

УДК 621.74+669.018

DOI:10.30987/2223-4608-2020-10-10-15

А.Р. Луц, к.т.н.,
С.И. Шипилов, аспирант,
А.Д. Рыбаков, аспирант
(ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244)
E-mail: alya_luts@mail.ru; vtormetsama@mail.ru;
antonsamgtu@yandex.ru

Влияние легирующей добавки никеля на структуру композиционного материала Al-10%TiC*

В работе рассмотрено влияние легирующей добавки никеля на процесс образования фазы карбида титана в ходе реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве алюминия. Установлены закономерности структурообразования и оптимальные условия технологического процесса получения композиционного материала Al-4%Ni-10%TiC.

Ключевые слова: композиционный материал; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; карбид титана.

A.R. Luts, Can. Sc. Tech.,
S.I. Shipilov, Post graduate student,
A.D. Rybakov, Post graduate student
(FSBEI HE "Samara State Technical University",
244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100)

Nickel alloy addition impact upon structure of Al-10%TiC composite

In the paper there is considered the impact of nickel alloy addition upon the process of titanium carbide phase formation during the realization of self-propagating high-temperature synthesis in aluminum melt. The regularities of structure formation and optimum conditions for an engineering process for Al-4%Ni-10%TiC composite manufacturing are defined.

Keywords: composite; self-propagating high-temperature synthesis; titanium carbide.

Алюмоматричные композиционные материалы, армированные тугоплавкими керамическими фазами оксидов, боридов, нитридов, карбидов и т.д., характеризуются сочетанием высокой удельной прочности, жесткости, повышенных антифрикционных свойств и множественностью других положительных свойств. Из большого ряда керамических соединений од-

ной из наиболее перспективных является фаза карбида титана, отличающаяся высокими значениями твердости, модуля упругости и устойчивостью к воздействию агрессивных сред [1].

Очевидно, что композит Al-TiC имеет огромный потенциал в качестве конструкционного материала, однако, несмотря на значительный объем выполненных исследований по его получению, до настоящего времени он крупномасштабно не производится. Связано это с тем, что замешивание в расплав готовых

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90032.

частиц карбидной фазы, по традиционным литейным технологиям, зачастую приводит к их агломерации и загрязнению отливки побочными примесями, что в совокупности крайне негативно сказывается на их конечном качестве.

Решением данной проблемы может стать новый способ получения композиционных материалов, который основан на явлении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и подразумевает получение керамических соединений в результате проведения экзотермической реакции горения между введенными непосредственно в расплав порошковыми компонентами.

Учеными СамГТУ ранее была доказана возможность проведения подобной реакции синтеза между порошками титана и углерода в расплаве алюминия, результатом чего стало получение композиционного материала Al-TiC с массовой долей карбидной фазы от 5 до 20 % размером 2...5 мкм. Оптимальное сочетание прочностных и пластических характеристик было получено на образцах, содержащих 10 % мас. TiC, поэтому именно такой состав был рекомендован для дальнейших исследований, в ходе которых была также изучена возможность повышения дисперсности керамических частиц.

Применение некоторых технологических приемов, таких как, например, замена части металлического титана в порошковой шихте на титансодержащую галоидную соль Na_2TiF_6 , позволило получить композиционный материал Al-10%TiC, упрочненный нано- и ультра размерными частицами карбида титана (от 70 нм). Анализ его эксплуатационных характеристик показал значительное понижение скорости коррозии – с 0,022 до 0,002 г/м²·ч и увеличение предела прочности от 188 до 233 МПа [2].

Однако наряду с измельчением структуры, существует еще один очевидный способ улучшения свойств данного композиционного материала, а именно, легирование матричной основы. В последнее время опубликовано значительное количество зарубежных исследований, посвященных этой тематике, и наиболее часто в качестве легирующей добавки в составе сплава Al-TiC выбирается медь. Как правило, вводимое количество составляет до 5 % мас., поскольку именно эта концентрация, согласно диаграмме состояния Al-Cu, может полностью раствориться в алюминиевой матрице, а выделяющаяся при охлаждении фаза CuAl_2 способствует дисперсионному упроч-

нению.

Ряд работ посвящен сравнению микроструктуры и свойств в зависимости от способа производства подобных композитов с медью. Так, например, в работе [3] выявлено, что применение и литейных технологий, и твердофазное спекание позволяет синтезировать материал Al-4%Cu-10%TiC, благодаря чему повышаются твердость и износостойкость легированного сплава. Однако если в литейных образцах результаты рентгенофазового анализа показали наличие только целевых фаз $\alpha\text{-Al}$, CuAl_2 и TiC, то в спеченных сплавах фиксируется, помимо этого, хрупкая интерметаллидная фаза $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, что является нежелательным фактором.

Пример технологии легирования в сочетании с СВС рассмотрен в работе [4]. В ней для получения композита Al-4,5%Cu-5%TiC в расплавленный матричный алюминий при температуре 800 °С сначала добавлялась медь, затем при температуре 1000 °С вносился порошок титана, и в заключение при температуре 1100 °С вводился порошок углерода. По истечении 20 мин, в ходе которых протекала СВС-реакция, расплав перемешивался и заливался в изложницу. Авторы отмечают повышенные показатели прочности, твердости и износостойкости легированного композиционного материала. Таким образом, очевидно, что легирование матричного расплава одновременно с проведением СВС композиционного материала – весьма перспективный способ улучшения его свойств.

Однако влияние других элементов, помимо меди, практически малоизучено. Существуют единичные публикации, в которых показано, например, что добавка 1 % мас. Mo способствует измельчению карбидной фазы, а введение 1 % мас. Mg существенно улучшает ее смачиваемость [5], что в обоих случаях приводит к повышению показателей прочности и износостойкости.

Комплексное рассмотрение данного вопроса показало, что положительные результаты могут быть достигнуты при легировании переходными металлами, которые по растворимости в алюминии делятся на две группы:

- 1) имеющие относительно высокую растворимость (Zr, Mn, Cr, Ti и др.);
- 2) малорастворимые в алюминии и образующие фазы эвтектического происхождения (Fe, Ni, Ce и др.) [6].

Вторая группа элементов представляется более предпочтительной, поскольку образование эвтектики (Al) + β_2 положительно влияет

на литейные характеристики композита, а эффект дисперсионного упрочнения повышает механические свойства. Из рассматриваемых химических элементов наиболее перспективной является добавка никеля, поскольку формирование эвтектической фазы Al_3Ni глобулярной формы позволяет реализовать в полной мере все перечисленные выше преимущества. Доказательством тому является разработка целой серии современных жаропрочных алюминиевых сплавов под общим названием «никалины» с содержанием никеля в количестве не более 4 % [6], которые, однако, относятся к сложнелегированным (Al-Ni-Mn-Zr, Al-Ni-Mn-Fe-Zr и др.) и потому достаточно дорогим.

Таким образом, совместное присутствие двух фаз – тугоплавкого карбида титана и эвтектического алюминид никеля, получаемых совместно в ходе одноступенчатой технологии, может оказать положительное влияние на свойства композиционного материала, особенно при повышенных температурах. На основании приведенных данных была поставлена цель настоящего исследования: изучение влияния легирующей добавки никеля на структуру композиционного материала Al-10%TiC.

В ходе исследований использовались следующие материалы: алюминий чушковый марки А7; порошок титана ТПП-7 (чистота 97,9 %; исходный размер частиц ≤ 240 мкм); углерод технический П-701 (чистота 99,7 %, исходный размер частиц $\leq 0,15$ мкм); порошок никеля ПНЭ-1 (чистота 99,5 %); галоидная соль Na_2TiF_6 (массовая доля основного вещества не менее 99,0 %). При подготовке СВС-шихты порошки титана и углерода подвергались предварительной сушке при температуре 100...110 °С в течение 2...3 ч, затем производилось их смешивание и одновременно размол в барабане шаровой мельницы с числом оборотов вала 105 об/мин в течение 1 ч. Далее шихта делилась на две навески (порции), каждая из которых подвергалась прессованию с усилием 25 МПа. Также в состав шихтовых навесок с целью облегчения запуска СВС-реакции добавлялась соль Na_2TiF_6 (1 % мас. от массы шихты) в качестве рафинирующего реагента. Никель, как легирующий элемент, в количестве 4 % мас. вводился двумя способами: добавка в состав СВС-шихты; добавка в расплав алюминия.

В ходе экспериментальных исследований в графитовом тигле плавильной печи ПП 20/12 расплав алюминия подогревался до темпера-

туры 900 °С, далее следовал ввод никеля (в случае реализации второго варианта его добавки), размешивание расплава и выдержка 20 мин; в заключение ввод СВС-шихты, выдержка 5 мин и заливка в форму. В случае добавки никеля в шихту, этап ввода его в расплав, соответственно, исключался.

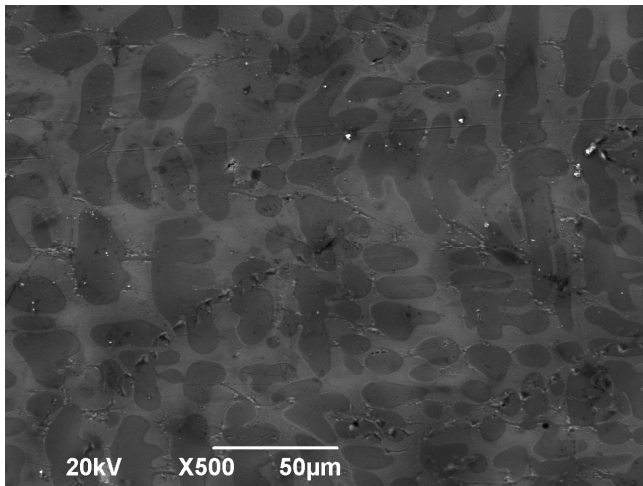
Металлографический анализ осуществляли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A. Элементный химический состав определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на этом же микроскопе с использованием приставки Jeol JED-2200. Концентрацию компонентов определяли, как среднее значение из 4 ÷ 5 локальных измерений на различных участках. Фазовый состав полученных образцов анализировался с применением рентгенофазового анализа (РФА). Съемка рентгеновских спектров велась на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA (Thermo Scientific) с использованием Cu -излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 20 до 80° со скоростью 2 градус/мин.

Первоначально, для установления возможности ввода легирующего элемента, была получена матричная основа Al-4%Ni. Анализ микроструктуры показал, что на полученных образцах четко выделяются две зоны. Первая зона однородно-темная (рис. 1; рис. 2, а), представляет твердый раствор на основе Al (точка 004, рис. 2, б). Вторая область состоит из чередующихся полосок (рис. 1; рис. 2, а) и, по данным МРСА, содержит никель (рис. 2, в). Результаты РФА свидетельствуют о том, что данная структура представляет собой целевую фазу $NiAl_3$ (рис. 3). Таким образом, в составе сплава наблюдаются твердый раствор и эвтектика, что полностью соответствует данным диаграммы Al-Ni (рис. 4).

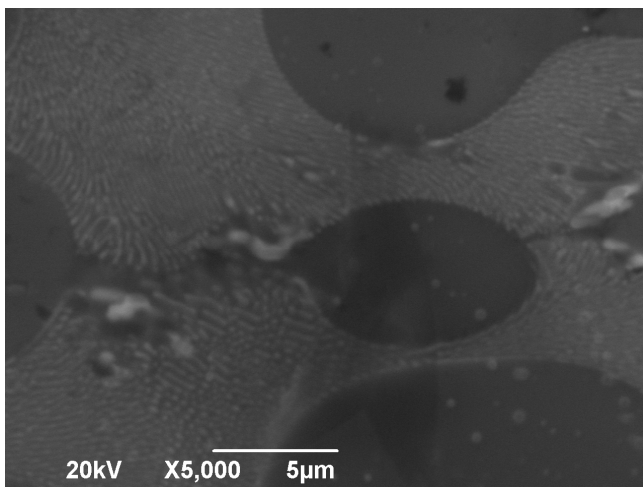
Далее были произведены экспериментальные исследования по получению композиционного материала на полученной основе Al-4%Ni. На рис. 5 приведена микроструктура образцов, синтезированных при различных условиях ввода никеля. Выявлено, что при вводе никеля в СВС-шихту размер частиц карбидной фазы составляет от 70 нм, а при вводе в расплав – от 100 нм. Вероятно, это связано с тем, что образование эвтектической фазы алюминид никеля в непосредственной близости от керамической фазы, препятствует ее агломерированию и тем самым позволяет сохраниться исходным размерам. В случае же расположения никеля по всему объему расплава алюминия, образование эвтектических

прослойка происходит более широко и в этих условиях происходит укрупнение карбидных частиц.

Далее было проведено исследование фазового и элементного составов синтезированных образцов. РФА позволил зафиксировать в обоих случаях исключительно целевые фазы – Al, TiC, NiAl₃, что подтверждает полноценное прохождение процесса СВС. Типичный вид дифрактограммы представлен на рис.6.



a)

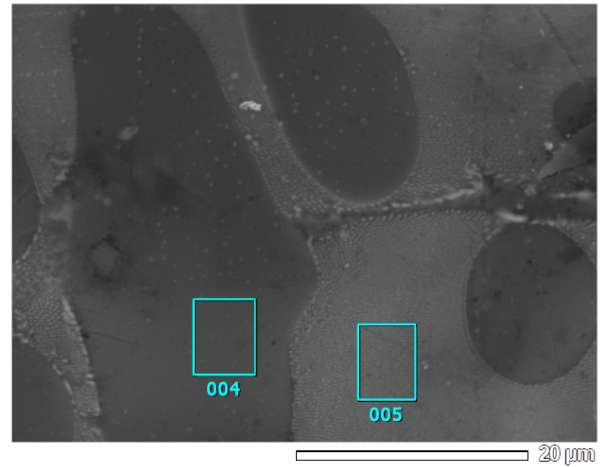


б)

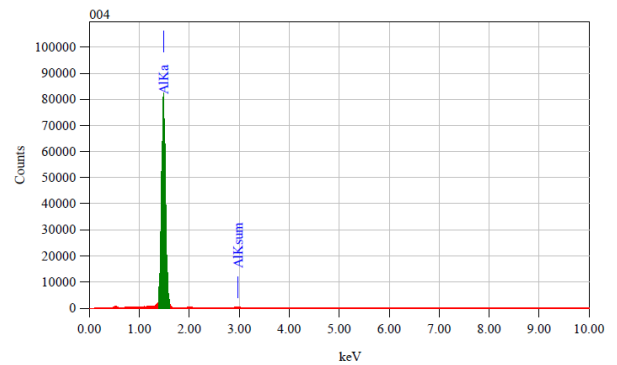
Рис. 1. Микроструктура сплава Al-4%Ni

Результаты МРСА показали, что в случае введения никеля в состав СВС-шихты наблюдаются только целевые химические элементы (рис. 7, а), тогда как при добавке никеля в расплав присутствует также кислород в значительном количестве (рис. 7, б). Этот факт обусловлен тем, что окислы на поверхности порошковых компонентов, в том числе и никеля, более эффективно удаляются присутствующей в шихте рафинирующей солью Na₂TiF₆ при

повышенных температурах в зоне СВС-реакции, нежели при исходной температуре расплава алюминия.



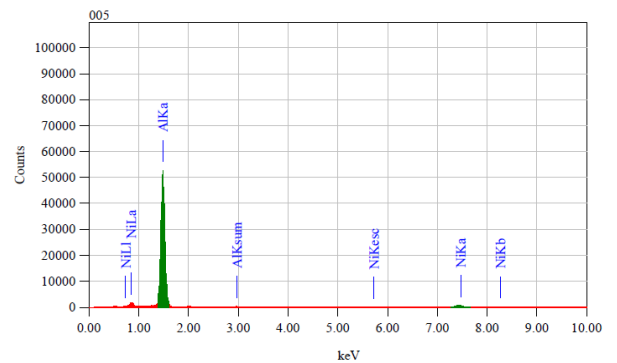
a)



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.4477

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
Al K	1.486	100.00	1.07	100.00				97.0077
Total		100.00		100.00				

б)



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.4550

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
Al K	1.486	93.31	0.99	96.81				90.7660
Ni K	7.471	6.69	6.14	3.19				6.4094
Total		100.00		100.00				

в)

Рис. 2. МРСА сплава Al-4%Ni:

а – области анализа на микроструктуре; б – область твердого раствора Al;
в – область эвтектики

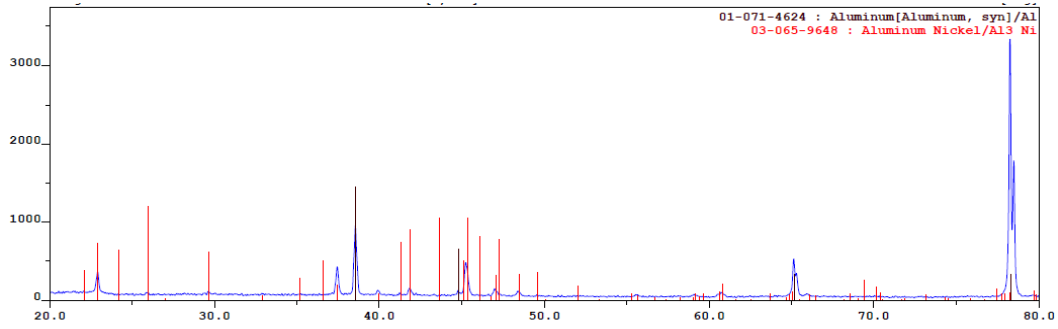


Рис. 3. РФА сплава Al - 4%Ni

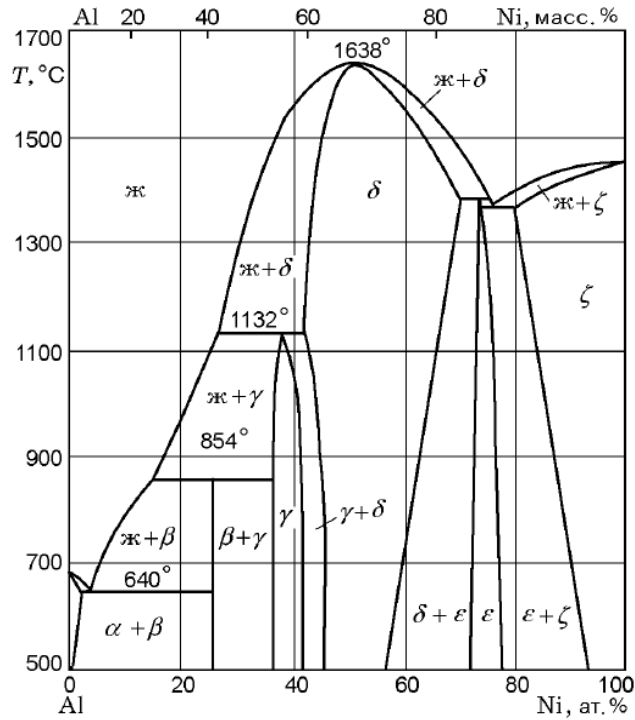


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Al-Ni:

α – твердый раствор на основе Al; β – NiAl₃; γ – Ni₂Al₃; δ – NiAl; ε – Ni₃Al; ζ – твердый раствор на основе Ni

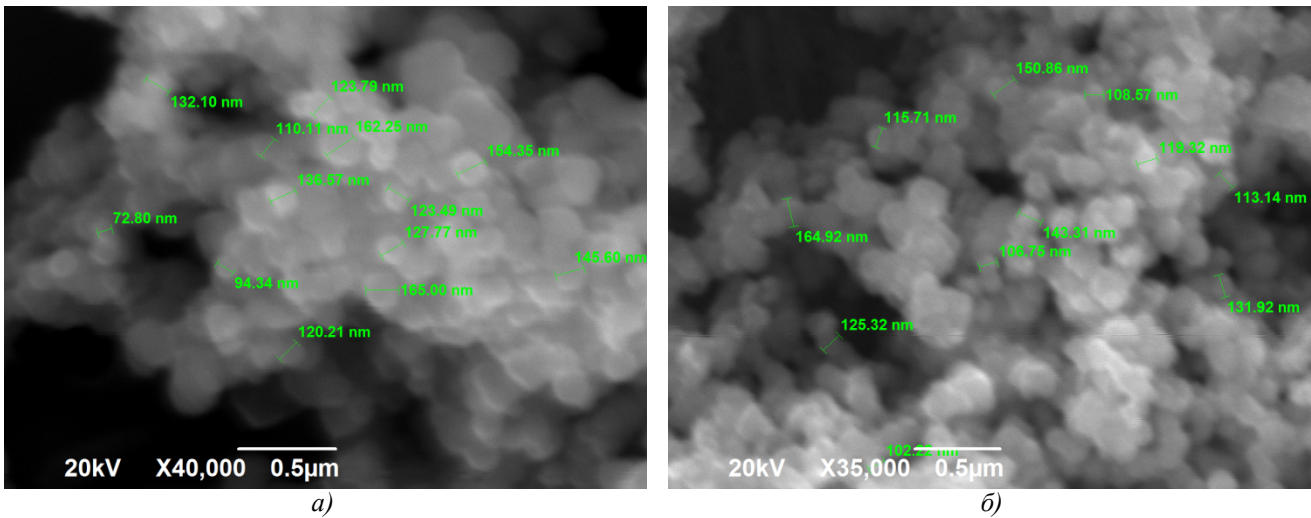


Рис. 5. Микроструктура образцов композиционного материала Al-4%Ni-10%TiC:

а – при введении никеля в состав СВС-шихты; б – при предварительном введении никеля в расплав

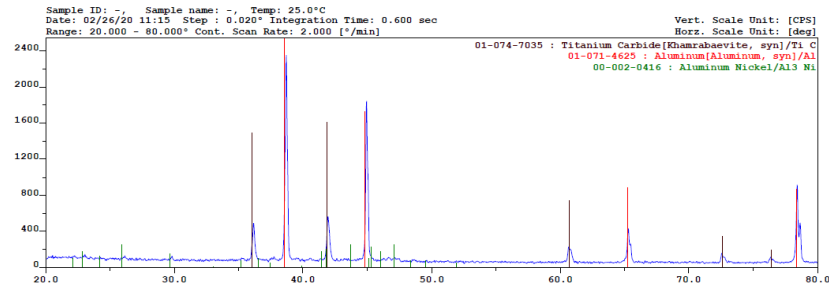
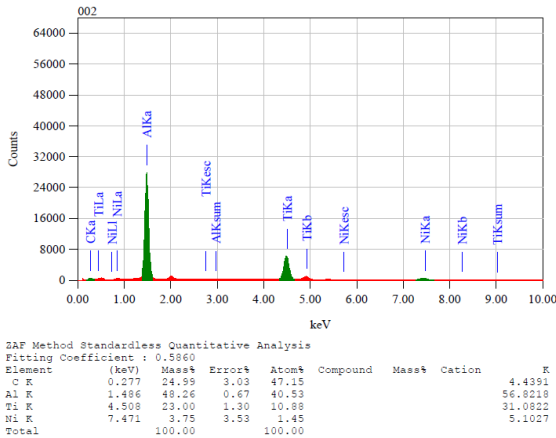
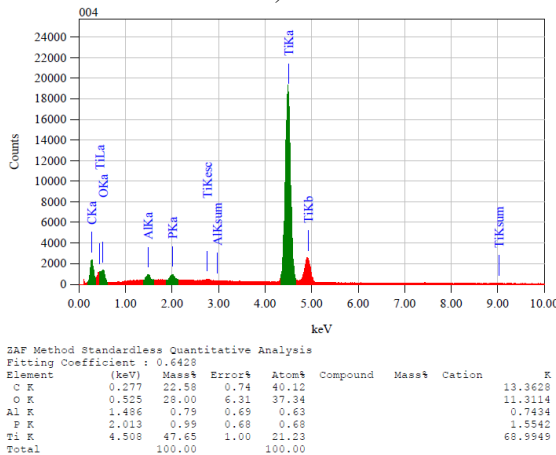


Рис. 6. РФА образца композиционного материала Al-4%Ni-10%TiC, полученного при введении никеля в состав СВС-шихты



а)



б)

Рис. 7. МРСА образцов композиционного материала Al-4%Ni-10%TiC:

а – при введении никеля в состав СВС-шихты;

б – при предварительном введении никеля в расплав

Выводы

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) экспериментально показана возможность синтеза матричного сплава Al-4%Ni посредством ввода порошка никеля;

2) для дальнейших исследований с целью получения композиционного материала Al-4%Ni-10%TiC методом СВС следует рекомендовать вводить легирующую добавку никеля непосредственно в состав СВС-шихты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кочешков, И.В. Анализ понятия и принципов создания композиционных материалов // *Научно-технические технологии в машиностроении*. – 2016. – № 2(56). – С. 3-11. DOI: <https://doi.org/10.12737/17788>.
2. Амосов, А.П., Латухин, Е.И., Луц, А.Р., Титова, Ю.В., Майдан, Д.А. СВС алюмино-керамических композитов // *Технологическое горение: коллективная монография / Под общей ред. С.М. Алдошина и М.И. Алымова*. – М.: ИПХФ РАН и ИСМАН, – 2018. – С. 287-315.
3. Hulia Kaftelen, Necip Unlu, Gultekin Goller, M, Lutfi Ovecuglu, Hani Henein. Comparative processing-structure-property studies of Al-Cu matrix composites reinforced with TiC particles - Composites, – 2011, – part A 42, – pp. 812-824.
4. Das B., Roy S., Rai R. N, Saha S.C. Development of an in-situ synthesized multi-component reinforced Al-4,5%Cu-TiC metal matrix composite by FAS technique – Optimization of process parameters - *Engineering Science and Technology*, – 2015, – no. 19, – pp. 1-13.
5. Shu S, Lu J, Qiu F, Xuan Q and Jiang Q. Effects of alloy elements (Mg, Zn, Sn) on the microstructures and compression properties of high-volume-fraction TiCx/Al composites - *Scripta Materialia*, 2010, no. 63, pp. 1209-11
6. Белов, Н.А., Алабин, А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для армирования как возможная альтернатива сталям и чугунам // *Материалы в машиностроении*. – 2010. – №2(65). – С. 50-54.

REFERENCES

1. Kocheshkov, I.V. Analysis of concept and principles of composite formation // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2016. – No.2(56). – pp. 3-11. DOI: <https://doi.org/10.12737/17788>.
2. Amosov, A.P., Latukhin, E.I., Luts, A.R., Titova, Yu.V., Maidan, D.A. Aluminum-ceramic composites SVS // *Technological Burning: group monograph / under the general editorship of S.M. Aldoshin and M.I. Alymov*. – М.: IPHF RAS and ISMAN, - 2018. – pp. 287-315.
3. Hulia Kaftelen, Necip Unlu, Gultekin Goller, M, Lutfi Ovecuglu, Hani Henein. Comparative processing-structure-property studies of Al-Cu matrix composites reinforced with TiC particles - Composites, – 2011, – part A 42, – pp. 812-824.
4. Das B., Roy S., Rai R. N, Saha S.C. Development of an in-situ synthesized multi-component reinforced Al-4,5%Cu-TiC metal matrix composite by FAS technique – Optimization of process parameters - *Engineering Science and Technology*, – 2015, – no. 19, – pp. 1-13.
5. Shu S, Lu J, Qiu F, Xuan Q and Jiang Q. Effects of alloy elements (Mg, Zn, Sn) on the microstructures and compression properties of high-volume-fraction TiCx/Al composites - *Scripta Materialia*, 2010, no. 63, pp. 1209-11.
6. Belov, N.A., Alabin, A.N. Promising aluminum alloys with increased heat resistance for reinforcement manufacturing as possible alternative to steel and cast iron // *Materials in Mechanical Engineering*. – 2010. – No.2(65). – pp. 50-54.

Рецензент д.т.н. А.П. Амосов