

УДК 536.74

DOI: 10.30987/article_5b28d195123e04.54135857

А.Р. Луц, Е.А. Амосов, А.Д. Рыбаков

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА ТИТАНА В ХОДЕ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СВС

Приведены результаты термодинамического анализа влияния начальной температуры расплава на повышение адиабатической температуры системы при образовании фазы карбида титана в ходе реализации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Выявлено, что оп-

тимальный температурный диапазон для формирования керамической фазы ультрадисперсного размера составляет 700...900 °С.

Ключевые слова: алюминий, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, СВС, композиционный сплав, температура расплава.

A.R. Luts, E.A. Amosov, A.D. Rybakov

IMPACT OF ALUMINUM MELT TEMPERATURE UPON FORMATION OF TITANIUM CARBIDE DISPERSION PARTICLES AT REALIZATION OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

The purpose of this work is a study of aluminum melt temperature impact upon formation of dispersion particles of the titanium carbide reinforcing phase in the course of the SHS reaction in the melt.

To achieve a purpose specified it was necessary to solve a number of problems, in particular: to investigate the impact of a mass part of the ceramic phase upon a system adiabatic temperature; to determine a recommended initial temperature of the melt for synthesis fulfillment; to calculate the most favorable temperature of synthesis for the formation of titanium carbide particles of ultra-dispersion dimensions.

Theoretical investigations were carried out with the use of THERMO program complexes. In the experimental investigations there was used a mixture of titanium powders (TPP-7) and carbon (P-701), a melt based on aluminum A7. Powders were mixed in stoichiometric relationships. The stock obtained was divided into three parts and wrapped into foil in order to

introduce into the melt. Charges were plunged in a successive way under the mirror of aluminum melt at the temperature of 900°C and were kept up to the beginning of the SHS reaction after that they were poured out into an iron chill. A metallographic analysis was carried out with the aid of the raster electronic microscope Jeol JSM-6390A.

The results of the thermodynamic analysis of the impact of a melt initial temperature upon the system adiabatic temperature increase at the formation of a titanium carbide phase in the course of the realization of self-propagating high-temperature synthesis are shown.

It is revealed that an optimum temperature range for the formation of the ceramic phase with the ultra-dispersion size makes 700...900°C.

Key words: aluminum, self-propagating high-temperature synthesis, SHS, composite alloy, melt temperature.

Композиционные материалы на алюминиевой основе получили широкое применение во многих отраслях - от изделий массового потребления до ответственных агрегатов авиационной и космической промышленности. Наряду с традиционными литейными технологиями производства металломатричных композитов развитие получают и новейшие разработки. Одним из таких перспективных направлений является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), проводимый в расплаве алюминия. Применение данного метода позволяет, используя стандарт-

ное литейное оборудование, существенно сократить время технологического цикла и тем самым повысить производительность, не снижая качества конечных продуктов. К настоящему времени разработано несколько технологических вариантов СВС, которые позволяют получать алюминиевые литейные сплавы различных классов с широкими возможностями варьирования структуры и свойств (Al-Ti, Al-Ti-B, Al-Zr и др.) [1-3].

Одним из наиболее востребованных направлений является создание композиционного алюмоматричного сплава, уп-

роченного дисперсными частицами карбида титана, который характеризуется изотропностью свойств, сочетанием высокой пластичности и твердости. Однако при его получении остро встает необходимость обеспечения хорошей смачиваемости упрочняющей фазы матричным расплавом. В традиционных технологиях, применяемых при температурах расплава алюминия до 900...950 °С, краевой угол смачивания чрезвычайно велик, карбиды не смачиваются алюминием, соответственно получение качественных композиционных сплавов в этих случаях крайне затруднительно [4].

Вместе с тем реализация метода СВС, основанного на проведении экзотермической реакции синтеза частиц карбида титана непосредственно в расплаве, приводит к значительному росту адиабатической температуры расплава - до значений выше 1000 °С, при которых краевой угол смачивания резко уменьшается до нуля и, как следствие, обеспечивается плотный контакт и хорошая связь (адгезия) между фазами композиционного сплава [5]. Такая зависимость обнаружена в ряде работ. Это связано с возгонкой пленки оксида алюминия на поверхности капли и интенсификацией химических реакций на межфазной границе алюминия с компонентами твердой фазы. В данном случае повышение температуры является, бесспорно, положительным фактором. Однако не следует забывать, что слишком значительное увеличение температуры системы будет способствовать продолжению диффузионных процессов и спеканию уже образованных частиц, результатом чего может стать нежелательная крупнодисперсная структура [6]. Таким образом, становится очевидной необходимость точного расчета оптимального интервала температур, подходящего для получения ультрадисперсного композиционного сплава Al-TiC методом СВС, что и было поставлено целью настоящего исследования.

Теоретические исследования выполнялись с применением комплекса программ THERMO, разработанного в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержа-

нова Российской академии наук (г. Черноголовка) для осуществления расчетов термодинамического равновесия в сложных многоэлементных гетерофазных системах [7]. Он включает в себя банк данных термодинамической информации, программу расчета коэффициентов термодинамических функций для новых соединений. Расчет температур горения смеси различных элементов или соединений проводится в предположении адиабатичности процесса, т.е. отсутствия теплопотерь из зоны реакции для случая полного превращения реагентов. Основным условием для определения адиабатической температуры является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре (T_0) и конечных продуктов при адиабатической температуре ($T_{ад}$). Оно означает, что все выделившееся при реакции тепло идет на нагрев продуктов горения от начальной температуры до температуры горения и может быть представлено в виде

$$\sum [H(T_{ад}) - H(T_0)]_i = \Delta H = Q,$$

где $T_{ад}$ - адиабатическая температура горения; T_0 - начальная температура; Q - тепловой эффект реакции. Знак Σ показывает, что суммирование ведется по всем продуктам реакции.

В экспериментальных исследованиях использовались смесь порошков титана (ТПП-7) и углерода (П-701), расплав на основе чушкового алюминия (А7). Порошки смешивались в стехиометрическом соотношении. Полученную шихту делили на три части и заворачивали в фольгу для удобства ввода в расплав. Далее навески последовательно погружали под зеркало расплава алюминия, нагретого до температуры 900 °С, и выдерживали до начала искро- и газобразования, свидетельствующих о протекании СВС-реакции. После выдержки в течение 30 с полученный расплав заливали в кокиль. Металлографический анализ осуществляли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A.

Первоначально были проведены термодинамические исследования влияния массовой доли керамической фазы на адиабатическую температуру системы. Результаты расчета для сплавов с содержа-

нием 1, 2, 5, 10 масс. % TiC приведены на рис. 1.

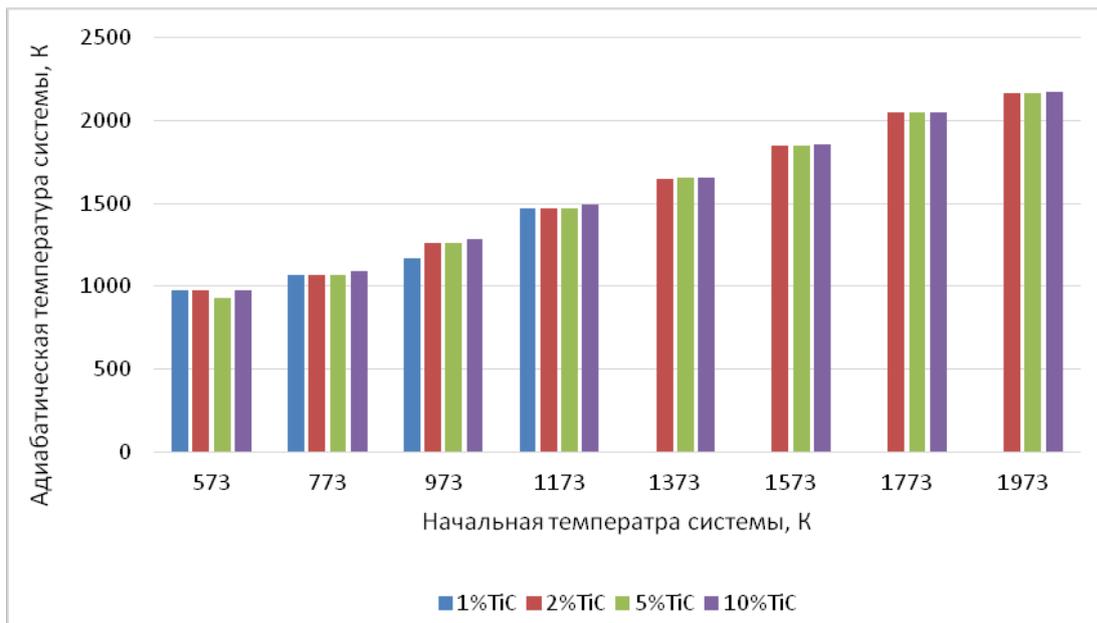


Рис. 1. Влияние параметров системы на адиабатическую температуру

Из анализа полученной зависимости становится очевидным, что во всех случаях наблюдается тенденция к увеличению адиабатической температуры при повышении начальной температуры системы. Данное явление, конечно, легко объяснить, поскольку реакция образования карбида титана - экзотермическая, и энергия, выделяемая в ходе реакции, приводит сначала к повышению температуры реакционной смеси, а затем и всего расплава в целом. Следовательно, увеличение содержания упрочняющей фазы приводит и к наибольшему повышению температуры системы, особенно при добавлении ее в максимальном количестве - 5-10 масс. %.

Как говорилось выше, при повышении общей температуры системы возможен рост частиц как за счет спекания [8], так и за счет диффузии [9; 10]. Однако это явление желательно исключить. В работе [10] проведено комплексное исследование диффузионных процессов в нанобъектах; исследована зависимость коэффициента диффузии от давления и температуры в нанодиапазоне характерных размеров. Автор, проведя расчеты по оценке оптимальной температуры расплава для синтеза наноструктурных вторичных фаз, пришел к выводу, что она должна составлять 1/3 от температуры плавления продукта реакции.

Температура плавления целевой фазы карбида титана - 3530 К, треть будет составлять 1177 К. Адиабатическая температура при 1177 К, согласно рис. 1, в обоих случаях высока и составляет около 1500 К, чего вполне достаточно для обеспечения смачиваемости образующихся частиц. Таким образом, рекомендуемая начальная температура расплава для проведения синтеза, позволяющая избежать спекания, - 1177 К, или около 900 °С.

Не менее важно оценить температуру СВС-реакции, исходя из диффузионных представлений о росте частиц в ходе СВС-реакции. С целью выбора температуры синтеза, наиболее благоприятной для формирования частиц карбида титана ультранодисперсного размера, были проведены следующие расчеты. Допустим, СВС происходит при температуре, примерно равной температуре плавления одного из компонентов. Пусть рост частиц продуктов СВС происходит за счет диффузионного роста образовавшихся частиц. Оценим смещение частиц по известной формуле

$$x \sim (Dt)^{1/2},$$

где D - коэффициент диффузии; t - время нахождения продуктов реакции при высокой температуре, когда смещение атомов наиболее существенно.

Коэффициент диффузии

$$D = D_0 \exp[-Q/(RT)],$$

где R - газовая постоянная; Q - энергия активации диффузии; T - абсолютная температура.

Примем для оценки, что время $t \sim 10^2$ с. Из литературных источников известно,

$$X \sim [10^{-4} \cdot 10^2 \exp(-18)]^{1/2} \sim 10^{-5} \text{ м} = 10 \text{ мкм.}$$

Следовательно, можно ожидать, что размер образующихся частиц (продуктов СВС-реакции) составляет десятки микро-

$$X \sim [10^{-4} \cdot 10^2 \exp(-36)]^{1/2} \sim 10^{-9} \text{ м} = 1 \text{ нм.}$$

Из данных рассуждений следует, что для получения ультрадисперсных продуктов СВС-реакции при указанных выше условиях нужно, чтобы температура СВС-реакции составляла примерно половину от температуры плавления одного из компонентов. Поскольку компонентами синтеза целевой фазы являются титан ($T_{\text{пл}} = 1941$ К) и углерод ($T_{\text{пл}} = 3823$ К), то рекомендуемая начальная температура расплава алюминия должна быть не менее 970 К (697 °С).

Таким образом, по результатам теоретических исследований, рекомендуемый интервал начальной температуры расплава

что $D_0 = 10^{-6} \dots 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, $Q = 18 RT_{\text{плав}}$. Тогда можно записать оценку смещения атома для температуры, близкой к температуре плавления:

метров. Если же взять температуру, равную 0,5 от температуры плавления, то несложно посчитать, что смещение

алюминия для синтеза ультрадисперсной фазы в ходе СВС композиционного сплава Al-TiC должен находиться приблизительно в диапазоне 700-900 °С. Однако нижний предел температур, согласно графику на рис. 1, не обеспечивает необходимой адиабатической температуры систем, поэтому в качестве оптимальной была выбрана температура 900 °С, при которой были проведены экспериментальные исследования по синтезу композиционных сплавов Al-TiC, содержащих 1, 5 и 10 масс. % карбидной фазы. Микроструктура образцов представлена на рис. 2.

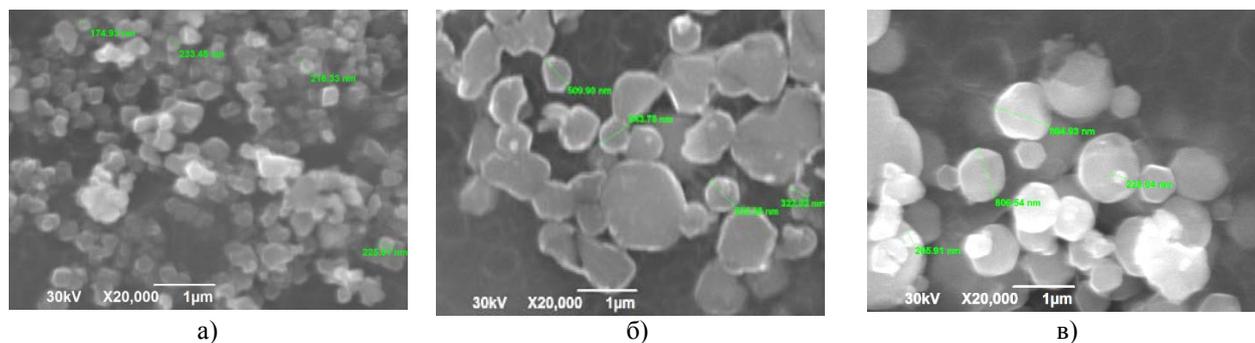


Рис. 2. Микроструктура образцов композиционных сплавов:
а - Al-1%TiC; б - Al-5%TiC; в - Al-10%TiC

На полученных фотографиях видно, что во всех трех случаях удалось добиться ультрадисперсных размеров частиц. Наиболее благоприятная микроструктура обнаружена в сплаве, содержащем 1 масс. % TiC, размер частиц - 170-250 нм. Исходя из полученных результатов механизм образования частиц карбида титана в ходе реали-

зации процесса СВС в расплаве представляется следующим образом. Частица Ti, находящаяся в расплаве и представляющая собой пористый агломерат, первоначально вступает во взаимодействие с алюминием с образованием на пограничных слоях интерметаллидной фазы Al_3Ti (рис. 3а).

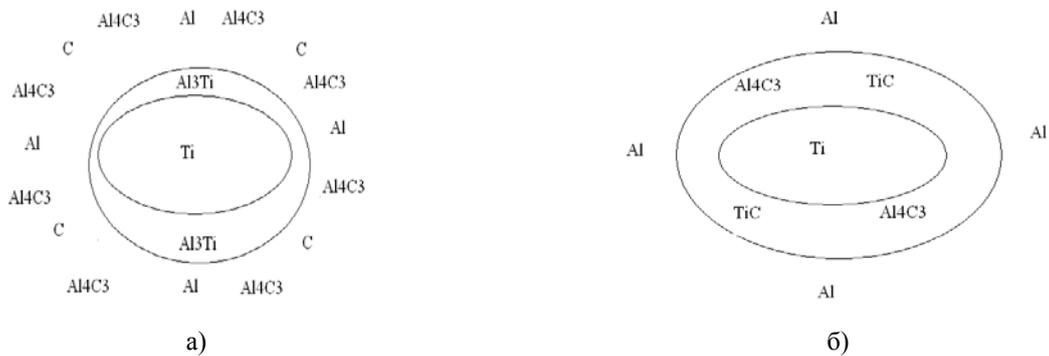


Рис. 3. Стадии образования карбида титана:
а – начальная; б - заключительная

Параллельно в расплаве, прилегающем к частице, происходит образование карбида алюминия Al_4C_3 . Этот же карбид образуется и при взаимодействии слоя Al_3Ti с находящимся вокруг углеродом. Далее, по мере увеличения коэффициента диффузии, запускается интенсивная фаза СВС, в ходе которой происходит экзотермическая реакция образования карбида титана (рис. 3б). В этот момент температура системы, согласно полученным данным термодинамических исследований, достигает значений 1500-2000 °С (температура зависит от количественного состава компонентов шихты). На заключительной стадии процесса соединения Al_4C_3 и Al_3Ti , имеющие температуры плавления 1400 и

1350 °С соответственно, прекращают свое существование, остается только образовавшийся ранее TiC . Следует отметить, что пока температуры достаточно велики, образование новых частиц карбида титана продолжается еще некоторое время.

Таким образом, очевидно, что при начальной температуре расплава 900 °С, выбранной на основе результатов термодинамических исследований, происходит активная диффузия атомов алюминия и интенсивное образование целевой фазы TiC ультрадисперсного уровня. Кроме того, данная температура расплава обеспечивает возникновение термокапиллярного эффекта, что повышает смачивание керамических частиц расплавом алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 17-48-630695.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Амосов, А.П. Применение процессов СВС для получения *in situ* алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана / А.П. Амосов, А.Р. Луц, Е.И. Латухин, А.А. Ермошкин // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2016. - № 1. - С. 39-49.
- Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб. пособие / Е.А. Левашов [и др.]. - М.: Изд. дом МИСиС, 2011. - 377 с.
- Kennedy, A.R. Reaction in Al-TiC metal matrix composites / A.R. Kennedy, D.P. Weston, M.I. Jones // Materials Science and Engineering. - 2001. - Vol. 316A. - P. 32-38.
- Рязанов, С.А. Метастабильные состояния гетерогенных систем / С.А. Рязанов // Вестник СамГТУ. Технические науки. - 2006. - № 40. - С. 120-128.
- Бабкин, В.Г. Литые металломатричные композиционные материалы электротехнического назначения / В.Г. Бабкин, Н.А. Терентьев, А.И. Перфильева // Журнал Сибирского федерального университета. - 2014. - Т. 7. - № 4. - С. 416-423.
- Амосов, А.П. Литые СВС-композиты / А.П. Амосов // Литейное производство. - 1999. - С. 36-37.
- Макаренко, А.Г. Термодинамический анализ процесса СВС при получении композиционных алюминиевых сплавов / А.Г. Макаренко, В.И. Никитин, Е.Г. Кандалова // Литейное производство. - 1999. - № 1. - С. 38-39.
- Song, X. Correlation of thermodynamics and grain growth kinetics in nanocrystalline metals / X. Song, J. Zhang, L. Li, K. Yang, G. Liu // Acta Mater. - 2006. - Vol. 54. - № 20. - P. 5541-5550.
- Groza, J.R. Nanosintering / J.R. Groza // Nanostruct. Mater. - 1999. - Vol. 12. - P. 987-992.

10. Чернышев, А.П. Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / А.П. Чернышев. - Барнаул, 2014. - 44 с.
1. Amosov, A.P. SHS process application to obtain in situ aluminum-matrix composites reinforced discretely by nano-dimensional particles of titanium carbide / A.P. Amosov, A.R. Luts, E.I. Latukhin, A.A. Ermoshkin // *College Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy*. – 2016. – No.1. – pp. 39-49.
2. Levashov, E.A. *Promising Materials and Technologies of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: manual* / E.A. Levashov [et al.]. – M.: Publishing House of MISaA, 2011. – pp. 377.
3. Kennedy, A.R. Reaction in Al-TiC metal matrix composites / A.R. Kennedy, D.P. Weston, M.I. Jones // *Materials Science and Engineering*. - 2001. - Vol. 316A. - P. 32-38.
4. Ryazanov, S.A. Metastable states of heterogeneous systems / S.A. Ryazanov // *Bulletin of SamSTU, Engineering Sciences*. – 2006. – No.40. – pp. 120-128.
5. Babkin, V.G. Cast metal-matrix composites of electro-engineering purpose / V.G. Babkin, N.A. Terentiev, A.I. Perfilieva // *Journal of Siberian Federal University*. – 2014. – Vol.7. – No.4. – pp. 416-423.
6. Amosov, A.P. Cast SHS – composites / A.P. Amosov // *Foundry*. – 1999. – pp. 36-37.
7. Makarenko, Thermodynamic analysis of SHS process at manufacturing composite aluminum alloys / A.G. Makarenko, V.I. Nikitin, E.G. Kandalo-va // *Foundry*. – 1999. – No.1. – pp. 38-39.
8. Song, X. Correlation of thermodynamics and grain growth kinetics in nanocrystalline metals / X. Song, J. Zhang, L. Li, K. Yang, G. Liu // *Acta Mater.* - 2006. - Vol. 54. - № 20. - P. 5541-5550.
9. Groza, J.R. Nanosintering / J.R. Groza // *Nanostruct. Mater.* - 1999. - Vol. 12. - P. 987-992.
10. Chernyshov, A.P. Thermoactivated physical processes with dimensional effects in solid: *Author's Abstract for D. Phys.-Math. Degree: 01.04.07.* / A.P. Chernyshov. – Barnaul. 2014. – pp. 44.

Статья поступила в редколлегию 24.03.18.

Рецензент: д.т.н., профессор Самарского государственного технического университета Муратов В.С.

Сведения об авторах:

Луц Альфия Расимовна, к.т.н., доцент Самарского государственного технического университета, e-mail: alya_luts@mail.ru.

Амосов Евгений Александрович, к.т.н., доцент Самарского государственного технического университета, e-mail: amosov-ea@rambler.ru.

Luts Alfia Rasimovna, Can. Eng., Assistant Prof., Samara State Technical University, e-mail: alya_luts@mail.ru.

Amosov Evgeny Alexandrovich, Can. Eng., Assistant Prof., Samara State Technical University, e-mail: amosov-ea@rambler.ru.

Рыбаков Антон Дмитриевич, аспирант Самарского государственного технического университета, e-mail: antonsamgtu@ya.ru.

Rybakov Anton Dmitrievich, Post graduate student, Samara State Technical University, e-mail: antonsamgtu@ya.ru.