБА» и XIX Международной конференции «Алюминий Сибири». Красноярск: Версо, - 2013. - 969-971 с.

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

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

25. 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.

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

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Кафедра «Материаловедения и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
В.И. Темных
подпись
« ____ » _____ 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Быстрозакристаллизованные лигатуры для модифицирования
структуры слитков из алюминиевых сплавов»

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
22.04.01.04 Синтез и литье новых металлических материалов

Научный руководитель Бабкин Доктор тех. наук, профессор Бабкин В.Г.
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник Хабибулина Хабибулина Д.Г.
подпись, дата инициалы, фамилия

Рецензент Гильманшина Доцент, кандидат тех. наук Гильманшина Т.Р.
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Красноярск 2017