Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

#### высшего образования

«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

Powanof

Рыбаков Антон Дмитриевич

### ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА ДЛЯ СВС ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА ТИТАНА В РАСПЛАВЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор Амосов Александр Петрович

Самара – 2021

### СОДЕРЖАНИЕ

ЗВЕДЕНИЕ				
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР				
	1.1 1.1	Общие сведения об алюмоматричных композиционных		
	материала	X	15	
	1.2 Методы изготовления алюмоматричных композиционных			
	материало	В	19	
	1.2.1 Твердофазные методы			
	1.2.2	Жидкофазные методы	22	
		1.2.2.1 Получение алюмоматричных композиционных		
		материалов введением извне готовой упрочняющей		
		фазы (ex-situ)	22	
		1.2.2.2 Получение алюмоматричных композиционных		
		материалов формированием упрочняющей фазы в		
		paсплаве (in-situ)	27	
	1.3 Самора	аспространяющийся высокотемпературный синтез	28	
	1.3.1	Достоинства CBC среди in-situ методов	28	
	1.3.2	Применение СВС для изготовления алюмоматричных		
	КОМГ	юзиционных материалов	28	
	1.4 Приме	нение различных углеродных форм для производства		
	алюмоматј	ричных композиционных материалов	36	
	1.5 Выводі	ы по разделу и постановка цели исследования	50	
1.1 1.1       Общие сведения об алюмоматричных композиционных         материалах       1         1.2 Методы изготовления алюмоматричных композиционных       1         материалов       1         1.2.1 Твердофазные методы       1         1.2.2 Жидкофазные методы       2         1.2.2.3 Кидкофазные методы       2         1.2.2.4 Получение алюмоматричных композиционных       материалов введением извне готовой упрочняющей         фазы (ex-situ)       2         1.2.2.2 Получение алюмоматричных композиционных       материалов формированием упрочняющей фазы в         расплаве (in-situ)       2         1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез       1         1.3.1 Достоинства CBC среди in-situ методов       2         1.3.2 Применение CBC для изготовления алюмоматричных композиционных материалов       2         1.4 Применение различных углеродных форм для производства       3         алюмоматричных композиционных материалов       3         1.5 Выводы по разделу и постановка цели исследования       5         2.1 Материалы компонентов       5         2.2 Методика подготовки порошковой шихты и расплава для проведения процесса CBC и получения образцов алюмоматричных КМ       5         2.3 Методы отбора проб и анализа образцов       6         2.4 Методика определения физических свойств образцов<		52		
	2.1 Характ	актеристика исходных компонентов		
	материалов введением извне готовой упрочняющей фазы (ex-situ) 1.2.2.2 Получение алюмоматричных композиционных материалов формированием упрочняющей фазы в расплаве (in-situ) 1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез 1.3.1 Достоинства СВС среди in-situ методов 1.3.2 Применение СВС для изготовления алюмоматричных композиционных материалов 1.4 Применение различных углеродных форм для производства алюмоматричных композиционных материалов 1.5 Выводы по разделу и постановка цели исследования МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ 2.1 Характеристика исходных компонентов 2.2 Методика подготовки порошковой шихты и расплава для проведения процесса СВС и получения образцов алюмоматричных KM 2.3 Методы отбора проб и анализа образцов			
	проведени	я процесса СВС и получения образцов алюмоматричных		
	КМ		57	
	2.3 Методи	ы отбора проб и анализа образцов	60	
	2.4 Методи	ика определения физических свойств образцов	61	

2.5 Методика определения литейных свойств	62
2.6 Методика определения механических свойств	63
2.7 Статистическая обработка данных	64
2.8 Выводы по разделу	65
З ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВС-РЕАКЦИЙ,	
ПРОТЕКАЮЩИХ В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ	
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ	
3.1 Термодинамический анализ синтеза композиционного	
материала Al-10%TiC с применением различных форм углерода	69
3.2 Термодинамический анализ синтеза композиционного	
материала Al-5%Cu-10%TiC с применением различных форм	
углерода	81
3.3 Выводы по разделу	91
4 ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОМЕРНОМЕРНОСТИ СМЕШИВАНИЯ И	
ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ШИХТЫ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ	
СРЕДАХ	93
4.1 Результаты смешивания и инициирования горения шихты с	
активированным углем	93
4.2 Результаты смешивания и инициирования горения шихты с	
коллоидным графитом	95
4.3 Результаты смешивания и инициирования горения шихты с	
техническим углеродом	98
4.4 Результаты смешивания и инициирования горения шихты с	
углеродными нанотрубками	104
4.5 Выводы по разделу	107
5 ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ	
КОМПОЗИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА СВС В РАСПЛАВЕ	
5.1 Исследование формирования структуры в композиционных	
материалах на основе Аl	109

5.1.1 Синтез композита Al-10%TiC с применением		
активированного угля	109	
5.1.2 Синтез композита Al-10%TiC с применением		
коллоидного графита	116	
5.1.3 Синтез композита Al-10%TiC с применением		
технического углерода	119	
5.1.4 Синтез композита Al-10%TiC с применением		
углеродных нанотрубок «Таунит»	125	
5.2 Исследование формирования структуры в композиционных		
материалах на основе Al-5%Cu		
5.2.1 Синтез композита Al-5%Cu-10%TiC с применением		
активированного угля	129	
5.2.2 Синтез композита Al-5%Cu-10%TiC с коллоидным		
графитом	135	
5.2.3 Синтез композита Al-5%Cu-10%TiC с техническим		
углеродом	138	
5.2.4 Синтез композита Al-5%Cu-10%TiC с углеродными		
нанотрубками	144	
5.3 Выводы по разделу	147	
6 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ		
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ		
6.1 Исследование физических свойств	148	
6.2 Исследование литейных свойств	153	
6.3 Исследование механических свойств	155	
6.4 Выводы по разделу	159	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акты внедрения результатов диссертационной работы		

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В диссертационной работе представлены результаты исследования влияние форм углерода на самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) армирующих частиц карбида титана в расплаве алюминиевых сплавов.

Актуальность работы. Алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ), дисперсно-упрочненные керамическими частицами, представляют собой передовые материалы с повышенными характеристиками удельной прочности и износостойкости, в том числе при повышенных температурах, коррозионной стойкости и других свойств. Эти материалы занимают первое место по объему применения среди металломатричных композитов и используются в автомобилестроении и авиастроении для изготовления деталей двигателей и тормозных систем. В массовом производстве в качестве матрицы используют в основном промышленные алюминиевые сплавы и керамические частицы карбида кремния SiC и оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микронных размеров до 50 мкм и содержанием до 25 об. %. Но таким АМКМ присущи недостатки в виде низкой трещиностойкости, плохой механической обрабатываемости, невысокой твердости и прочности при повышенных температурах. Преодолеть ЭТИ недостатки можно за счет перехода от армирующих частиц микронного размера к высокодисперсным субмикронным (0.1 – 1 мкм) и наноразмерным (менее 0.1 мкм = 100 нм) частицам, поэтому в настоящее время особое внимание уделяется исследованию и разработке АМКМ с наноразмерными частицами армирующей фазы.

Другое важное направление развития дисперсно-упрочненных АМКМ – использование карбида титана TiC в качестве армирующей фазы. В отличие от SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбид титана имеет такую же кристаллическую решетку ГЦК как и α-Al, а также более высокие значения твердости и прочности. В связи с этим армирующие частицы TiC могут придать АМКМ комплекс свойств, превосходящий все другие дисперсно армированные системы на алюминиевой

матрице. Композиты системы Al-TiC можно получать как методами ex-situ путем введения в состав алюминиевой матрицы частиц заранее приготовленного порошка карбида титана, так и методами in-situ путем синтеза частиц TiC в матрице алюминия непосредственно во время изготовления AMKM. Тонкие порошки микронного размера, субмикронные порошки и особенно нанопорошки TiC имеют высокую стоимость, что значительно удорожает ex-situ методы. Поэтому экономически более выгодно применять in-situ методы химического синтеза TiC из недорогих доступных реагентов. При этом обеспечивается высокая термодинамическая стабильность, более плотный контакт и адгезия между матрицей и частицами TiC со свежей чистой поверхностью, так эти частицы образуются непосредственно в матрице, не контактируют с атмосферой, загрязняясь оксидами и адсорбированными газами.

Среди in-situ методов несомненный интерес представляет применение такого простого и энергосберегающего метода как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в котором высокоэкзотермическая реакция синтеза карбида титана из смеси порошков титана и углерода Ti+C=TiC в режиме горения с температурой 2800°С является одной из самых распространенных химических реакций. В СамГТУ с 2001 года проводятся систематические исследования по получению литых АМКМ системы Al-TiC с использованием стехиометрической смеси порошков титана и технического углерода (сажи) для реализации реакции СВС карбида титана в расплаве алюминия. Композит с содержанием 10мас.% ТіС в виде частиц размером 2-4 мкм показал наилучшее сочетание механических свойств, поэтому дальнейшие исследования проводились в направлении применения классических приемов нанотехнологии СВС с целью карбидной фазы В увеличения дисперсности композите Al–10мас.%TiC. Разбавление шихты инертными добавками, замена исходных порошков чистых элементов на их прекурсоры, использование флюсов позволило снизить размер частиц армирующей фазы В этом композите до высокодисперсного субмикронного и наноразмерного уровня. Однако полученные результаты нельзя считать окончательными, поскольку при использовании технического углерода

(сажи) в качестве источника углерода остались не до конца решенными вопросы полноты протекания CBC-реакции, равномерности распределения частиц по его объему, образования побочных фаз, пористости композита. Решение этих проблем может заключаться в применении не только сажи, но и других, особенно новых, химически более активных форм углерода в качестве источника углерода в шихте Ti+C, что и определяет актуальность настоящей диссертационной работы.

Проблеме Степень разработанности: получения композиционных алюминиевой основе матрицы, дисперсно материалов на армированных тугоплавкими керамическими частицами, уделяется особое внимание как в РФ, так и за рубежом. К началу работы над диссертацией имелись сведения по алюмоматричного композиционного материала, получению армированного частицами карбида титана, при помощи СВС. Известно большое количество исследований синтеза карбида титана в расплаве алюминия методом СВС с использованием сажи в качестве источника углерода, однако, данные по влиянию других форм углерода в составе шихты на СВС в матричном расплаве на полноту протекания реакции, остаточной пористости композита, равномерности распределения частиц по его объему отсутствуют.

**Цель работы:** исследовать влияния различных форм углерода на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза высокодисперсных частиц карбида титана в расплаве алюминия и его сплавах при получении литых дисперсно-армированных алюмоматричных композиционных материалов Al-10мас.%TiC и Al-5мас.%Cu-10мас.%TiC.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Подбор оптимальных углеродных форм для проведения СВС в алюминиевом расплаве с целью синтеза АМКМ.

2. Проведение термодинамических расчетов реакций синтеза систем A1-10%TiC и A1-5%Cu-10%TiC с применением различных форм углерода для анализа состава продуктов синтеза при различных начальных температурах расплава.

3. Исследование смешиваемости исходных порошковых компонентов шихты Ti+C с использованием порошка титана и различных источников углерода, и последующее определение параметров горения полученных смесей порошков и микроструктуры продуктов CBC.

4. Экспериментальное исследование влияния углеродных форм на СВС частиц карбида титана в расплавах матричных основ Al и Al-5%Cu.

5. Исследование физических, технологических и механических свойств синтезированных алюмоматричных композитов на основах Al и Al-5%Cu.

#### Научная новизна работы:

1. Впервые предпринято сравнительное исследование влияния различных форм углерода (активированного углерода марок БАУ и АГ-2, коллоидного графита марки С-1, технического углерода (сажи) марок Т 900 и П 701, углеродных нанотрубок марки «Таунит») на СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении дисперсно-армированных литых алюмоматричных композиционных материалов.

2. Впервые проведен сравнительный термодинамический анализ протекания реакции Ti+C=TiC в алюминиевых расплавах при использовании различных углеродных форм. Рассчитаны адиабатические температуры и состав продуктов реакции, определены оптимальные интервалы начальных температур расплавов для реализации CBC целевой фазы TiC.

3. Впервые исследовано смешивание и горение смеси Ti+C с углеродными нанотрубками без инертного разбавления металлом.

4. Впервые экспериментально исследовано и сравнено влияние УНТ «Таунит», активированного угля марок БАУ и АГ-2 и коллоидного графита С-1 на процесс СВС частиц карбида титана в матричных системах Al и Al-5%Cu.

5. Впервые определено влияние УНТ «Таунит», активированного угля марок БАУ и АГ-2 и коллоидного графита С-1 на физические, технологические и механический свойства полученных с применением процесса СВС алюмоматричных композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC.

Теоретическая значимость: Показано, что технический углерода является наиболее оптимальной формой углерода, позволяющего получить наиболее удовлетворительные структуру и свойства в композитах на основе алюминия в ходе СВС. УНТ можно рекомендовать для синтеза композита только на основе матрицы алюминий-медь. Технология изготовления литых композиционных материалов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC с применением процесса CBC дополнена результатами использования таких форм углерода как активированного угля, коллоидного графита, технического углерода И углеродных нанотрубок в качестве источника углерода в шихте Ti+C С обеспечением инициирования реакции СВС в алюминиевом расплаве И дисперсного армирования целевой фазой TiC.

#### Практическая значимость.

1. Изготовлены опытные партии композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC с применением следующих углеродных форм: активированного углерода марок БАУ и АГ-2, коллоидного графита марки C-1, технического углерода (сажи) марок Т 900 и П 701, углеродных нанотрубок марки «Таунит», исследованы и сравнены свойства этих композитов.

2. Определены оптимальные углеродные формы, позволяющие получить наиболее удовлетворительные структуру и свойства в конечных литых композитов на основе алюминия: технический углерод марки П 701. Размер отдельных частиц армирующей фазы карбида титана для композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC составил 200-500 нм и 100-200 нм соответственно.

3. Результаты проведенных исследований показывают, что применение таких углеродных форм как активированный уголь, коллоидный графит и углеродные нанотрубки не дает преимуществ перед применением технического углерода для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении дисперсно-армированных литых алюмоматричных композиционных материалов.

Методология и методы исследования: термодинамические расчеты температуры и равновесного состава продуктов горения проводились с использованием комплекса программ «THERMO», разработанного в Институте

структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН и основанного на методе минимизации термодинамического потенциала (энергии Гиббса). Экспериментальные исследования процесса СВС в расплаве проводились с помощью плавильной печи ПП20/12. Для анализа продуктов горения применялись методы металлографического, спектрального и рентгенофазового анализов.

**Объект исследования:** в качестве объектов исследования выбраны исходные порошковые смеси (шихты) различного состава для проведения процесса СВС и получаемые в результате проведения процесса СВС в расплаве композиционные материалы на основе алюминия и его сплавов.

**Предмет исследования:** физико-химические процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве алюминия при использовании различных форм углерода, состав и структура образцов синтезированных композитов.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования процесса CBC с применением различных углеродных форм с описанием результатов образования целевой армирующей фазы TiC.

2. Результаты термодинамических расчетов процесса CBC карбида титана в расплаве матрицы с различными углеродными формами, входящими в состав шихты для получения композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC.

3. Результаты влияния углеродных форм на структуру и свойства синтезированных композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC с определением наиболее оптимальных углеродных форм.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования И аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях: Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летнему юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...» 20 – 21 ноября 2017 г. (г. Черноголовка), Синтез и консолидация порошковых материалов: Сборник тезисов Международной конференции 23-26 октября 2018 г. (г. Черноголовка), Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием 18 апреля 2018 г. (г. Ярославль), 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects 2018 г. 16-22 сентября 2018 г. (г. Томск), XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis 2019 г. (г. Москва), Семьдесят вторая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием 24 апреля 2019 г. (г. Ярославль), 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (ComPhysChem'20) July 27-31, 2020. Samara, Международная научно-техническая конференция Russia, «Проблемы и перспективы развития двигателестроения» 23-25 июня 2021 г. (г. Самара).

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-38-90032).

**Личный вклад автора** состоит в постановке целей и задач, разработке методологии исследования, интерпретации результатов и формулировке всех основных положений, определяющих научную новизну и практическую значимость работы. Основные эксперименты автор выполнил в творческих коллективах, что отражено в составе авторов опубликованных работ.

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 20 печатных работ, включая 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК и 3 публикации ведущих научных журналов баз данных WoS и Scopus:

1. Amosov, A.P. Using different powdered carbon forms for reinforcing aluminum composite materials with carbon and titanium carbide: a review / A.P. Amosov, A.R. Luts, A.D. Rybakov, E.I. Latukhin // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2020. Vol. 61. No. 5. P. 500–516. DOI: 10.3103/S1067821220050028.

2. Rybakov, A.D. Carbon form influence on combustion synthesis of titanium carbide / A.D. Rybakov, A.R. Luts, E.I. Latukhin, A.P. Amosov // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2304. No. 020030. 5 p. DOI: <u>10.1063/5.0034549</u>.

3. Amosov, A.P. Effect of alloying on structure and properties of particle – reinforced aluminum matrix composites Al/TiC produced by SHS in aluminum melt / A.P. Amosov, E.I. Latuhin, A.D. Rybakov, V.A. Novikov, S.I. Shipilov // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1115. No. 042002. 6 p. DOI :10.1088/1742-6596/1115/4/042002.

4. Рыбаков, А.Д. Термодинамическая оценка влияния аллотропной формы углерода на синтез фазы карбида титана в расплаве алюминия / А.Д. Рыбаков, А.Р. Луц, Д.В. Закамов, А.П. Амосов // Прикладная физика и математика. № 2. 2021. С. 11-20. DOI: 10.25791/pfim.02.2021.1193.

5. Амосов, А.П. Применение различных порошковых форм углерода для армирования алюмоматричных композиционных материалов углеродом и карбидом титана. Обзор / А.П. Амосов, А.Р. Луц, А.Д. Рыбаков, Е.И. Латухин // Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. № 4. С. 44-64.

6. Луц, А.Р. Влияние температуры расплава алюминия на формирование дисперсных частиц карбида титана в ходе реализации процесса СВС / А.Р. Луц, Е.А. Амосов, А.Д. Рыбаков // Вестник Брянского государственного технического университета, 2018. № 4(56). С. 31-36.

7. Рыбаков, А.Д. Термодинамическая оценка влияния аллотропной формы углерода на синтез фазы карбида титана при горении в расплаве алюминия / А.Д. Рыбаков, А.Р. Луц, Д.В. Закамов, А.П. Амосов // Проблемы и перспективы развития двигателестроения: сборник докладов Междунар. научн.-техн. конф. 23–25 июня 2021 г. В 2 т. Т. 2. Самара: Издательство Самарского университета, 2021. 372 с. С. 255-256.

8. Рыбаков, А.Д. Оценка литейных характеристик образцов А1-5%Си-10%ТіС, полученных методом СВС с применением различных углеродных форм / А.Д. Рыбаков, А.Р. Луц // Современные материалы, техника и технологии. 2020. №5 (32). С. 87-91.

9. Луц, А.Р. Оценка коррозионной стойкости образцов Al-10%TiC и Al-5% Cu-10%TiC, получаемых методом CBC с применением различных углеродных форм / А.Р. Луц, А.Д. Рыбаков, Д.В. Закамов // Современные материалы, техника и технологии. 2020. №5 (32). С. 58-62.

10. Рыбаков, А.Д. Патентный анализ возможности применения различных углеродных форм для синтеза карбида титана в составе алюмоматричных композиционных материалов / А.Д. Рыбаков, А.Р. Луц // Современные материалы, техника и технологии. 2020. №3 (30). С. 48-52.

11. Рыбаков, А.Д. Применение углеродных нанотрубок CBC В алюмоматричных композитов Al(Cu)-TiC / А.Д. Рыбаков, А.П. Амосов, А.Р. Луц, B.A. Новиков // Семьдесят вторая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 24 апреля 2019 г., Ярославль: сб. материалов конф. В. 3 ч. Ч. 2 [Электронный ресурс]. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2019. С. 494-497.

12. Рыбаков, А.Д. Исследование процесса получения армированного карбидом титана алюмоматричного сплава методом СВС в расплаве с применением углеродных нанотрубок в качестве источника углерода / А.Д. Рыбаков, А.Р. Луц // Современные материалы, техника и технологии. 2019. №5 (26). С. 159-164.

13. Рыбаков, А.Д. О взаимодействии частиц графита разного размера с расплавом титана в ходе СВС реакции / А.Д. Рыбаков, Е.А. Амосов, Э.Р. Умеров // Современные материалы, техника и технологии. 2019. №5 (26). С. 154-158.

14. Luts, A.R. Structure and properties of alloyed composites Al-TiC fabricated by SHS method / A.R. Luts, A.P. Amosov, E.I. Latuhin, A.D. Rybakov, S.I. Shipilov // XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Chernogolovka: IPCP RAS. 2019. P. 242-245.

15. Луц., А.Р. О возможности применения различных углеродных форм для синтеза карбида титана методом СВС в расплаве алюминия / А.Р.Луц, А.Д. Рыбаков // Современные материалы, техника и технологии. 2019. №5 (26). С. 82-79.

16. Рыбаков, А.Д. Термодинамический анализ влияния флюсов Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> и Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> на синтез карбида титана в составе системы Al-10%TiC методом / А.Д. Рыбаков, Ю.В. Махонина, А.Р. Луц, А.П. Амосов // С30 Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В. 3 ч. Ч. 2 [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. С. 493-496.

17. Луц, А.Р. О влиянии легирования расплава алюминия на СВС композиционного сплава Al–10% TiC / А.Р. Луц, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Д. Рыбаков, В.А. Новиков, С.И. Шипилов // Синтез и консолидация порошковых материалов: Сборник тезисов Международной конференции (23–26 октября 2018 г., Черноголовка). М.: ТОРУС ПРЕСС, 2018. С. 443-449.

 Шерина, Ю.В. Образование и влияние побочных фаз Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>Ti на процесс CBC композиционного сплава Al-10%TiC / Ю.В. Шерина, А.Р. Луц, А.Д. Рыбаков // Современные материалы, техника и технологии. 2018. №4 (19). С. 59-64.

19. Рыбаков, А.Д. Выбор методов для расчета термодинамических параметров интерметаллидных соединений на основе алюминия / А.Д. Рыбаков, А.Р. Луц, Д.В. Закамов // Современные материалы, техника и технологии. 2018. №2 (17). С. 106-109.

20. Луц, А.Р. Влияния добавок галоидных солей на in-situ процесс СВС наноструктурного композиционного сплава Al-10%TiC, его структуру и свойства / А.Р. Луц, С.И. Шипилов, А.Д. Рыбаков // Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летнему юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...» 20 – 21 ноября, 2017. Черноголовка, Россия. С. 143-144.

#### 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Общие сведения об алюмоматричных композиционных

материалах

Интенсивное необходимость развитие промышленности диктует В получении передовых материалов конструкционного назначения, обладающих физико-механическими повышенными И эксплуатационными свойствами, для работы в расширенных пригодных температурно-силовых условиях. Описанным требованиям отвечают композиционные материалы.

Композиционные материалы (КМ) – это гетерогенные материалы, состоящие из двух- или более компонентов, одним из которых является пластичная основа (матрица), а вторым - армирующий наполнитель, с повышенными показателями прочности, жесткости и т.д. Совмещение таких разнородных веществ позволяет создать новый материал со свойствами, значительно отличающимися от тех, которыми обладают исходные составляющие КМ. Изменения в составе матрицы и наполнителя, их соотношения, ориентации наполнителя позволяет формировать материалы с широким диапазоном заданных свойств [1].

Мировой рынок композиционных материалов является чрезвычайно быстрорастущим и, по прогнозам, вырастет с 74,0 млрд долларов США в 2020 году до 112,8 млрд долларов США к 2025 году при среднем показателе 8,8%, что связано с ростом спроса на высокоэффективные материалы во всем мире. Что касается объемов производства в натуральном выражении, то, согласно анализу Research, экспертов Transparency Market потребление композиционных материалов, как ожидается, вырастет с 8198,6 тыс. тонн в 2016 году до 17061,1 тыс. тонн к концу 2025 года. Это означает, что все больше производителей осознают преимущества композиционных материалов и выбирают их в качестве замены традиционным материалам [2].

По виду основы КМ, как правило, подразделяют на полимерные, углеродные, керамические, гибридные и металлические [3]. Одной из наиболее перспективных групп композитов являются металломатричные КМ, которые в нашей стране начали разрабатывать в 60-70-е г.г. прошлого века. В обзоре ведущей российской организации – ФГУП «ВИАМ», приводятся данные, что уже в первый период создания композитов на матрицах из алюминия, магния, титана, никеля и других металлов была показана возможность повышения предела прочности, выносливости, малоцикловой усталости и длительной прочности на 50-100%, увеличения в 2-3 раза модуля упругости и коэффициента жесткости, а также снижение в несколько раз склонности к трещинообразованию и значительное повышение надежности деталей и узлов конструкций по сравнению со свойствами традиционных сплавов [4].

Следует отметить, что более 50% публикаций, вышедших за последние годы, посвящено получению композитов на алюминиевой основе, которые используются значительно больше КМ на других основах (рисунок 1.1) [5], что вполне объяснимо, поскольку в дополнение к описанным преимуществам КМ, они к тому же обладают небольшой массой, демпфирующей способностью, хорошими технологическими свойствами и низким коэффициентом термического расширения [6].



Рисунок 1.1 - Использование матричных материалов при получении металломатричных композитов [5]

В настоящее время активно разрабатывается несколько типов алюмоматричных композитов, поэтому стоит рассмотреть этот вопрос подробнее. Основной принцип, по которому их классифицируют, основан на геометрии армирующей фазы и по этому признаку выделяют слоистые, волокнистые и дисперсно-упрочненные композиты [7]. Однако стоит отметить, что применение слоистых и волокнистых упрочнителей вследствие их высокой стоимости и сложной технологии изготовления ограничено, поэтому наиболее широкое распространение получили КМ, упрочненные дисперсными частицами различной природы [8, 9]. Существует целый ряд расчетных работ, в которых теоретически обоснован эффект упрочнения в подобных материалах и суть их сводится к тому, что активное влияние на морфологию, дисперсность и характер распределения дисперсной фазы позволяет получить сочетание свойств, недостижимое в обычных сплавах [10-12]. Также показано, что использование в качестве упрочняющих фаз стабильных и тугоплавких соединений, не взаимодействующих активно с матричным металлом и не растворяющихся в нем вплоть до обеспечивает температуры плавления, возможность формирования дислокационной субструктуры и, как следствие, длительную работоспособность [11]. материалов Помимо этого, теории дисперсного упрочнения ИЗ металломатричных композитов известно, что максимальное упрочнение достигается при равномерном распределении частиц армирующей фазы размером не более 100 нм в количестве до 15 об. % [12]. Основываясь на этом принципе, большинство исследователей в качестве дисперсной фазы отдают предпочтение дисперсным частицам керамики: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C и др., присутствие которых, как показала практика, даже в малых количествах вызывает улучшение механических характеристик КМ в широком температурном интервале [13].

Первые работы по получению алюмоматричных дисперсно-упрочненных композитов начались в 60-х г.г. ХХ века под руководством профессора П. Рохатжи (США) и их результатом стало получение материалов систем Al-графит, Al-SiC, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]. Многочисленные исследования в этой области по настоящее время также проводятся в США, Германии, Японии, Китае, Индии, Украине и др.

странах [15]. Например, сообщается, что в Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины под руководством А.А. Щерецкого методом вакуумной пропитки созданы алюмоматричные композиты, содержащие до 60 об.% армирующих керамических частиц [16]. Результатом таких обширных исследований стало внедрение композитов на алюминиевой основе В производство и выпуском продукции их них занимаются такие зарубежные компании как 3M Company, Alcoa Inc., Metal Matrix Cast Composites LLC (США), Aerospace Metal Composites Ltd. (Великобритания), Alloytic Co.Ltd. (Южная Корея), Deutsche Edelstahlwerke GmbH (Германия), Hitachi Metals Ltd. (Япония) и др. В нашей стране также проводятся работы по созданию и внедрению в производство алюмоматричных дисперсно-упрочненных композитов рядом вузов и научных организаций, среди которых следует выделить ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, НИТУ «МИСиС», ФГУП «ВИАМ», ОАО «РУСАЛ ВАМИ», СПбГПУ, СФУ, ВлГУ, СамГТУ и др. [15].

Из большого количества керамических соединений особый интерес отмечается к карбиду титана, что вызвано его свойствами: высокая твердость (≈30ГПа), плотность (4,9 г/см<sup>3</sup>), модуль упругости (440·10<sup>9</sup> H/м<sup>2</sup>), значительная температура плавления (3523 °C) [13, 17]. Кроме того, как отмечено в работе [18], карбид титана - единственный из применяемых в настоящее время армирующих компонентов, который помимо собственных высоких механических свойств, обладает также сильным модифицирующим действием (вследствие близости типа и размеров кристаллической решетки с алюминиевой), что также способствует повышению прочностных и пластических свойств получаемых композитов. О перспективности применения карбида титана в качестве армирующей фазы свидетельствует значительное количество опубликованных исследований по его применению в составе алюмоматричных композитов [19 - 22]. По результатам анализа этих публикаций также можно сделать вывод, что большинство исследователей связывают совершенствование свойств композитов системы Al-TiC, в основном, с двумя направлениями: легирование матричной основы и увеличение дисперсности армирующей фазы вплоть до наноуровня. Однако,

возможность применения данных технологических приемов и их эффективность напрямую связаны со способом получения, поэтому далее целесообразно рассмотреть современные методы изготовления алюмоматричных композиционных материалов.

#### 1.2 Методы изготовления алюмоматричных композиционных

#### материалов

Для изготовления алюмоматричных композитов применяются твердофазные методы с исходным матричным алюминием в виде порошка и жидкофазные методы с исходным матричным алюминием в виде расплава. Все *ex-situ*, когда методы можно разделить на армирующие частицы ЭТИ приготавливаются заранее, отдельно, вне матрицы, и потом вводятся в матрицу при изготовлении композита, и *in-situ*, когда армирующие частицы синтезируются за счет химических реакций непосредственно в матрице во время изготовления композита [23].

#### 1.2.1 Твердофазные методы

На сегодняшний день широкое распространение получили следующие твердофазные технологии: традиционная порошковая металлургия, механическое легирование, диффузионная сварка, прокатка, прессование, сварка взрывом, магнитно-импульсный способ, искро-плазменное спекание (ИПС) и др. [1].

Наиболее известным примером КМ, получаемых промышленно ex-situ методом порошковой металлургии, являются сплавы серии САП (Спеченный Алюминиевый Порошок), содержащие от 6 до 22% фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их зарубежные аналоги SAP-930, SAP-895, SAP-865 [1]. Эти КМ изготавливают из алюминиевой пудры, предварительно окисленной с поверхности, путем ее последовательного брикетирования, спекания и прессования. Методом механического легирования углеродом алюминиевого порошка с последующим компактированием, прессованием и прокаткой промышленно изготавливают in-situ КМ на матрице из

алюминиевых сплавов, упрочненные частицами карбида алюминия  $Al_4C_3$ . В процессе нагрева при 550°С алюминий образует с углеродом наночастицы карбида  $Al_4C_3$  с размером 30-50 нм, содержание которых может достигать 20-22 об. % [1]. Также известны получаемые in-situ композиты, упрочняющей фазой в которых служит комплекс армирующих фаз, например, TiC- $Al_2O_3$  или Fe<sub>3</sub>Al-TiC. Такие сплавы демонстрируют повышение прочности (в том числе и длительной) и устойчивость к ползучести, но при этом значительно теряют показатели пластичности [24, 25].

Из опубликованных в последнее время интересны исследования [26-28], в которых приводятся технологии ex-situ получения КМ с высокими механическими свойствами с матрицами Al-4%Cu, Al-3%Ni-1%Cu, Al-4%Mg при их модифицировании керамическими частицами путем прессования и спекания или ИПС. В качестве дисперсной фазы использовались: порошок бора с размером частиц 100-500 нм; нановолокна оксида алюминия марки Nafen диаметром от 7 до 40 нм и длиной до 15 см; наночастицы нитрида кремния (11-22 нм). Сначала смешиванием порошков алюминия и легирующих добавок в планетарноцентробежной мельнице в изопропиловом спирте в течение 10 мин, затем с добавлением наномодификаторов в лопастном смесителе/грануляторе также в изопропиловом спирте в течение 60 мин получали гранульные порошки алюмокомпозитов с интегрированными керамическими наночастицами. Затем их прессовали при давлениях от 100 до 600 МПа и спекали в вакууме при температурах 450 - 625 °С и времени выдержки от 15 до 120 мин. Лучшие были достигнуты при ИПС с оптимальными параметрами: результаты температура спекания 625 °C, давление 20 МПа, плотность тока 250 А/см<sup>2</sup>, которые позволили получить образцы композитов с минимальной общей пористостью 0,5 - 3,5 %. Определена оптимальная концентрация для каждой интегрируемой наноразмерной добавки в алюмокомпозиты в пределах 0,05-0,15 об.%, введение которых увеличивает прочность материалов на 30-50 % [26 - 28].

В другом исследовании по применению ИПС для твердофазного получения ex-situ КМ в качестве наноармирующей добавки использовались многостенные

углеродные нанотрубки (МУНТ) диаметром 10-200 нм и длиной до 10 мкм [29 -31]. Показано. что сначала целесообразно провести функционализацию нанотрубок, заключающуюся в обработке кислотами и присоединении к поверхности МУНТ полярных групп, что позволяет достичь их наилучшего распределения в алюминиевой матрице и достижение плотности композита 98,6 % при последующем ИПС. В связи с интенсивным агломерированием МУНТ, приготовление смеси компонентов АМКМ проводилось в несколько этапов: 1) подготовка дисперсии матричного алюминиевого порошка ПАД-6 со средним размером частиц 3 мкм при ультразвуковой (УЗ) обработке в этаноле в течение 30 мин., 2) подготовка дисперсии МУНТ под воздействием УЗ в этаноле в течение 3 часов; 3) смешивание в этаноле дисперсий компонентов при воздействии УЗ в течение ~ 1 часа; 4) сушка смеси при 100 °С в течение 3 часов. Оптимальным режимом ИПС оказался следующий: давление 50 МПа на всем этапе спекания и нагрев со скоростью 40 °С/мин до температуры 600 °С с временем выдержки 20 мин при этой температуре. Исследование свойств КМ, полученных при содержании от 0 до 1,0 мас.% МУНТ показало, что для улучшения механических характеристик алюмоматричных композитов с МУНТ, получаемых методом ИПС, не требуется введение значительных количеств нанотрубок (оптимальная концентрация составляет порядка 0,1 мас.%). При этом достигается повышение микротвердости на 20 %, предела прочности и условного предела текучести на 36 % и 11 % соответственно, с сохранением пластичности на уровне 30 %. При дальнейшем увеличении концентрации МУНТ происходит падение механических характеристик композитов [29 - 31].

В целом, можно сделать вывод, что твердофазные методы, в большинстве своем относящиеся к методам ex-situ, позволяют получать алюмоматричные композиты с улучшенными свойствами, однако перед введением в матрицу армирующую фазу необходимо предварительно получить с помощью методов механического или химического смешивания, окисления, разложения смеси солей, водородного восстановления или химического осаждения из растворов, плазмохимического синтеза или др. и далее подвергнуть дополнительной обработке [32, 33]. Кроме того, эти способы подразумевают использование сложного, дорогостоящего оборудования и характеризуются многостадийностью и энергозатратностью [34].

#### 1.2.2 Жидкофазные методы

Жидкофазные методы получения КМ по способу совмещения армирующей фазы с матрицей подразделяют на три основных вида: ex-situ или экзогенное армирование; in-situ или эндогенное армирование; комбинированные способы, сочетающие в себе элементы первых двух направлений [35].

## 1.2.2.1. Получение алюмоматричных композиционных материалов введением извне готовой упрочняющей фазы (ex-situ)

Группа способов, объединенных под общим названием ex-situ, включает несколько широко распространенных вариантов исполнения и далее приведены наиболее известные из них.

Метод жидкой пропитки является наиболее удобным для получения изделий и его суть заключается в том, готовых ЧТО предварительно подготовленная армирующая фаза укладывается В форму необходимой конфигурации, уплотняется до получения необходимого процентного содержания в объеме формы и далее подвергается пропитке расплавом в печи с инертной атмосферой или в вакууме. Пропитка происходит под действием капиллярных сил и давления столба расплавленной матрицы, помещенной сверху армирующего компонента. В системах с хорошей смачиваемостью достаточно капиллярного давления, чтобы, произошла полноценная пропитка [36].

В зарубежном патенте [37] предлагается получать КМ с наночастицами TiC размером менее 100 нм в объеме 3-30% последовательным выполнением следующих операций: 1) подготовка титана и углеродных нанотрубок; 2) длительное смешивание и размол компонентов; 3) формирование из смеси цилиндрических блоков диаметром 28 мм, высотой 40-50 мм с плотностью 70%;

4) пропитка матричным сплавом (Al, Al-Cu) в атмосфере аргона при давлении 5 МПа.

Следующим и наиболее распространенным жидкофазным методом ex-situ механическое замешивание. Он основан добавлении является на извне армирующей фазы в жидкий или твердожидкий металлический расплав с параллельным интенсивным перемешиванием. Данная технология характеризуется наибольшей экономичностью и простотой исполнения. В этом случае свойства композитов определяются не только природой, объемной долей, морфологией армирующего компонента и его взаимодействием с матрицей, но и такими технологическими факторами, как температура расплава, соотношение объемов твердой и жидкой фаз в процессе замешивания, вид подготовки частиц перед введением в расплав и пр. Поэтому при общем подходе применяемые технологии могут отличаться. Компания Brunel Centre for Advanced Solidification Technology (Великобритания), например, КМ получает по технологии, включающей следующие этапы: замешивание в алюминиевую матрицу в атмосфере аргона при помощи импеллера порошка углерода с размером частиц менее 20 мкм; кристаллизация и повторный подогрев до температуры плавления; перемешивание повторное кратковременное транспортировка И В специализированное оборудование, которое состоит из винтовых шнеков; интенсивная пластическая деформация; заключительная кристаллизация. Итогом является получение литого композита с равномерно распределенными частицами графита [38]. В другой работе [39] предлагается первоначально смешивать порошки алюминия, титана и карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>), а затем полученную композицию, нагретую до температур 800-1000°С, механически замешивать в расплав алюминия и выдерживать в инертной атмосфере (аргон, азот, гелий и т.д.) при температурах 1200-1350 °С в течение 4-7 ч. Сообщается, что таким образом возможно получение композиционного материала с объемной долей TiC до 30%. В исследовании [40] предлагается замешивание не самостоятельной армирующей фазы, а лигатурного сплава, содержащего керамическую фазу карбида титана. Таким способом получен композит Al-4,5% Cu-10% TiC, который характеризуется увеличением прочности со 118 до 147 МПа и твердости – с 61 до 94 HV по сравнению с матричным сплавом. Представляет особый интерес исследование [41], в котором приводится сравнение механических характеристик композитов Al-10%TiC, Al-10%B<sub>4</sub>C и Al-5%B<sub>4</sub>C-5%TiC, полученных механическим замешиванием частиц керамических фаз TiC и B<sub>4</sub>C с размером 10-30 мкм. Выявлено, что показатели твердости составляют соответственно 44, 51 и 55 HV, прочности 66, 75, 72 МПа и относительное удлинение 27, 19, 24%.

В нашей стране этот способ также активно используется исследователями. Например, учеными из ИМЕТ им. А.А. Байкова методом механического замешивания получены композиты на основе алюминия и силуминов АК9 и АК12, включающие армирующие частицы SiC в количестве 5 масс.% и до 2,5 масс.% графита с улучшенными триботехническими характеристиками [42]. В последующих работах [43] приводятся результаты получения и применения в износостойких покрытий композитов (AK9, качестве систем Al АК12, АК12М2МгН и др.) - (5-10) масс.% TiC или (5-10) масс.% SiC. Особо следует отметить, что в данной работе автор приходит к выводу, что что физикохимические свойства карбида титана (удельный вес, термодинамическая стабильность, теплопроводность, металлическая составляющая связи, смачиваемость расплавом) позволяют добиться более равномерного распределения этой керамической фазы по объему композита в сравнении с фазой карбида кремния. Также исследователями из ИМЕТ им. А.А.Байкова был проведен целый комплекс исследований по изучению трибологических свойств полученных алюмоматричных композиционных материалов, по результатам которых была показана возможность повышения износостойкости узлов трения в 5 раз; расширение диапазона трибонагружения по нагрузочной способности в 2,5 раза; по температурам в трибоконтакте – не менее чем на 150°С, при снижении массы изделий не менее чем в 3 раза, а стоимости в 3 и более раз по сравнению с традиционно используемыми материалами в аналогичных условиях эксплуатации [44-46].

В работах исследователей из МИСиС [47] также показана возможность синтеза композитов на основах АК9ч и АК12ММгН, армированных фазами SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и разработаны варианты термической обработки этих композитов с целью еще большего улучшения их механических характеристик.

Проведенный анализ публикаций по получению композитов методом механического замешивания показал, что метод является чрезвычайно привлекательным для исследователей в силу свой простоты и экономичности, но при этом практически во всех работах отмечается, что есть ряд проблем, которые остаются актуальными. Во-первых, это низкая смачиваемость керамических частиц расплавом при невысоких температурах (до 1000-1050 К) и вследствие это адгезионная связь между компонентами. Во-вторых, в процессе низкая механического перемешивания может происходить ряд физико-химических превращений. В первую очередь, это газонасыщение и окисление матричного расплава, что приводит к формированию повышенной пористости композитов. Помимо этого, возможно нежелательное взаимодействие между алюминием и армирующим наполнителем. Например, в источнике [48] показано, что при замешивании углерода и карбида кремния в расплаве могут происходить реакции:

$$4 \text{ Al}_{(L)} + C_{(S)} = \text{Al}_4 C_{3(S)}$$
(1.1)

$$4 \text{ Al}_{(L)} + 3\text{SiC}_{(S)} = \text{Al}_4\text{C}_{3(S)} + 3\text{Si}_{(S)}$$
(1.2)

Образование хрупкого реакционного слоя, включающего продукт реакции  $Al_4C_3$ , неблагоприятно воздействует на ударную вязкость и усталостную композиционного материала. Кроме карбид прочность того, алюминия восприимчив к воздействию влаги и гидролизуется до гидроокиси алюминия, при ЭТОМ газообразным продуктом реакции является метан, что вызывает коррозионные процессы на границе раздела фаз.

В этой же работе [48] показано, что добавки в жидкий расплав поверхностно-активных компонентов, в качестве которых могут выступать кремний, магний или стронций, приводят к нарушению целостности оксидной пленки и способствуют смачиванию расплавом керамических частиц, а также

снижают реакционную способность армирующих наполнителей, что предотвращает побочные химические реакции.

Многие исследователи предлагают использовать физические методы воздействия на расплав. Например, сообщается, что воздействие ультразвуковой кавитации благоприятно сказывается на смачиваемости и равномерности распределения частиц по объему матрицы, но данный способ сопряжен с такими трудностями, как подбор материала для работы излучателя ультразвука в расплаве и существенные энергозатраты [49]. Другой способ, основанный на армирующих частиц в расплав плазменными вдувании потоками ИЛИ нейтральным газом, приводит к поверхностного оплавлению поверхности частиц и, за счет этого, к повышению смачиваемости, однако он также сложен в технологическом исполнении [50].

Еще большую сложность представляет собой механическое замешивание наноразмерных частиц армирующей фазы. В работах [51, 52] показано, что существующие методы ввода микроразмерных порошков в расплавы не применимы при работе с нанопорошками. Причина заключается в особых свойствах наночастиц: они способны к окислению при достаточно низких температурах, легко формируют в воздухе самовозгорающуюся и взрывоопасную взвесь, а также очень склонны к агломерированию, что может нивелировать эффект от их введения. Для решения этого вопроса предлагается вводить нанопорошки в расплав в составе псевдолигатур, например, в виде прутков, полученных предварительным прессованием из композиций «порошок алюминия + керамические наночастицы». Однако, в этом случае существуют ограничения по количеству вводимой армирующей фазы [51, 52]. В целом, несмотря на то, что различными авторами регулярно проводятся исследования в этом направлении, вопросы условий механического замешивания в расплав наночастиц остаются пока нерешенными [53].

## 1.2.2.2 Получение алюмоматричных композиционных материалов формированием упрочняющей фазы в расплаве (in-situ)

Технологии, объединенные под общим названием in-situ, подразумевают проведение химической реакции и формирование армирующей фазы непосредственно в расплаве. Подобная методика имеет целый ряд преимуществ, главными из которых можно назвать то, что, во-первых, получение композитов происходит в одну стадию, и во-вторых, синтезируемая упрочняющая фаза не загрязнена оксидами и адсорбированными газами и влагой, что обеспечивает более плотный контакт и сильную адгезионную связь между фазами композита [54, 55].

В качестве исходных компонентов используют как элементные вещества, так и их соединения. Например, известны примеры, когда расплав состава Al-Ti продувается углеродсодержащими газообразными соединения (в частности, смесью аргона и CH<sub>4</sub>) [56, 57]. После длительной выдержки, составляющей до 2 часов при температурах 1200-1300°C, в составе матричной основы формируется карбидная фаза, однако в данном случае требуется сложное оборудование и весьма трудно прогнозировать количество армирующей фазы в составе композита.

Более прогнозируемой и эффективной оказалась технология, в ходе которой синтез армирующих фаз протекает в жидкой металлической матрице, когда армирующей фазы дисперсные частицы синтезируются ИЗ элементных компонентов при общем или локальном разогреве расплава до 1100-1300 °С. Данная технология получила название САМ-процесса – синтез армирующих материалов [58]. Следует отметить, что САМ-процесс основан на явлении, 1967 российскими А.Г. Мержановым, открытом году учеными В И.П. Боровинской В.М. Шкиро И И получившем название самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [59,60]. Поэтому в настоящее время технология, в ходе которой экзотермическая реакция между частицами реакционно-активных порошков протекает в режиме послойного или

объемного горения смеси порошков за счет выделяемого жидким матричным расплавом тепла, получила название СВС в расплаве.

Очевидно, что быстротечность процесса СВС в расплаве, а также простота аппаратурного оформления существенно повышает производительность изготовления КМ [61, 62] и поэтому данная технология является наиболее перспективной из всех известных и активно используется исследователями всего мира.

#### 1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

#### 1.3.1. Достоинства СВС среди in-situ методов

Процесс СВС основан на проведении сильно экзотермических химических реакций взаимодействия исходных порошковых реагентов в форме горения.

Типичной реакцией СВС является реакция синтеза карбида титана:

$$Ti + C \rightarrow TiC + Q, \ Q = 3480 \ \kappa \mbox{Д}\mbox{ж/}\mbox{к}\mbox{г}$$
 (1.3)  
 $\Gamma_{ag} = 3290 \mbox{K} \ \mbox{при } T_0 = 300 \mbox{K}, \ (T_{ag} = T_0 + Q/c),$ 

где Q – тепловой эффект реакции, T<sub>ад</sub> – температура продукта реакции в адиабатических условиях, T<sub>0</sub> – начальная температура реагентов, с – теплоемкость продукта [63].

Метод CBC обеспечивает термодинамическую устойчивость композита за счет большого тепловыделения процесса CBC; предотвращает химическую деградацию тонких частиц упрочняющей фазы, которая возникает в результате процесса CBC, является его конечным продуктом; предотвращает нежелательный рост размеров частиц из-за быстрого протекания процесса CBC [64].

# 1.3.2 Применение СВС для изготовления алюмоматричных композиционных материалов

Применение метода СВС для синтеза алюмоматричных композиционных материалов получило широкое распространение во всем мире, что

подтверждается многочисленными публикациями. Рассмотрим наиболее значимые из них.

В исследовании [65] проведен анализ влияния температуры на фазообразование в системе Al-Ti-C. Выявлено, что при введении порошков титана и углерода в расплав алюминия, разогретый до температуры 800°C, преимущественным будет образование фазы Al<sub>3</sub>Ti по реакции:

$$2Al(\mathbf{x}) + Ti(\mathbf{T}) \rightarrow Al_3Ti(\mathbf{T})$$
(1.4)

При температурах расплава 900°С структура композита включает как алюминид титана, так незначительное количество частиц карбида титана микронных размеров, образованных по реакции:

$$Al_{3}Ti(T) + C(T) \rightarrow TiC(T) + 3Al(\mathfrak{m})$$

$$(1.5)$$

Лишь при температуре расплава 1050°С фаза Al<sub>3</sub>Ti полностью отсутствует и в составе композита присутствует только карбид титана.

Влияние температурного фактора изучено также в исследовании [66], где показано, что фаза TiC стехиометрического состава формируется при температурах выше 900°C, тогда как понижение температуры (даже до уровня 890°C) приводит к замещению некоторого количества атомов углерода из решетки TiC атомами Al:

$$TiC_{x} + Al \rightarrow Al_{4}C_{3} + TiC_{y}$$
(1.6)

Очевидно, подобная реакция что замещения может привести к значительному искажению решетки карбида титана соответственно, И, нестабильности фазы карбида титана в расплаве алюминия.

В работе [67] предлагается первоначально порошки Al, Ti и C подвергать механической активации в течение 10 ч и затем, и уже затем, после брикетирования, вводить в расплав алюминия при температуре 900°С. Выявлено, что фазовый состав конечного продукта в значительной степени определяется мольным соотношением порошков Ti и C в исходном составе шихты. Так, при введении Ti:C=1:1 помимо Al и TiC фиксируется присутствие фазы Al<sub>3</sub>Ti, а при Ti:C=1:2 – присутствуют фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и C. Отмечается, что наличие фаз Al<sub>3</sub>Ti,

Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, С негативно сказывается на свойствах конечного композита. Лишь при соотношении Ti:C=1:1,3 формируется исключительно целевая фаза TiC.

Еще одним ключевым фактором является добавка в расплав флюсов, способных оказывать рафинирующее воздействие на компоненты шихты. Так, в работе [68], изучается влияние флюса K-Al-F и температуры расплава на синтез композита Al-10 масс.% TiC. Выявлено, что присутствие флюса действительно способствует более полноценному протеканию реакции синтеза и исключительно фазу карбида титана удалось получить уже при температуре расплава 900°C, тогда как при температурах 600-800°C наблюдаются фазовые включения Al<sub>3</sub>Ti и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Подробно механизм образования фазы карбида титана изучен в работе [69], где показано, что он включает несколько этапов: 1) плавление алюминия; 2) взаимодействие частиц титана с расплавом алюминия с образованием фазы  $Al_3Ti$ ; 3) формирование насыщенных зон Ti-C-Al; 4) образование зародышей фазы TiC; 5) распад частиц  $Al_3Ti$  при температуре 1340°C; 6) рост зародышей TiC (рисунок 1.2).

В исследовании [70] изучается влияние добавки порошка алюминия в количестве 10-40% в состав экзотермической шихты. Выявлено, что в этом случае алюминий выступает в качестве инертного разбавителя и снижает температуру горения, что положительно сказывается на размере частиц карбида титана, уменьшая их, а также приводит к изменению их морфологии с блочной на октаэдрическую. В работе также отмечается, что увеличение дисперсности не только алюминия, но и частиц исходного углерода, имеющего высокую реакционную способность, оказывает положительное воздействие на протекание реакции. Однако, присутствие порошка алюминия способствует формированию большого количества фазы Al<sub>3</sub>Ti, что нежелательно.



Рисунок 1.2 – Модель фазообразования в системе Al-Ti-C

Эффективность физических методов воздействия на структуру композитов, получаемых традиционными технологиями (как показано выше, например, механическим замешиванием) способствовало применению этих методов и в случае in-situ процессов. Так, в работе [71] предлагается получать композит Al-TiC из порошков титана и углерода при температуре расплава 850°C при одновременном ультразвуковом воздействии. Отмечается, что в этом случае образуемые фазы TiC и Al<sub>3</sub>Ti менее склонны к образованию агломератов частиц.

Целый ряд публикаций посвящен не только разработке технологии получения, но и изучению механических и эксплуатационных характеристик алюмоматричных СВС-композитов. Например, в работе [40] сначала описывается получение матричного сплава путем совместного расплавления алюминия и меди в нужной концентрации и последующая добавка лигатуры Al-10%Ti и активированного углерода, а затем показано, что предел текучести, предел прочности и твердость повысились соответственно на 12,64%, 19,72% и 35,79% при сохранении достаточно высокого уровня ударной вязкости. В работе [72] получены композиционные материалы Al-2%TiC и Al-4%TiC в присутствии флюса K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и при температуре расплава 900 °C. Авторы приходят к выводу, что повышение количества карбида титана способствует улучшению трибологических свойств композита.

Также положительное влияние на структуру и свойства композитов может оказывать пластическое деформирование. Например, в работе [73] показано, что в образцах состава Al-3%TiC, Al-5%TiC, Al-10%TiC после проведения операций ковки и проката уменьшается размер скоплений частиц карбида титана, и, как следствие, повышается предел прочности сплава. Причем, наибольшей степенью упрочнения характеризуется образец композита, содержащий 10 масс.% карбидной фазы.

В нашей стране также есть примеры применения процесса СВС для получения алюмоматричных композиционных материалов. В частности, в работах [74, 75] получали KM. дискретно армированные субмикронными И микроразмерными частицами карбидов и боридов. Технический алюминий загружали в разогретую до 500 °C печь, расплавляли и нагревали под слоем криолита (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) до температуры 950-1000 °С. Затем вводили легирующий элемент (Ti, B, Zr) или его соль (KBF<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>). После полного растворения легирующего компонента и перемешивания расплава графитовой мешалкой осуществляли порционный ввод С помощью колокольчика алмазографитового наноразмерного порошка НП-АГ, завернутого в алюминиевую фольгу в количестве, необходимом для получения заданной концентрации армирующих дискретных керамических частиц от 0,63 до 5 %. Снова тщательно перемешивали и давали выдержку для протекания синтеза (процесса in-situ) армирующих керамических частиц карбидов титана TiC и циркония ZrC, а также углеродсодержащего борида алюминия C<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>B<sub>48</sub>. После выдержки снижали температуру расплава до 750 °С и разливали в металлические формы. Исследование микроструктуры полученных образцов КМ показало, что наряду с карбидами и боридами образуются алюминиды циркония и титана, и диборид титана, игольчатой формы с длиной игл 50-300 мкм и шириной 2,5-10 мкм соответственно. Субмикронные и микроразмерные включения TiC, ZrC и C<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>B<sub>48</sub> преимущественно размером менее 1-2 мкм были равномерно распределены в матрице композиционного сплава. С повышением скорости охлаждения (водоохлаждаемый медный кокиль) размеры алюминидов Ti и Zr, а также диборида титана уменьшались в 5-10 раз [74, 75].

Учеными СамГТУ метод СВС в расплаве был применен еще в начале 90-х г.г. сначала для получения модифицирующих лигатур Al-Zr, Al-Ti, Al-Ti-B [76, 77], а затем и для синтеза композиционного материала Al-(5-15) % TiC [78-80]. Исследования проводились с применением промышленных марок порошков: титана ТПП-7 и углерода технического П-701, при температурах расплава алюминия 900 и 1000°С. По результатам синтеза была получена целевая фаза TiC с размером частиц 2-4 мкм. Исследование механических свойств показало, что при массовом содержании карбидной фазы 10 % наблюдается двукратное прочности увеличение предела с достаточным запасом характеристик пластичности, поэтому именно данная концентрация армирующего наполнителя была признана оптимальной. Далее был выполнен следующий комплекс исследований, результаты которых показали, что использование в составе шихты 10-30% соли Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> при CBC дает возможность синтезировать частицы карбида титана размером менее 100 нм, т.е. достичь уровня нанодисперсной армирующей фазы в этом композите, в результате чего удалось повысить коррозионную стойкость в 1,4-4,4 раза, предел прочности более чем в 2,5 раза и твердость более чем в 3 раза по сравнению с исходным алюминием [80]. Такое повышение прочностных свойств значительно больше, чем в случае армирования алюминия частицами ТіС микронного размера (в 1,5-1,7 раза) при одинаковом содержании армирующей фазы (10%). Кроме того, в последних работах было показано положительное влияние меди. как легирующего элемента, В составе композиционного материала Al-5%Cu-10%TiC. Наличие меди способствует уменьшению склонности карбидной фазы к агломерированию и поэтому положительно влияет на механические характеристики композита, которые составили:  $\sigma_{0.2} = 114-125$  МПа,  $\sigma_{\rm B} = 208-222$  МПа, HB = 97-98,  $\delta = 6-8\%$ ,  $\psi = 7-12$ [35].

Интересный подход предлагается учеными из ВлГУ [81, 82]. Авторы потенциальные отмечают. что расширить возможности композиционных материалов возможно за счет одновременного комплексного армирования матрицы экзогенными и эндогенными упрочняющими фазами различной природы размеров. Они предлагают вводить В состав матричного И силумина АК12М2МгН, разогретого до 850-900°С, порошки диоксида титана, аморфного бора, графитированного коксика и титана, в результате чего in-situ образуются эндогенные упрочняющие фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>, TiC, Al<sub>3</sub>Ti, AlTi и др., а также, для свойств, ex-situ дополнительного регулирования добавляют экзогенную керамическую фазу SiC. Отмечается, что полученный композит характеризуется повышением твердости на 35-40% при нормальной и на 30% при повышенной температуре по сравнению с матричным сплавом, а также увеличением износостойкости в 10-12 раз.

Выше было показано, что получение алюмоматричных композиционных материалов с нанодисперсной армирующей фазой традиционными методами вызывает большие затруднения. И главная проблема состоит в плохой смачиваемости керамической поверхности частиц расплавом алюминия. Однако есть ряд работ, в которых показано, что метод СВС позволяет проводить синтез армирующих наночастиц [64]. В частности, сообщается о получении методом CBC образцов композита Al-5%TiC, содержащих карбидную фазу размером около 30 нм [83].

В работах отечественных авторов [74, 75] показано, что смачиваемость керамических частиц алюминиевой матрицей определяется температурным фактором, а также расчетным путем установлено, что при температуре частиц 1300 К и ниже расплав алюминия будет пропитывать только крупные частицы, а для пропитки наночастиц требуются температуры порядка 2000 К и выше. Вместе с тем, известно, что в процессе СВС в ходе экзотермического взаимодействия компонентов такие температуры вполне достижимы. Кроме того, повышение температуры расплава за счет теплового эффекта реакции CBC, также приводит к снижению вязкости расплава, а создание градиента температур по объему – к

возникновению конвективных потоков в расплаве, облегчающих перемещение дисперсных частиц, что способствует их более равномерному распределению.

работе [84] В автор отмечает, что при получении наполнителя композиционного материала из расплава in-situ обеспечивается максимально возможная чистота поверхности контактирующих фаз и, соответственно, улучшается смачиваемость расплавом матрицы частиц наполнителя. Однако, 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  $10^{-9}$ М, представляют собой фазы, имеющие размер метастабильную термодинамически неустойчивую фазу, что приводит к их агломерированию. Но слипание частиц возможно, только если в месте контакта двух частиц межфазная поверхностная энергия поверхности меньше, чем на 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 прослойка расплава между частицами не сможет быть удалена, и слипание частиц не произойдет. Это возможно при положительном значении изменения энергии Гиббса. Изменение энергии Гиббса, в свою очередь, зависит от значения  $\theta$  – краевого угла смачивания расплавом поверхности твердой частицы. При  $\theta > 90^{\circ}$  обеспечивается слипание частиц и образование их скоплений, а если  $\theta < 90^{\circ}$ , то процесс коагуляции термодинамически невозможен. Также автор расчетным путем установил, что при температурах ниже 950 °C возможно слипание частиц карбидов в расплаве алюминия, а при более высоких взаимодействие. \_ химическое Поэтому при образовании температурах армирующих частиц в расплаве алюминия необходимо не только улучшать смачивание частиц карбидов жидкой фазой, но и уменьшать их химическое взаимодействие с расплавом алюминия. Это может быть достигнуто введением в расплав межфазноактивной добавки, например стронция, который снижает поверхностную энергию и практически не растворяется в алюминии.

### 1.4. Применение различных углеродных форм для производства алюмоматричных композиционных материалов

На основании проведенного выше литературного обзора можно сделать вывод, что углерод – один из самых востребованных элементов, который применяется для изготовления алюмоматричных композиционных материалов. Причем углерод может присутствовать в составе композитов либо в свободном состоянии, т.е. в виде самостоятельной армирующей фазы, либо в составе армирующих химических соединений, чаще всего, карбидов – TiC, SiC, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и др. [84]. Надо отметить, что композиты, армированные именно карбидами, отличаются особо высокими свойствами и считаются наиболее перспективными материалами [85]. Вместе с тем, в большинстве изученных работ карбидная фаза синтезируется с применением только традиционных и давно известных углеродных форм – таких, как графит и технический углерод. Но за последние несколько десятилетий произошло несколько фундаментальных открытий принципиально новых видов углеродных материалов, отличающихся от традиционных иным кристаллическим строением и потому зачастую обладающих совершенно уникальными характеристиками (рисунок 1.3). В настоящий момент все многообразие углеродных форм условно подразделяют на три основные категории: 1) традиционные углеродные материалы (графит, шунгит, карбин, технический углерод и др.); 2) алмазные производные: природные (алмаз, лондсдейлит) и 3) углеродные наноматериалы (нановолокна, фуллерены, нанотрубки, графен и др.)[86].


Рисунок 1.3 – Кристаллическое строение некоторых углеродных форм [86]

Вслед за созданием третьей группы углеродных наноматериалов, появилось значительное количество публикаций, в основном зарубежных, в которых предпринимаются попытки использовать новые углеродные формы для синтеза карбидной фазы в составе алюмокомпозитов. В рамках данной работы был произведен анализ применяемых видов углерода в последних исследованиях.

Графит. В металлургической промышленности чаще всего используется искусственный графит - мягкий минерал темно-серого цвета с металлическим блеском, который получается путем карбонизации или графитации углеродного материала, получаемого при термической обработке любого углеродсодержащего вещества [86]. Свойства графитовых материалов зависят от вида и свойств используемого сырья, а также от технологических особенностей их получения (дисперсности наполнителя, способов формования изделий, температуры обработки и т. д.). Сам графит не отличается высокими прочностными свойствами, поэтому его часто вводят в состав композитов в качестве сухой смазки, позволяющей понизить коэффициент трения без нарушения сплошности материала [87]. Вместе с тем, известно исследование, в котором авторы отмечают,

что совместное равноканальное угловое прессование частиц порошка алюминия с 2 и 5 масс. % измельченного графита в аморфном виде при температуре 400°С, позволяет получить более высокий предел текучести при сжатии (225 МПа при 2% С и 260 МПа с 5% С) по сравнению с чистым алюминием (58 МПа) [88].

Гораздо более часто графит применяется для получения карбидной фазы в составе композиционных материалов. В твердофазных способах синтез осуществляется, как правило, в результате протекания реакции с другими порошковыми компонентами: Al<sub>3</sub>Ti [89], TiO<sub>2</sub> [90-93], или с солью K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> [94-96]. В жидкофазных способах чаще практикуется введение самостоятельного графита [97]. В частности, в работе [98] показана возможность формирования ультрадисперсной фазы TiC в количестве 6, 10 и 12 об. %. в составе матричного сплава Al-Cu-Mg из порошков титана и графита с применением метода CBC. В образце, содержащем 12 об. % карбидной фазы, после проведения термической обработки по режиму T6 (закалка и искусственное старение), фиксируется наибольшее увеличение механических характеристик – модуля упругости и предела прочности до 93 ГПа и 461 МПа соответственно.

Технический углерод (сажа) является дисперсной формой углерода, получаемой при высокотемпературном (1200-2000°С) термолизе углеводородного сырья. Структура кристаллитов сажи отличается от графитовой тем, что параллельные слои в ней смещены относительно друг друга не регулярно, а хаотически. Сажевые частицы, как правило, шарообразной формы, объединяются в структуры, которые представляют собой рыхлые цепные образования агломераты размером 0,2-0,8 мкм. Качество саж характеризуется такими показателями, как дисперсность, плотность, средний диаметр частиц, интенсивность черного цвета, маслопоглощение, окрашивающая способность, величина рН, электропроводность и др. [86].

Известно о получении композитов на основе алюминия и его сплавов, упрочненных частицами Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> с применением метода механического легирования углеродом (в виде мелкоизмельченной сажи) и порошка алюминия с последующим компактированием, прессованием и прокаткой. В процессе нагрева при 550°С алюминий образует с углеродом наночастицы карбида  $Al_4C_3$  с размером 30-50 нм, содержание которых может достигать 20-22 об. %. Кроме карбидов в материале может находиться до 2 % оксида алюминия  $Al_2O_3$ . Алюмоматричные композиты с армирующей фазой  $Al_4C_3$  имеют высокие механические свойства  $\sigma_B = 450...500$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 430...470$  МПа,  $\delta = 4\%$  и по длительной прочности при повышенной температуре ( $\sigma_{100}^{500} = 60$  МПа) превосходят все стандартные алюминиевые сплавы [1].

Но чаще технический углерод применяется для синтеза карбида титана. основных исследований, где отмечено влияние структурных Одним из особенностей и способов производства технического углерода на условия горения и образование карбида титана методом СВС, является работа [99]. Для анализа использовались несколько наименований углерода: сажа из масел (марки П-900, П-804-Т, П-803, П-701, П-514, П-324), сажа газовая (марки ПГМ-33, ТГ-10, ДГ-100), сажа ацетиленовая (ПД-200), а также, для сравнения, графит исходный (С-1,  $S_{y_{A.}} = 0,6 \text{ м}^2/\Gamma$ ) и графит измельченный (C-1,  $S_{y_{A.}} = 2,1 \text{ м}^2/\Gamma$ ). Было установлено, что чем больше удельная поверхность сажи, тем хуже она смешивается с порошком титана, что выражается в неоднородности и расслоении шихты. Карбид титана лучшего качества был получен на основе сажи П-804-Т, которая и была рекомендована для дальнейшего применения. Стадии формирования карбида титана в процессе СВС подробно изучены в исследовании [70], где отмечается, что увеличение дисперсности частиц исходного технического углерода, представляющего собой термодинамически нестабильную фазу, приводит к увеличению его реакционной способности и, соответственно, активизации СВСреакции.

Технический углерод может также успешно использоваться для реализации СВС карбида титана в расплаве алюминия. В частности, известно о возможности его использования путем добавки в сплавы Al-4%Ti, Al-5%Ti [100] или в сочетании непосредственно с металлическим порошком титана [101]. Например, в работе [102] показан процесс синтеза композиционного материала Al - (10-15) масс. % TiC при температурах расплава 900 и 1000°C. Полученная карбидная фаза

характеризуется размером 2-4 мкм при любом ее содержании, но авторы рекомендуют к использованию концентрацию 10 масс. %, поскольку именно при таком количестве наблюдается оптимальный комплекс механических характеристик.

Древесный уголь представляет собой микропористый высокоуглеродистый без продукт, образующийся при пиролизе древесины доступа воздуха. Использование данной формы углерода носит единичный характер, но, например, сообщается об успешном в работе [40] использовании механически активированного древесного угля для синтеза фазы карбида титана методом СВС в составе композита Al-4,5%Cu-10% TiC, а в исследовании [103] – применение его же, но в составе сложнолегированного алюминиевого сплава 7079 в количестве 5, 7 и 9 масс.%. Отмечается хорошая смачиваемость синтезированной in-situ карбидной фазы, равномерное распределение и достижение значений прочности в пределах 251-292 МПа.

Шунгиты представляют собой горные породы, насыщенные углеродным (шунгитовым) веществом в некристаллическом состоянии в количестве до 99%. Известно о получении композиционного материала на основе порошка алюминия марки ПА-4 и шунгитового порошка, который предварительно измельчали в аттриторе в течение 5 мин. при скорости вращения импеллера 500 об/мин. После размола к шунгитовому углероду добавляли порошок алюминия и активатор NH<sub>4</sub>Cl в количестве 5 масс.%. Последующее перемешивание реакционной шихты проводили в шаровой мельнице в течение 2 ч. Высокотемпературную обработку (отжиг) полученной смеси осуществляли при температурах 1073 и 1373 К в среде галогенидов алюминия. Отмечается, что с ростом температуры термобарической обработки наблюдается увеличение микротвердости композитов, причем добавка 1.5 масс.% шунгита позволяет достигать значения 424 МПа, тогда как при введении 5 масс.% - только 350 МПа. Но во всех случаях значения микротвердости превышают в 1,5-2 раза микротвердость материала без добавления шунгита [104].

Искусственные алмазы являются аналогами природных и имеют тот же химический состав, кристаллическую структуру, оптические и физические свойства. Поскольку наиболее распространенные способы получения алмазов связаны с применением взрывчатых веществ, их часто называют детонационными [86]. Обычно трехслойной наноалмазами характеризуются ОНИ структурой, включающей алмазное ядро размером 4-6 нм, переходную углеродную оболочку (промежуточный слой) толщиной 0,4 - 1,0 нм и поверхностный слой, в котором кроме атомов углерода находятся и другие гетероатомы (N, O, H) [105]. Детонационные наноалмазы имеют высокие показатели твердости и теплопроводности. Однако к их существенным недостаткам можно отнести вариабельность химического состава, структуры и свойств, определяемых особенностями технологии синтеза и очистки у разных производителей [106].

Введение в состав алюминиевой матрицы детонационных наноалмазов способно существенно влиять на физические и механические свойства композитов. В работе [107] алюминиевый нанопорошок и частицы наноалмазов первоначально перемешивались в барабанной мешалке на протяжении 24 ч, а затем подвергались формованию методом горячего прессования в среде аргона при температуре 600°С и давлении 30 МПа. Содержание углеродной фазы в этой смеси составляло примерно 10% от общего количества шихты. В результате был образован наноструктурный алюмоматричный композит, армированный карбидом Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> со средним размером частиц 40 и 30 нм алюминиевой матрицы и карбида алюминия соответственно. Образование наночастиц Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> в металлической матрице, как считают авторы, приводит к увеличению модуля упругости и повышению предела текучести, высокий уровень которых сохраняется и при повышенных температурах. В продолжение этой же работы исследователи вводили под воздействием ультразвука детонационные алмазы в алюминиевый расплав АК7, подвергнутый дегазации при температуре 720°С. Для повышения смачиваемости частиц жидким расплавом, их предварительно подвергали ударноволновому уплотнению с формированием стержней, содержащих 10 масс.%

41

наноалмазной фазы, которые затем и вводили в расплав из расчета 0,2 масс.%. Установлено, что даже такое небольшое количество армирующей фазы позволило улучшить все механические характеристики: пределы прочности на растяжение и сжатие, модуль упругости, пластичность и твердость.

Наноалмазные прекурсоры могут также применяться для формирования карбида титана. Например, сообщается, что в сочетании с порошками титана и алюминия в процессе механического легирования происходит in-situ образование карбидной фазы со средним размером частиц около 22-23 нм [108]. Особо интересна возможность синтеза наноразмерного карбида титана в расплаве алюминия также in-situ посредством проведения реакции между наноалмазами (размером 3-10 нм) и солями K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, KAlF<sub>4</sub>, которая позволяет получать композиты с микротвердостью более 100 HV [109].

Фуллерены представляют собой химические соединения, молекулы которых состоят только из углерода с четным числом атомов, начиная от 32, наиболее стабильными среди которых, и, соответственно, наиболее применяемыми являются структуры С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub>. На сегодняшний день используются два метода получения фуллеренов: возгонка графита с последующей десублимацией и пиролиз углеводородов, которые имеют ограниченную производительность, что определяет относительно высокую стоимость конечного продукта [86]. Благодаря наноразмерной величине молекула фуллерена может быть преобразована в совокупность отдельных атомов, которые легко проникают в кристаллическую решетку алюминия и увеличивают ее параметры, повышая тем самым демпфирующие и прочностные свойства композита [110]. Также существует мнение, что метастабильные алюминиевые участки, по мере распространения атомов фуллерена, значительно увеличиваются в размерах, в результате чего образуются наномасштабные сетевые структуры состава Al/C<sub>60</sub>, которые могут быть чрезвычайно устойчивыми вплоть до температур 500°С и способствовать значительному повышению прочности [111].

Существуют и практические примеры использования фуллеренов. В работе [112] используется метод горячей экструзии для введения фуллеренов С<sub>60</sub> в состав

42

алюмокомпозитов. Отмечается, что в конечном сплаве наблюдается измельчение зерна алюминия со 118 до 60 нм, при этом такие характеристики, как твердость, предел текучести и предел прочности на разрыв нанокомпозитов Al-2 об.% C<sub>60</sub> возрастают, по сравнению с исходным образцом алюминия, на 27-160%. Более дешевой фуллерену альтернативой дорогостоящему может выступать фуллереновая сажа, образующаяся в ходе возгонки графита и представляющая собой смесь фуллеренов (60-70%) и углерода (30-40%). Так, в работе [113], указывается, что после горячей прокатки порошков алюминия и 2 об.% фуллереновой сажи удается получить композит с твердостью HV ≈ 222, что приблизительно соответствует прочности около 740 МПа. Вместе с тем, следует отметить, что примеров применения фуллеренов для синтеза карбида титана или введения его в жидкий расплав пока не найдено. Возможно, это связано с высокой стоимостью данной углеродной формы.

Углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой графеновую плоскость, свернутую в цилиндр или рулон, получают в ходе распыления графита в атмосфере гелия или его лазерного испарения [86]. Как одно-, так и многослойные УНТ имеют значительную прочность, жесткость, а модуль их упругости может достигать 1,25 ТПа в зависимости от диаметра, хиральности и дефектности. На сегодняшний день доля работ по применению УНТ в качестве армирующей фазы для алюмоматричных композиционных материалов весьма значительна и составляет 24%, уступая лишь исследованиям по получению тонких пленок состава Ni-УНТ (26%) [114].

Типичными примерами применения УНТ в твердофазных способах получения композитов являются исследования [115, 116]. В работе [115] предлагается получать композиционный материал на основе порошка алюминия марки ПАД-6 и многослойных УНТ путем компактирования их смеси с применением искроплазменного спекания в вакууме при температуре 600 °C и давлении 50 МПа. Авторами показано, что наибольшее увеличение микротвердости и предела прочности происходит при концентрации УНТ 0,1 масс. % и достигает 16 и 30% соответственно. Чуть большее количество

армирующей фазы рекомендуют авторы работы [116], в ходе которой совместно перемешивали порошки алюминия и многослойных УНТ в планетарной шаровой мельнице, компактировали, а затем полученную смесь подвергали горячей экструзии при температуре 500°С с последующим отжигом в течение 3 ч. для повышения пластических свойств. Выяснилось, что введение 2 масс. % позволяет повысить прочность на 21% по сравнению с исходным алюминием. Однако авторы обращают внимание, что длительная механическая обработка порошковой смеси может сопровождаться значительным деформационным упрочнением порошка алюминия и негативно сказаться на конечных свойствах композита.

Положительный эффект от введения даже небольшого количества УНТ отмечается и при их использовании на легированных основах. Так, например, в работах [117, 118] показана возможность получения композиционных материалов методом изостатического прессования с последующей горячей экструзией путем добавки многослойных УНТ в количестве до 2 масс. % в состав порошковой смеси, соответствующей сплаву 2024 (Al – основа, 4,2 %Cu, 1,47% 1,47%Mg, 0,56%Mn, 0,02%Zr, 0,4%Fe, 0,27%Si). Полученные результаты показали, что при вводе 1,0 масс.%, УНТ равномерно распределяются по объему сплава и именно при этом количестве армирующей фазы сплав обладает высокой демпфирующей способностью и максимальным приращением предела прочности и модуля Юнга – на 35,7 и 41,3% соответственно. Особо следует отметить, что технологически вполне возможное введение 2 масс. % УНТ авторы не рекомендуют, поскольку оно не приводит к высоким результатам из-за переплетения углеродных нанотрубок, возникающего, очевидно, из-за значительной площади их удельной поверхности и, соответственно, высокой поверхностной энергии [119].

Для решения проблемы склонности УНТ к агломерации при использовании твердофазных методов производства металломатричных композитов, предлагаются самые разнообразные решения [120-122 и др.]. Так, например, рекомендуется покрывать частицы углерода никелем методом безэлектродного осаждения [123], получать УНТ в процессе химического осаждения из паровой фазы сразу на частицах алюминиевого порошка [124], обрабатывать поверхность

44

нанотрубок кислотой, чтобы повысить их шероховатость и улучшить адгезионную связь с матрицей, производить механическое перемешивание порошков УНТ [125] и т.д.

В жидкофазных методах производства алюмокомпозитов УНТ также находят свое применение [126]. Например, в исследовании [127] показан процесс синтеза композита путем добавки 0,01-0,1 масс. % многослойных УНТ, предварительно смешанных с порошком алюминия и активированных в планетарной шаровой мельнице, в расплав алюминия марки А5. Установлено, что введение УНТ повышает предел прочности на растяжение и предел текучести литого металла на 9 и 32% соответственно. Но отмечается, что наибольший упрочняющий эффект достигается при добавке самого малого количества – 0,01 масс. % УНТ, тогда как при концентрации УНТ, равной 0,05 и 0,1 масс. %, полученное упрочнение значительно ниже расчетного, что является следствием агломерации нанотрубок и их невысокой смачиваемости. Также следует отметить, что в процессе плавки при температуре 700-800°С часть УНТ вследствие взаимодействия с алюминием преобразуется в Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Тот факт, что нанотрубки не полностью переходят в состав карбида, авторы объясняют тем, что УНТ расположены в пучках и только верхний слой углеродного полотна смачивается и контактирует с расплавом в полной мере. Авторы еще одной работы называют 0,5 масс.% УНТ оптимальным количеством для ввода в расплав алюминия под давлением, что позволяет увеличить прочность на 8% и относительное удлинение на 27% [128].

УНТ находят применение и для синтеза карбида титана. Так, в работе [128] показано, что использование многослойных УНТ повышает реакционную способность системы титан-углерод и приводит к интенсификации процесса СВС. В исследовании [129] предлагается вводить компоненты экзотермической шихты (титан, УНТ) из расчета 0,1-1 масс.% в расплав, содержащий, помимо алюминиевой основы, также 5%Cu, 0,45%Mn, 0,3%Ti, 0,2%Cd, 0,2%V, 0,15%Zr, 0,04%B. Показано, что синтез 0,5 масс. % наноразмерных частиц TiC приводит к увеличению прочности матричного композита до 540 МПа и относительного

удлинения до 19,0%, что соответствует увеличению этих характеристик на 11,08% и 187,9% по сравнению с матричным сплавом Al-Cu (485 МПа и 6,6%).

Надо отметить, что исследования по применению УНТ с целью синтеза карбида титана пока носят единичный характер и поэтому закономерности горения и структурообразования смеси УНТ с порошком титана в полной мере еще не исследованы.

Следует обратить внимание, что большинство исследователей предпочитают использовать не однослойные УНТ, а многослойные. На эту тему представляет интерес исследование по сравнению эффективности армирования медной и бронзовой матриц обоими видами УНТ при получении композитов методом горячего прессования [130]. Авторы отмечают, что выбор разновидности УНТ должен быть обусловлен целью работы, поскольку оптимальное значение твердости получено в случае применения многослойных трубок (увеличение на 47%), а лучшее значение электропроводности фиксируется при применении однослойных (увеличение на 20%), при том, что в обоих случаях оптимальной концентрацией углеродных нанотрубок является 0,1 масс. %. Вполне обоснованно можно предположить, что эта же закономерность будет наблюдаться и при создании композиционных материалов на алюминиевой основе, и поэтому при выборе именно армирующего наполнителя следует рекомендовать к применению многослойные УНТ.

Графен представляет собой двумерную структуру толщиной в один атом, состоящую из правильных шестиугольников со стороной 0,142 нм с атомами углерода в вершинах. В настоящее время разработано несколько методов получения графена: расслоение графита при использовании поверхностноактивных органических жидкостей; применение химических окислителей; метод химического осаждения паров при на поверхности некоторых металлов и др. [86]. Графен обладает уникальными физико-химическими свойствами: высокой электро- и теплопроводностью, большой упругостью, прочностью и хорошими электромеханическими характеристиками, но также и высокой стоимостью.

Несмотря на недавнее открытие графена, этот материал, а также графеноподобные структуры уже находят применение в трудах ученых. Например, в исследовании [131] предлагается сначала получать графеновые нанолисты толщиной в несколько слоев углерода путем длительного размола хлопьев графита толщиной 6-8 нм и удельной площадью поверхности 120-150 м<sup>2</sup>/г в планетарной мельнице, а затем смешивать их с порошком алюминия и подвергать горячей прокатке. Авторы отмечают исключительно равномерное распределение включений графена, что позволяет при концентрации всего лишь 0,7 масс. % получить прочность композита на растяжение около 440 МПа, превышающую в два раза прочность исходного алюминия. Подобные же графеновые нанолисты в другой работе [132] предлагается предварительно покрывать никелем, что позволяет улучшать равномерность распределения объему получаемого методом горячей экструзии углеродных частиц по композита. Для сравнения вводилось 0,5; 1,0; 1,5 и 2 масс. % графеновых нанолистов; во всех случаях достигнуто увеличение твердости, модуля упругости, но оптимальной была названа концентрация 1,5 масс. %, поскольку именно при этом количестве прочность становится максимальной и увеличивается на 132% относительно прочности исходного алюминия. Для армирования алюминиевой матрицы частицами графена может быть применен и метод холодной вытяжки [133], причем в этом случае оптимальной концентрацией является 0,4 масс. %, что позволяет увеличить исходную прочность на 52%. Введение графеновых листов возможно также в состав легированной порошковой смеси, соответствующей сплаву А16063 [134]. В ходе длительного перемешивания порошков в сочетании с инфильтрацией под давлением и горячим прессованием, авторы рекомендуют вводить не более 0,3 масс. % графена, что приводит к увеличению прочности начального материала на 22,5% и достижению значения 276 МПа.

В ряде работ предлагается получать графеновую составляющую in-situ в процессе химического взаимодействия компонентов. Так, в исследовании [135] сообщается, что при протекании реакции солевого расплава, содержащего оксид иттрия и карбид бора, с расплавленным алюминием в атмосфере воздуха

возможно синтезировать гибридные металлические композиционные материалы Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-графен объему с равномерно распределенными по металла микрочастицами оксида алюминия в концентрации до 10 масс. % и 0,2 масс.% пленок графена. Одновременное присутствие оксида алюминия и графена позволяет получать теплопроводность выше алюминиевой, улучшенные в 2 раза показатели твердости и прочности, а также повысить коррозионную стойкость в 2,5-4 раза. В другой работе сообщается о получении композиционного материала, содержащего уже 2 масс. % графена в составе алюминиевой матрицы путем осуществления синтеза между алюминием и источниками углерода типа WC, TiC, ZrC, Mo<sub>2</sub>C, SiC или B<sub>4</sub>C в среде галогенидов LiCl, NaCl, KCl, CsCl и CaCl<sub>2</sub> [136].

Очень точно свойства графена, как армирующей фазы, отражены в работе [137], где авторы отмечают, что механические свойства различных углеродных наноструктур практически аналогичны, но при этом частицы графена в связи с их 2Dгибкостью структурой И значительной гораздо более эффективно распределяются по объему матрицы, чем, например, УНТ. Данный факт дает основания прогнозировать в самом ближайшем будущем широкое применение графена и его производных в качестве армирующей фазы В составе металломатричных композиционных материалов.

Сравнение и комбинирование углеродных форм. Существует ряд исследований, посвященных сравнению эффективности применения различных углеродных форм в качестве армирующих компонентов. В частности, в работе [138] авторы показывают, что добавка по 0,25 масс.% графена, фуллерена или смеси одно- и многостенных нанотрубок в ходе получения алюмоматричного композита методом горячей экструзии, приводит к значительному повышению механических характеристик, но, вместе с тем отмечено, что максимальные значения свойств достигаются при применении фуллерена С<sub>60</sub>. В работе [139] приведен процесс получения нанокристаллического TiC из порошка титана и различных форм углерода - активированного углерода, углеродных волокон и УНТ методом механического легирования. Авторами установлено, что возможно применение всех рассматриваемых источников, а также то, что механическая активация любых углеродных компонентов способствует запуску механизма постепенной диффузии и, соответственно, формированию конечной фазы. В другом исследовании [140] был применен метод горячего прессования в режиме теплового взрыва с последующим СВС для формирования in-situ фазы карбида титана (в количестве 10-50%) в составе системы Cu-Ti-C. В качестве источника углерода использовались УНТ (размеры около 35 мкм в длину и 25 нм в диаметре), технического углерода (около 100 нм) и графита (38 мкм). Выявлено, что частицы углерода с меньшими размерами (УНТ и технический углерод) активнее способствуют формированию частиц карбидной фазы меньшего размера с более равномерным распределением. При этом, как считают авторы, мельчайшие частицы углерода, собираясь вокруг TiC, препятствуют ее дальнейшему росту.

В некоторых исследованиях показан положительный эффект от совместного введения различных углеродных форм, причем в существенных количествах. Например, в работе [141] исследуется возможность армирования металлической матрицы алюминия посредством добавки смеси углеродных форм: фуллеренов - 15%  $C_{60}$ , 5%  $C_{70}$  и 80% технической сажи суммарным количеством 15,7 ат.%. Для синтеза были использованы методы механического легирования и спекания электроискровой плазмой. Авторы отмечают, что присутствие фуллеренов  $C_{60}$  препятствует образованию углеродных агломератов и способствует формированию углеродных наноструктур.

В исследовании [142] методом спекания под давлением получены композиционные материалы с 30 об.% ТіС с различным соотношением технического углерода и УНТ на основе чистого алюминия. Установлено, что с увеличением доли углеродных нанотрубок средние размеры частиц карбида титана уменьшаются, а механические свойства повышаются. В другом исследовании [143] также показана возможность формирования значительного количества карбидной фазы (20, 25 и 30 об.%) из смеси технического углерода и УНТ (в соотношениях 1:0, 1:1, 0:1) тем же методом, но уже на основе системы Al– 5,5%Zn–2,5%Mg–1,5%Cu. Выявлено, что использование смеси углеродных форм

49

и шихты полностью из УНТ приводит к образованию частиц карбидной фазы со средним размером 81 нм и значительному улучшению прочности на сжатие.

#### 1.5. Выводы по разделу и постановка цели исследования

По результатам проведенного обзора можно сделать вывод, что разработка новых технологий производства алюмоматричных композиционных материалов, дисперсно упрочненных фазой карбида титана, является актуальной задачей современного материаловедения.

Также очевидно, что применение новых углеродных наноматериалов для армирования алюмоматричных композитов традиционными твердофазными и жидкофазными способами позволяет эффективно (с повышением прочности и пластичности) ввести пока небольшое количество таких наноматериалов (практически не более 1 об. %), что значительно меньше эффективного теоретического предела 15 об. %. Вместе с тем, есть примеры успешного применения метода СВС для получения литых композитов системы Al-10 мас. % ТіС с формированием наноразмерной карбидной фазы ТіС в расплаве алюминия при использовании исходного порошка технического углерода (сажи) промышленной марки с микронным размером частиц, стоимость которого стоимости наноразмерных углеродных Также существенно ниже форм. чрезвычайно важно, что для обеспечения смачиваемости керамических частиц расплавом алюминия требуются температуры порядка 1700 °С и выше. Температуры такого порядка как раз и возникают в процессе СВС карбида титана, причем при наличии большого градиента температуры. В результате процесс СВС может быть эффективно использован для синтеза композитов, с высокой межфазной прочностью.

Однако, разработанные на сегодняшний день технологии не позволяют реализовать в полной мере потенциал CBC-композитов системы Al-TiC, в связи с тем, что остались не до конца решенными такие вопросы как надежность инициирования CBC-реакции в расплаве алюминия, полнота протекания CBC-

50

реакции, однородность распределения армирующих частиц по объему. Решение этих проблем возможно за счет использования для синтеза карбидной фазы разных углеродных форм, отличающихся структурой, размерами, морфологией и физико-химическими свойствами.

В связи с этим была сформулирована цель исследования: исследование возможности применения различных форм углерода для СВС карбида титана в расплаве при получении дисперсно армированных алюмоматричных композиционных материалов Al-10маc.%TiC и Al-5мac.%Cu-10мac.%TiC.

Для достижения поставленной цели поставлены следующие задачи:

1. Подбор оптимальных углеродных форм для проведения СВС в алюминиевом расплаве с целью синтеза алюмоматричных композитов.

2. Проведение термодинамических расчетов реакций синтеза систем A1-10%TiC и A1-5%Cu-10%TiC с применением различных форм углерода для анализа состава продуктов синтеза при различных начальных температурах расплава.

3. Исследование смешиваемости исходных порошковых компонентов шихты Ti+C с использованием порошка титана и различных источников углерода, и последующее определение параметров горения полученных смесей порошков и микроструктуры продуктов CBC.

4. Экспериментальное исследование влияния углеродных форм на СВС частиц карбида титана в расплавах матричных основ Al и Al-5%Cu.

5. Исследование физических, технологических и механических свойств синтезированных алюмоматричных композитов на основах Al и Al-5%Cu.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 2.1. Характеристика исходных компонентов

В качестве исходных материалов для проведения процесса CBC карбида титана и получения композиционных материалов Al-TiC, Al-Cu-TiC использовали алюминий первичный, медную проволоку, порошковые формы углерода (активированный уголь, коллоидный графит, технический углерод, многослойные нанотрубки), галоидную соль гексафтортитаната натрия. На основании исследований, приведенных в работе [35] в качестве источника титана в шихте использовался порошок титана марки ТПП-7. Характеристики компонентов приведены в табл. 2.1 – 2.12 и на рисунках 2.1-2.8.

Таблица 2.1 – Химический состав алюминия первичного (ГОСТ 11069-2001)

	Химический состав, %									
Марка			Примеси, не более							
	Al	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Прочие примеси	Сумма		
A7	≥99,7	0,16	0,15	0,01	0,04	0,01	0,02	0,30		

Таблица 2.2 – Химический состав медной проволоки (ГОСТ 859-2001)

				2	Химиче	ский со	остав,	%			
Марка	п Примеси, не более										
	Cu	Ni	S	As	Pb	Zn	0	Sb	Bi	Sn	Fe
M1	99,9	0,002	0,004	0,002	0,005	0,004	0,05	0,002	0,001	0,002	0,005

Таблица 2.3 – Виды углеродных форм									
Наименование	Марка	ГОСТ (ТУ)	Морфология						
Активированный	БАУ	ГОСТ 6217-74	Пористая						
уголь			1						

## Продолжение таблицы 2.3

Активированный уголь	АГ-2	ГОСТ Р 56358-2015	Угловатая	
Коллоидный графит	C-1	ТУ 113-08-48-63-90	Пластинчатая	
Технический углерод	П-701	ГОСТ 7885-86	Округлая	
Технический углерод	T- 900	ГОСТ 7885-86	Округлая	
Многослойные углеродные нанотрубки	«Таунит»	ТУ 2166-001- 02069289-2007	Цилиндрическая	

Таблица 2.4 – Характеристика активированного угля БАУ (ГОСТ 6217-74)

Марка		Размер			
	С	Зола	Летучие	Влажность	частиц, мм
			примеси		
БАУ	Осн.	6	-	10	1,0-3,6





a)

а) Увеличение х40; б) Увеличение х5,000

Рисунок 2.1 – Морфология и размеры частиц активированного угля БАУ:

Manka	Содер	эжание элемен	Размер частиц, мм	
Mapka	C O + N H			
АГ-2	78 - 90	4 - 19	4 - 6	1,5-2,8

Таблица 2.5 – Характеристика активированного угля АГ-2 (ГОСТ Р 56358-2015)





a)

а) Увеличение х30; б) Увеличение х5,000

Рисунок 2.2 – Морфология и размеры частиц активированного угля АГ-2

Таблица 2.6 – Характеристика графита С-1 (ТУ 113-08-48-63-90)

Марка		Содержа	ание элемент	Размер частиц, мкм	
	С	Зола Летучие Е		Влажность	
			примеси		
C-1	99	1	-	0,5	≤ 4,0





а) Увеличение х250; б) Увеличение х10,000
 Рисунок 2.3 – Морфология и размеры частиц графита С-1

Марка	Содерж	ание элемен	нтов, %	Размер частиц, мкм
	С	Si, Fe	S	
П-701	осн.	0,7	1,1	0,15

Таблица 2.7 – Характеристика технического углерода П-701 (ГОСТ 7885-86)



Рисунок 2.4 – Морфология и размеры частиц технического углерода П-701

Таблица 2.8 – Характеристика технического углерода Т-900 (ГОСТ 7885-86)

Марка		Содержа	Размер частиц, нм		
	С	Н			
T-900	89-99	0,3-0,5	0,1 – 10	0, 1 - 1, 1	250-350





a)

б)

а) Увеличение х100; б) Увеличение х20,000

Рисунок 2.5 – Морфология и размеры частиц технического углерода Т-900

	Содерж	ание элементов, %	Размер частиц, нм/мкм
Марка	С	Общий объем	
F		примесей	
Многослойные	99	$\leq 1$	Внешний диаметр 20-50
углеродные			нм, внутренний диаметр
нанотрубки			10-20 нм, длина $\geq$ 2 мкм

Таблица 2.9 – Характеристики УНТ «Таунит» (ТУ 2166-001-02069289-2007)







Таблица 2.10 – Характеристики	порошка титана	a (TY1715-449-05785388)
-------------------------------	----------------	-------------------------

Марка			Размер				
	Ti	N	Cl	частиц,			
				МКМ			
ТΠП-7	97,95	0,5	1,1			0,45	≤240



а) – морфология частиц; б) – гранулометрический состав

Рисунок 2.7 – Характеристики порошка титана ТПП-7
Таблица 2.11 – Состав галоидной соли Na <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> , % (CAS <sup>*</sup> 17116-13-1

Чистота	Хлориды	Сульфаты	Тяжелые	Флуосиликат	Железо	Влажность
			металлы			
≥98	≤0,05	≤0,05	≤0,03	-	≤0,03	-

\*CAS – (Chemical Abstracts Service) уникальный численный идентификатор Химической реферативной службы, подразделение Американского химического общества



а) – морфология частиц; б) – гранулометрический состав
 Рисунок 2.8 - Характеристики гексафтортитаната натрия

# 2.2. Методика подготовки порошковой шихты и расплава для проведения процесса СВС и получения образцов алюмоматричных КМ

Технологическая схема подготовки порошковой шихты и расплава для проведения процесса CBC и получения образцов алюмоматричных KM приведена рисунке 2.9.



Рисунок 2.9 – Общая схема приготовления алюмоматричных КМ с применением метода СВС в расплаве

Порошковые формы углерода И галоидная соль подвергались предварительной сушке при температуре 100-110°С в течение 2-3 часов в вакуумно-сушильном шкафу RT-200 «Хоризонт». Взвешивание исходных компонентов производилось на весах ВК-300 4 класса точности по ГОСТ 24104-88. Шихтовую смесь из порошков титана и углерода, составленную в стехиометрическом соотношении 4:1, подвергали смешиванию и механической активации в шаровой мельнице барабанного типа с частотой оборота вала 150 об/мин объемом 1 л при соотношении масс шаров и СВС-шихты 3:1 в течение 1 часа. По окончании смешивания в полученную порошковую смесь добавлялась соль Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> в количестве 2% от общей массы шихты с целью облегчения инициирования СВС-реакции.

Для исследования реакционной активности различных углеродных форм при горении, полученные смеси Тi+C массой 7 граммов подвергали прессованию

58

при давлении 15 кг/см<sup>2</sup> для получения компактных формовок. Горение формовок на воздухе инициировали при помощи вольфрамовой спирали накаливания, а сжигание в среде аргона проводили в лабораторном реакторе CBC (рисунок 2.10) с давлением 1 МПа с применением также вольфрамовой спирали.



1- ручка, 2 – электроконтакты, 3 – опорная гайка, 4 – корпус реактора, 5 – крышка, 6 – прокладка, 7 – электроизолятор, 8 – шайба, 9, 10 – защитная пластина, 11 - держатель спирали, 12 – предметный столик, 13- отверстие для подвода и сброса газа, 14 – втулка, 15 – стойка

Рисунок 2.10 – Схема лабораторного СВС-реактора с рабочим объемом 4,5 литра

Для получения литых композиционных образцов использовали тигельную плавильную высокотемпературную печь марки ПП 20/12. Температура фиксировалась термопарой ХА. Масса одной плавки составляла 200 г.

Первоначально шихтовую смесь массой 20 г. делили на три отдельные навески, каждую из которых в насыпном виде заворачивали в капсулу из алюминиевой фольги толщиной 50-100 мкм. Печь нагревали до температур 400-500°С, погружали в нее графито-шамотный тигель типа ТГ-1 с первичным алюминием, после чего температуру поднимали до 900°С. Для получения расплава Al-Cu, тигель с алюминием нагревали до 800-850°C, вводили медную проволоку, далее расплав перемешивался и температура печи поднималась до 900°С. В разогретый и выдержанный в течение 30 минут расплав последовательно вводилось по одной капсуле с навеской шихты. Каждая навеска выдерживалась под зеркалом расплава до начала активной СВС-реакции, сопровождающаяся выделением искр. Во время реакции расплав тщательно перемешивали. После этого вводилась следующая навеска. Время ввода всех навесок составляло в большинстве случаев 2-4 мин. После окончания СВС-реакции от последней навески расплав выдерживали 5 мин, перемешивали, снимали шлак и заливали в стальной кокиль для получения цилиндрических образцов КМ диаметром 22 мм и длиной 170 мм. На каждый экспериментальный состав КМ изготавливалось по 3 образца.

#### 2.3. Методы отбора проб и анализа образцов

После остывания часть образцов надпиливали сбоку примерно до середины сечения и разрушали поперечным ударом для определения фрактограммы излома. Хрупкий излом и гомогенная однородная структура свидетельствовали о завершенном процессе СВС и о полноценном формировании структуры композиционного материала, тогда как вязкий излом и неоднородная «грязная» структура, с включениями непрореагировавшей шихты, свидетельствовала о том, что СВС-реакция не прошла в полной мере и целевая структура не сформирована.

Изготовление шлифов для макро- и микроскопического анализа проводили на шлифовально-полировальной машине ПОЛИЛАБ П12MA с приставкой для работы в автоматическом режиме. Применяли алмазные суспензии Aka-mono дисперсностью 6 мкм, 3 мкм и 1 мкм. Для выявления микроструктуры проводили травление образцов раствором 50% HF+50% HNO<sub>3</sub> в течение 10 ÷ 15 секунд.

Исходные порошковые смеси для проведения СВС, полученные после проведения CBC продукты реакции, образцы КМ подвергали литые металлографическому анализу на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A. Элементный химический состав исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на этом же микроскопе с применением приставки энергодисперсионных спектров Jeol JED-2200. За концентрацию компонентов брали среднее значение из 4 ÷ 5 локальных измерений на разных участках. Исследование фазового состава происходило с применением рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров проводили посредством автоматизированного дифрактометра марки ARL X'trA (Thermo Scientific) при непрерывном сканировании в интервале углов 20 от 20 до 80 град со скоростью 2 град/мин Си-излучения. Количественное содержание фаз определялось методом корундовых чисел (RIR).

#### 2.4. Методика определения физических свойств образцов

Определение плотности образца проводилась путем гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74 с применением формулы:

$$\rho_{\text{TB.T}} = \frac{m}{V} = \frac{P}{P_1 - P_2} \rho_o, \qquad (2.1)$$

где P – масса начального образца, г;  $P_I$  – масса образца с проволокой, г;  $P_2$  – масса образца с проволокой в воде, г;  $\rho_o$  – плотность дистиллированной воды при температуре опыта.

Масса образцов измерялась с точностью до  $10^{-3}$  г. Значение  $\rho_o$  подбиралось по таблице значений плотности дистиллированной воды и соответствующих температур помещения, и принималось равным 0,99733 г/см<sup>3</sup>, что соответствует температуре 24°С.

Теоретическая, максимально возможная плотность беспористого литейного композита, рассчитывалась по формуле:

$$\rho_{\rm T} = \rho_1 \, \rho_2 \, / \, (n \, \rho_1 + (1 - n) \, \rho_2),$$
 (2.2)

где ρ<sub>т</sub> – плотность теоретическая, кг/м<sup>3</sup>; ρ<sub>1</sub> – плотность кристаллического алюминия, кг/м<sup>3</sup>; ρ<sub>2</sub> - плотность второй фазы (карбида титана), кг/м<sup>3</sup>; n – массовая доля карбида титана в композите.

Расчет действительной пористости производился по измеренной плотности, которые связаны следующей формулой:

$$\rho_{3} = \rho_{T} (1 - \Pi),$$
(2.3)

где ρ<sub>3</sub> – экспериментально измеренная плотность, кг/м<sup>3</sup>; Π – пористость, %. Отсюда получали формулу для определения фактической пористости:

$$\Pi = 1 - (\rho_{\scriptscriptstyle 9} / \rho_{\scriptscriptstyle T}), \qquad (2.4)$$

или в объемных процентах:

$$\Pi = (1 - (\rho_{\rm p} / \rho_{\rm T})) \ 100\%. \tag{2.5}$$

В ходе расчетов за плотность алюминия принимали значение 2700 кг/м<sup>3</sup>; плотность фазы карбида титана – 4920 кг/м<sup>3</sup>; n = 0,1.

Для анализа электропроводности использовали вихретоковый структуроскоп ВЭ-26НП производства МНПО «СПЕКТР» (г. Москва), предназначенный для изделий из немагнитных сплавов на основе алюминия или меди.

#### 2.5 Методика определения литейных свойств

Для оценки литейных свойств использовали малую комплексную пробу Нехендзи-Купцова.

Перед работой форму прокрашивали огнеупорной краской и подогревали до 200-250 °C, после чего ее собирали. Для создания стабильного гидростатического напора над полостью формы на дно литейной чаши помещалась алюминиевая фольга и диафрагма с отверстием диаметром 6 мм для имитации сечения литникового канала. Расплав подогревался до температуры 640-710°C и заливали в форму. После затвердевания и охлаждения залитого сплава разбирали форму и извлекали из нее отливку.

Жидкотекучесть определяли, сравнивая длину U-образного прутка с шаблоном. Для определения линейной усадки с помощью штангенциркуля измеряли длину вертикального прута и рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon_{\text{{\tiny ЛИН}}} = \frac{L_{\phi} - L_{\text{{\tiny OMЛ}}}}{L_{\text{{\tiny OMЛ}}}} \cdot 100\%$$
(2.6)

где  $L_{\phi}$  – длины вертикальной полости (3) литейной формы, 152 мм;  $L_{\text{отл}}$  – фактическая длина вертикального прутка при температуре 20 °C (мм);  $\varepsilon_{\text{лин}}$  – линейная усадка (%).

#### 2.6 Методика определения механических свойств

Твердость литых образцов, полученных в ходе синтеза, определялась на твердомере ЗИП ТК-2М по методу Бринелля (ГОСТ 9012-59): установленная нагрузка 100 кгс, диаметр шарика 2,5 мм, время нагружения 20 сек.

Для повышения точности замера диаметра отпечатка, его анализ проводился с использованием микроскопа Motic DM-111, имеющего встроенную видеокамеру. С применением приложенной к микроскопу программы Motic Educator производилась съемка отпечатка. После создания фотографии отпечатка устанавливался режим измерения (Measurement), по диаметру отпечатка проводилась линия, длина которой в мм обозначалась в соответствующем окне.

Полученные данные о диаметре отпечатка подставлялись в формулу расчета твердости по Бринеллю (2.4):

$$HB = \frac{2F}{\pi D \sqrt{D^2 - d^2}},\tag{2.7}$$

где HB – твердость по Бринеллю, F – приложенное усилие кгс, D – диаметр шарика мм, d – диаметр отпечатка мм.

Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Inspekt 200 по ГОСТ 1497-84, на цилиндрических образцах III типа. Испытания на сжатие осуществлялись на испытательной машине Instron 5988 по ГОСТ 25.503-97.

#### 2.7 Статистическая обработка данных

Результаты, полученные в ходе работы, подвергались статистической обработке. В том случае, когда значение исследуемого параметра в большинстве измерений было близко к среднему и с равной вероятностью отклонялось от него в большую или меньшую сторону, распределение является нормальным. Такое распределение описывается следующими параметрами среднего значения М и среднеквадратичного отклонения S. Методику вычисления описанных выше параметров покажем на примере экспериментально полученных значений плотности композиционного материала Al-10%TiC (П-701).

Сначала сводятся полученные экспериментальные данные по значениям плотности в табл. 2.13.

Далее ведется расчет среднеарифметического значения этих данных по формуле

$$M = \frac{\Sigma X}{n} ; \qquad (2.8)$$

M=(2,72+2,73+2,69+2,72+2,77+2,81+2,73+2,75+2,77+2,70+2,68+2,72+2,80+2, 75+2,72)/15

Определяем отклонение от среднего значения X-M, и квадраты рассчитанных отклонений (X-M)<sup>2</sup> (табл. 2.13).

Рассчитаем стандартное отклонение по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma (X - M)^2}{n - 1}}.$$
 (2.9)

Таблица 2.13 – Статистическая обработка данных эксперимента (на примере экспериментальных значений плотности КМ Al-10% TiC (П-701))

№ п/п	Значение X, г/см <sup>3</sup>	X-М, г/см <sup>3</sup>	$(X-M)^2$ , г/см <sup>3</sup>
1	2,72	-0,02	0,0004
2	2,73	-0,01	0,0001
3	2,69	-0,05	0,0025
4	2,72	-0,02	0,0004
5	2,77	0,03	0,0009

6	2,81	0,07	0,0049
7	2,73	-0,01	0,0001
8	2,75	0,01	0,0001
9	2,77	0,03	0,0009
10	2,70	-0,04	0,0016
11	2,68	-0,06	0,0036
12	2,72	-0,02	0,0004
13	2,80	0,06	0,0036
14	2,75	0,01	0,0001
15	2,72	-0,02	0,0004

Продолжение таблицы 2.13

$$S = \sqrt{\frac{0.02}{14}} = 0.038 \, \text{г/cm}^3 \tag{2.10}$$

Таким образом, плотность композиционного материала Al-10%TiC (П-701) имеет значение 2,74±0,038 г/см<sup>3</sup>. Далее в работе обработка результатов экспериментальных данных проводилась с применением методов статистического анализа программы Microsoft Excel 2007.

#### 2.8 Выводы по разделу

1. Приведены основные характеристики компонентов, в том числе различных форм углерода, используемых для синтеза карбида титана в составе расплава алюминия и сплава алюминий-медь.

2. Выбраны методики и оборудование для приготовления смесей порошков (шихт) титана и углерода, исследования инициирования и протекания в них CBCреакции на открытом воздухе и в атмосфере аргона в реакторе CBC.

3. Выбраны методика и оборудование для изготовления литых композиционных материалов на основах алюминий и алюминий-медь,

упрочненных дисперсной фазой карбида титана, полученной проведением процесса СВС в расплаве основы (матрицы).

4. На основании общепринятых методик выбраны методы исследования макро- и микроструктуры полученных образцов КМ, их физических, литейных и механических характеристик.

# З ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВС-РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для проведения термодинамического анализа возможных реакций при химическом взаимодействии компонентов шихты  $Ti+C+2\%Na_2TiF_6$  в расплаве Al в качестве исходных компонентов были рассмотрены: алюминий, элементный титан, гексафтортитанат натрия в качестве активирующей добавки для облегчения воспламенения и одновременно в качестве дополнительного источника титана, а также различные углеродные формы, для которых известны энтропии и энтальпии образования в стандартных условиях: графит, алмаз, технический углерод (сажа), фуллерен  $C_{60}$ , фуллерен  $C_{70}$ , многослойные углеродные нанотрубки (УНТ).

При расчете термодинамического равновесия многоэлементной гетерофазной системы была применена компьютерная программа «THERMO», разработанная Институте В структурной макрокинетики проблем И материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (г. Черноголовка) [144, 145]. Эта программа математического путем решения задачи минимизации термодинамического потенциала системы позволяет рассчитывать адиабатическую температуру реакции горения и возможный состав продуктов реакции.

Основным условием для определения  $T_{a\partial}$  является равенство энтальпий исходных реагентов ( $\Delta H^0_R$ ) при начальной температуре  $T_o$  и конечных продуктов ( $\Delta H^0_P$ ) при температуре  $T_{a\partial}$  [144, 145]:

$$\sum \Delta H_R^0(T_0) = \sum \Delta H_P^0(T_{a\partial})$$
(3.1)

В простейшем случае образования одного продукта из элементов (например, TiC при взаимодействии Ti и C в стехиометрической смеси: Ti+C=TiC), когда:

$$\sum \Delta H_R^0(T_0) = 0, \ \Delta H_P^0(T_{ad}) = \Delta H_P^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT, \qquad (3.2)$$

выражение для определения  $T_{ad}$  имеет вид:

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT = \left(-\Delta H_P^0\left(T_0\right) - \sum_{i=0}^n \Delta H_{\phi i}\right) - \mu_{\phi} \Delta H_{\phi}$$
(3.3)

где с(T) – зависимость теплоемкости продуктов от температуры;  $\Delta H_P^0$  (T<sub>0</sub>) – теплота образования продукта при T<sub>0</sub>;  $i = 1, 2, 3 \dots n$  – число фазовых переходов в интервале T<sub>0</sub> < T < T<sub>ad</sub>;  $\Delta H_{\phi i}$  – теплота фазовых переходов в продукте при температурах фазовых переходов T<sub> $\phi,i</sub>$  < T<sub>ad</sub>;  $\Delta H_{\phi}$  и  $\mu_{\phi}$ - соответственно, теплота фазового перехода и доля более высокотемпературной фазы (обычно жидкой или газовой) в продукте горения при T<sub> $\phi$ </sub> = T<sub>ad</sub>. Если T<sub> $\phi$ </sub> > T<sub>ad</sub>, то  $\mu_{\phi}$  = 0; если T<sub> $\phi$ </sub> = T<sub>ad</sub>, то 0 <  $\mu_{\phi}$  < 1.</sub>

Важными для расчета термодинамических показателей также являются температура плавления вещества и энтальпия образования. Для алюминия, титана, углерода (графита) и их соединений эти исходные данные изначально заложены в базе данных программы «THERMO». Однако соединения Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> в этой базе данных нет, поэтому для проведения нужных расчетов дополнительно было внесено в базу «THERMO» для соединения Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> приближенное значение энтальпии его образования 23,9 кДж/моль [35].

Помимо этого, были добавлены термодинамические характеристики рассматриваемых углеродных форм, приведенные в источниках [35, 146-148] (таблица 3.1). Хотя в литературном обзоре было показано, что активированный уголь является пригодным для синтеза карбида титана [40, 149], его состав и структура отличаются значительной вариативностью в зависимости от источника сырья, способа получения и т.д.; в связи с этим его термодинамические показатели не определены и в расчетах эта форма углерода не рассматривалась.

Таблица 3.1 – Энтропия и энтальпия образования аллотропных модификаций углерода при 298 К и стандартном давлении

Форма углерода	$\Delta S^{0}$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H^0$ , кДж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
Графит	0	0
Алмаз	-3,372	1,828
Технический углерод	0,2	12
Фуллерен С <sub>60</sub>	1,6	39,25

Продолжение таблицы 3.1

Фуллерен С <sub>70</sub>	0,959	36,50
УНТ	1,15	6,93

# 3.1 Термодинамический анализ синтеза композиционного материала Al-10%TiC с применением различных форм углерода

Расчеты производились, исходя из условий синтеза КМ состава Al-10% TiC с добавлением сверх стехиометрии 2% соли Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> от массы шихты.

Ориентируясь на обычное получение в экспериментах образцов композита Al-10% TiC массой 200 г, первоначально был определен состав в молях исходных компонентов при введении порошковой шихты Ti+C (20 г) с активирующей добавкой 2%Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (0.4 г) от массы порошковой шихты в соответствующее количество расплава алюминия (180 г):

6.67Al+0.333(Ti+C)+0.0019Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>.

Далее использованием компьютерной программы **«THERMO»** С проводились термодинамические расчеты зависимости адиабатической температуры T<sub>ad</sub> и равновесного химического состава продуктов химического взаимодействия исходных компонентов от начальной температуры Т<sub>0</sub> этих исходных компонентов (температуры расплава). При расчетах в программу «THERMO» закладывались следующие возможные промежуточные и конечные продукты при протекании CBC-реакций: Al (т), Al<sub>3</sub>Ti (т), TiC (т), Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (т), Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (T), Al ( $\mathfrak{K}$ ), AlF<sub>3</sub>( $\Gamma$ ), Al<sub>3</sub>Na<sub>5</sub>F<sub>14</sub>( $\Gamma$ ), AlNaF<sub>4</sub>( $\Gamma$ ), AlF ( $\Gamma$ ), Na ( $\Gamma$ ), NaF ( $\Gamma$ ), AlF<sub>2</sub>( $\Gamma$ ).

Результаты термодинамического расчета зависимости адиабатической температуры от вида углеродной формы и начальной температуры смеси исходных реагентов 6.67Al+0.333(Ti+C)+0.0019Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> представлены на рис. 3.1.



Рисунок 3.1 – Зависимость адиабатической температуры реакции химического взаимодействия от начальной температуры реагентов в системе Al-Ti-C

Как видно из рис. 3.1, для всех углеродных форм\_наблюдается непрерывное увеличение адиабатической температуры реакции при увеличении начальной температуры реагентов за исключением интервала начальных температур 700 - 900 К, при котором адиабатическая температура системы некоторое время удерживается на уровне 950-980 К. Это плато линии адиабатической температуры совпадает с температурой плавления алюминия (945 К) и отражает поглощение при постоянной температуре плавления тепла, выделяемого при протекании реакции. Значения адиабатических температур реакции для таких углеродных форм как графит,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и УНТ практически совпадают и отображаются одной сплошной линией. Аналогично, пунктирная линия отображает совпадающие значения адиабатической температуры для технического углерода (сажи) с алмазом. Видно, что адиабатическая температура при одних и тех же значениях начальной температуры для первой группы углеродных форм может быть до 100 К выше, чем для второй группы, что свидетельствует о большей химический активности графита, фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и УНТ по сравнению с техническия

углеродом (сажей) с алмазом. Из рис. 3.1 видно также, что адиабатическая температура реакции намного ниже адиабатической температуры 3290 К реакции образования карбида титана в двухкомпонентной реакционной смеси элементов Ti+C=TiC при начальной температуре реагентов 300 К [145]. Это объясняется большими затратами тепла, выделяющегося при образовании карбида титана из шихты Ti+C массой 20 г, на нагрев третьего инертного компонента - 180 г алюминия. Если без алюминия разогрев в двухкомпонентной реакционной смеси составляет порядка 3000 К от начальной температуры, то в трехкомпонентной смеси с алюминием масса реакционной шихты Ti+C 20 г в 10 раз меньше общей массы 200 г, поэтому и разогрев примерно в 10 раз меньше и составляет порядка 300 К от начальной температуры трехкомпонентной смеси Ti-C-Al. Вместе с тем, тенденция к повышению адиабатической температуры для всех углеродных форм очевидна и при традиционных для проведения СВС начальных температурах расплава 1098-1298 К составляет 1389-1594 К, в результате чего можно ожидать повышение смачиваемости частиц карбида титана равномерное И ИХ распределение по объему композиционного материала.

Далее рассчитывалось количество молей образующихся продуктов реакции для различных углеродных форм. На рисунках 3.2-3.13 приведены графики, отражающие результаты расчетов количества образующихся конденсированных и газообразных фаз в конечных продуктах химического взаимодействия исходных компонентов в смеси 6.67Al+0.333(Ti+C)+0.0019Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> при использовании различных форм углерода в зависимости от начальной температуры смеси (температуры расплава) T<sub>0</sub>.



Рисунок 3.2 – Состав конденсированных фаз в конечных продуктах при

использовании углеродной формы графита



Рисунок 3.3 - Состав газообразных фаз в конечных продуктах при использовании углеродной формы графита


Рисунок 3.4 - Состав конденсированных фаз в конечных продуктах при

использовании углеродной формы алмаза



Рисунок 3.5 - Состав газообразных фаз в конечных продуктах при использовании

углеродной формы алмаза



Рисунок 3.6 - Состав конденсированных фаз в конечных продуктах при использовании углеродной формы технического углерода (сажи)



Рисунок 3.7 - Состав газообразных фаз в конечных продуктах при использовании углеродной формы технического углерода (сажи))



Рисунок 3.8 - Состав конденсированных фаз в конечных продуктах при

использовании углеродной формы фуллерена С<sub>60</sub>



Рисунок 3.9 - Состав газообразных фаз в конечных продуктах при использовании углеродной формы фуллерена C<sub>60</sub>



Рисунок 3.10 - Состав конденсированных фаз в конечных продуктах при

использовании углеродной формы фуллерена С70



Рисунок 3.11 - Состав газообразных фаз в конечных продуктах при использовании углеродной формы фуллерена С<sub>70</sub>



Рисунок 3.12 - Состав конденсированных фаз в конечных продуктах при

использовании углеродной формы УНТ



Рисунок 3.13 - Состав газообразных фаз в конечных продуктах при использовании углеродной формы УНТ

Далее, с целью сравнения и на основании полученных результатов для систем с различными формами углерода (рис. 3.2-3.13), для каждой из

конденсированных фаз были построены отдельные графики зависимости их содержания в конечном продукте от начальной температуры (рис. 3.14-3.16).



Рисунок 3.14 – Изменение количества фазы ТіС в конечном продукте



Рисунок 3.15 – Изменение количества фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> в конечном продукте



Рисунок 3.16 – Изменение количества фазы Al<sub>3</sub>Ti в конечном продукте

Как видно из этих рисунков, к основным продуктам реакции с содержанием в десятые доли моля следует отнести целевую фазу TiC. а также побочные фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и Al<sub>3</sub>Ti. Эти побочные фазы являются нежелательными в составе Al-TiC, отрицательно свойствах композитов так как сказываются на алюмоматричных композитов. В частности, наличие керамической фазы карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> отрицательно влияет на адгезионную связь наполнителя и матрицы [48]. Интерметаллическая фаза Al<sub>3</sub>Ti представляет собой иглообразные или пластинчатые хрупкие выделения в алюминиевой матрице и также оказывает отрицательное воздействие на прочностные свойства композиционного материала [67].

Из рис. 3.14-3.16 следует, что при начальных температурах реагентов ниже 850К целевая фаза TiC не синтезируется ни при каких формах углерода, а образуются только нежелательные побочные фазы  $Al_4C_3$  и  $Al_3Ti$ . Синтез карбидной фазы при использовании таких активных форм как графит,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и УНТ начинается при начальных температурах около 850К, а полное превращение Ti+C=TiC, то есть полная карбидизация титана достигается при 1000 К. При этом нежелательные фазы  $Al_4C_3$  и  $Al_3Ti$  в конечном составе продуктов отсутствуют. В случае же применения технического углерода и алмаза полная карбидизация титана происходит только при начальной температуре системы 1200 К и выше. При этом в случае алмазной формы нежелательные фазы  $Al_4C_3$  и  $Al_3Ti$  сохраняются при более высоких начальных температурах до 1500К. Таким образом, и по составу продуктов реакции такие формы углерода как графит,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , УНТ демонстрируют более высокую химическую активность и позволяют синтезировать карбид титана в полном объеме без примесей побочных фаз  $Al_4C_3$  и  $Al_3Ti$  при начальных температурах компонентов 1000 K, которая на 200 K меньше, чем в случае применения технического углерода и алмаза. Такой результат показывает перспективу изготовления литых композитов Al-TiC с применением процесса CBC при температурах расплава алюминия на 200 K меньше, чем в случае использования технического углерода, что весьма привлекательно.

Состав примесных газообразных и твердого (Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>) продуктов реакции с содержанием в тысячные доли моля для рассматриваемой смеси реагентов  $6.67Al+0.333(Ti+C)+0.0019Na_2TiF_6$  практически идентичен для различных углеродных форм и представлен на рис. 3.17 для технического углерода.



Рисунок 3.17 – Изменение количества газообразных продуктов и твердого продукта Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> при использовании технического углерода

Их наличие в составе продуктов вызвано добавкой в шихту Ti+C малого количества соли Na<sub>2</sub>TiF<sub>6.</sub> взаимодействие которой с алюминием приводит к небольших примесей легкогазифицирующихся образованию соединений алюминия, натрия и фтора (Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>, AlNaF<sub>4</sub>, AlF<sub>3</sub>, AlF<sub>2</sub>, AlF, NaF, Na). Как показано в работе [35], исходная соль Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> последовательно переходит в хиолит Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> и затем в смесь соединений AlF<sub>3</sub> и NaF. Как известно из производства отливок из алюминиевых сплавов, такие легкогазифицирующиеся соединения способны оказывать рафинирующее воздействие на расплав при образовании АМКМ, то есть образование примесей таких соединений играет положительную роль при применении метода СВС для получения композитов Al-TiC [48, 151]. Поверхность твердых частиц шихтовых компонентов в значительной степени является окисленной, при погружении в расплав этот факт негативно сказывается на смачиваемости и затрудняет прохождение СВСреакции. Одним из наиболее эффективных приемов очистки их поверхности является ввод в расплав флюсов - солей щелочных металлов, продукты разложения которых способны вступать в реакции с оксидами с образованием соединений. легко удаляемых Получающиеся продукты могут быть газообразными, жидкими и твердыми, причем наиболее благоприятен случай образования летучих соединений. Более подробно возможные реакции и продукты взаимодействия этих примесных соединений в расплаве алюминия при осуществлении процесса СВС проанализированы в работе [78].

### 3.2 Термодинамический анализ синтеза композиционного материала Al-5%Cu-10%TiC с применением различных форм углерода

В данной системе Al-Cu-Ti-C общая масса плавки также составляла 200 г, масса шихты – 20 г, но так как дополнительно вводилось 5% меди от массы плавки (10 г), то масса матричного алюминия составила 170 г в отличие от 180 г для системы Al-Ti-C. При пересчете на моль получились следующие значения,

которые затем вводились в программу «THERMO»: 6.3Al+0.157Cu+0.333(Ti+C)+0.0019Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>.

К возможным промежуточным и конечным продуктам химического взаимодействия этой смеси компонентов добавляется алюминид меди CuAl<sub>2</sub> (т).

На рисунке 3.18 представлена зависимость адиабатической температуры реакции T<sub>ad</sub> от начальной температуры T<sub>0</sub> системы с медью Al-Cu-Ti-C.



Рисунок 3.18 – Изменение адиабатической температуры в системе Al-Cu-Ti-C

Результаты этих термодинамических расчетов близки к результатам расчета адиабатической температуры системы Al-Ti-C (рис. 3.1) для случая синтеза алюмоматричного композита Al-10% TiC. Здесь так же наблюдается планомерная тенденция к повышению температуры, с небольшим замедлением в диапазоне 950-980 К, что связано с плавлением матричного алюминия. При реализуемых в процессах синтеза начальных температурах 1098-1298 К, адиабатические температуры составляют 1344-1649 К, что вполне достаточно для обеспечения смачиваемости частиц карбида титана и при синтезе КМ

На рисунках 3.19 – 3.30 приведены первоначальные графики, отражающие результаты расчетов количества образующихся конденсированных и газообразных фаз в конечных продуктах химического взаимодействия исходных

компонентов в смеси 6.3Al+0.157Cu+0.333(Ti+C)+0.0019Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> при использовании различных форм углерода и добавкой меди в зависимости от начальной температуры смеси (температуры расплава) T<sub>0</sub>.



Рисунок 3.19 - Изменение количества конденсированных фаз системы Al-Cu-Ti-C (графит)



Рисунок 3.20 - Изменение количества газообразных фаз системы Al-Cu-Ti-C (графит)



Рисунок 3.21 - Изменение количества конденсированных фаз системы Al-Cu-Ti-C

(алмаз)



Рисунок 3.22 - Изменение количества газообразных фаз системы Al-Cu-Ti-C

(алмаз)



Рисунок 3.23 - Изменение количества конденсированных фаз системы Al-Cu-Ti-C

(технический углерод (сажа))



Рисунок 3.24 - Изменение количества газообразных фаз системы Al-Cu-Ti-C (технический углерод (сажа))



Рисунок 3.25 - Изменение количества конденсированных фаз системы Al-Cu-Ti-C



Рисунок 3.26 - Изменение количества газообразных фаз системы Al-Cu-Ti-C (C<sub>60</sub>)

 $(C_{60})$ 



Рисунок 3.27 - Изменение количества конденсированных фаз системы Al-Cu-Ti-C

 $(C_{70})$ 



Рисунок 3.28 - Изменение количества газообразных фаз системы Al-Cu-Ti-C (C<sub>70</sub>)



Рисунок 3.29 - Изменение количества конденсированных фаз системы Al-Cu-Ti-C

(YHT)



Рисунок 3.30 - Изменение количества газообразных фаз системы Al-Cu-Ti-C

#### (УHT)

На основании полученных результатов для систем с различными формами углерода (рис. 3.19-3.30), для каждой из конденсированных фаз, к которым добавилась фаза CuAl<sub>2</sub>, были построены отдельные графики зависимости их содержания в конечном продукте от начальной температуры (рис. 3.31-3.34).



Рисунок 3.31 – Изменение количества фазы TiC в системе Al-Cu-Ti-C



Рисунок 3.32 – Изменение количества фазы  $Al_4C_3$  в системе Al-Cu-Ti-C



Рисунок 3.33 – Изменение количества фазы Al<sub>3</sub>Ti в системе Al-Cu-Ti-C



Рисунок 3.34 – Изменение количества фазы CuAl<sub>2</sub> в системе Al-Cu-Ti-C

Результаты этих термодинамических расчетов также, как и в случае расчета адиабатической температуры, подобны результатам расчетов образования конденсированных фаз в случае синтеза алюмоматричного композита Al-10%TiC (рис. 3.14-3.16). Синтез карбидной фазы TiC в присутствии всех углеродных форм начинается здесь при несколько меньших начальных температурах 800-900 К. Количественный максимум карбидной фазы достигается при несколько больших значениях начальной температуры 1200 К и составляет для систем с использованием алмаза и технического углерода (сажи) 0,3 моль, для систем с графитом, фуллеренами C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и УНТ – 0,33 моль. Дополнительным фактором

здесь является образование фазы алюминида меди CuAl<sub>2</sub>. Согласно литературным данным [150], медь, введенная в количестве 5 масс.%, первоначально растворяется в алюминиевой матрице, а при охлаждении может частично выделяться в виде фазы CuAl<sub>2</sub>. В данной работе был проведен анализ возможного количества фазы алюминида меди при использовании различных углеродных форм, поскольку ее присутствие способствует повышению дисперсности фазы карбида титана [35] (рисунок 3.34). Результаты показывают, что в наибольшем количестве данная фаза формируется при использовании технического углерода.

#### 3.3. Выводы по разделу

1. На основе данных термодинамических расчетов показана возможность синтеза карбида титана в расплаве алюминия и сплава Al-5%Cu с применением всех исследованных форм углерода: графит, алмаз, технический углерод, фуллерены C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, углеродные нанотрубки, в системах Al-Ti-C и Al-Cu-Ti-C при получении алюмоматричных композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC.

2. По величине адиабатической температуры и по составу продуктов реакции такие формы углерода как графит,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , УНТ демонстрируют более высокую химическую активность и позволяют синтезировать карбид титана в полном объеме без примесей побочных фаз  $Al_4C_3$  и  $Al_3Ti$  при начальных температурах компонентов на 200 К меньше, чем в случае применения технического углерода и алмаза.

3. Нежелательные побочные фазы  $Al_4C_3$ ,  $Al_3Ti$  существуют только при сравнительно невысоких начальных температурах расплава, убывают при повышении этой начальной температуры и начале синтеза карбида титана и отсутствуют при температурах полного синтеза карбида титана. Однако, при использовании углеродной формы алмаза, распад фаз  $Al_4C_3$ ,  $Al_3Ti$  замедляется, и их присутствие фиксируется при более высоких значениях начальной температуры. 4. Термодинамический расчет также показывает, что добавка в состав начальных компонентов соли  $Na_2TiF_6$  в результате взаимодействия с алюминием приводит к образованию легкогазифицирующихся соединений алюминия, натрия и фтора, способных оказывать рафинирующее воздействие на матричный расплав.

5. В системе Al-Cu-Ti-C наибольшее количество фазы CuAl<sub>2</sub>, способствующей повышению дисперсности фазы карбида титана, образуется при использовании технического углерода.

### 4 ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОМЕРНОМЕРНОСТИ СМЕШИВАНИЯ И ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ШИХТЫ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Взаимодействие между компонентами исходной порошковой смеси Ті+С в (шихты) процессе СВС протекает в узкой волне горения И распространяется с высокой скоростью, поэтому неоднородность шихты может привести к неполноценному протеканию синтеза и разному фазовому составу конечного продукта. В связи с этим в рамках данной работы была произведена оценка степени смешиваемости, а также процесса горения в шихтовых смесях, содержащих титан марки ТПП-7 и следующие формы углерода: активированный уголь марок БАУ и АГ-2, коллоидный графит С-1, технический углерод Т-900 и П-701, углеродные нанотрубки марки «Таунит». Несмотря на TO, что использование фуллерена С60 и С70 в расчетах главы 3 позволило получить удовлетворительные показатели в ходе исследования термодинамических параметров реакции СВС, данная форма углерода является сложной в производстве и дорогой, поэтому далее в рамках диссертационного исследования не использовалась.

В ходе экспериментальных исследований порошковые смеси титана и углерода после сушки и совместной механической активации в шаровой мельнице подвергались картированию проб по элементам на микроскопе Jeol JSM-6390A с приставкой энергодисперсионной спектрометрии Jeol JED-2200. Далее после прессования с давлением 1,5 МПа в полученных заготовках инициировалось горение при помощи вольфрамовой спирали на открытом воздухе и в среде аргона при давлении 1 МПа.

# 4.1 Результаты смешивания и инициирования горения шихты с активированным углем

На рисунках 4.1 и 4.2 представлены результаты смешивания и картирования шихтовых смесей, полученных с применением марок активированного угля БАУ и АГ-2 соответственно. Согласно полученным изображениям микроструктуры

(рис. 4.1, а и 4.2, а) очевидно, что наблюдаются отдельные участки титана светлосерого цвета и зоны с темными включениями углерода. Результаты картирования также показали, что в первом случае углерод расположен в основном в центре (рис. 4.1, б), а титан фиксируется в основном по краям структуры (рис. 4.1, в). Во второй смеси наблюдается обратная ситуация: углерод регистрируется большей часть по краям навески (рис. 4.2, б), а титан преимущественно в центре (рис. 4.2, в). Полученные результаты позволяют сделать выводы о низком уровне смешиваемости с титаном обоих марок актированного угля.



а) - микроструктура; б) - картирование по углероду; в) -картирование по титану Рисунок 4.1 - Микроструктура и картирование по элементам смеси ТПП-7 и БАУ

B)

a)



а) - микроструктура; б) - картирование по углероду; в) -картирование по титану Рисунок 4.2 - Микроструктура и картирование по элементам смеси ТПП 7 и АГ-2

Далее было запланировано прессование полученных смесей, однако на практике выяснилось, что составы с обеими марками активированного угля не

обладают прессуемостью, то есть не способны образовывать прессовки заданной формы под действием внешнего давления и удерживать эту форму после снятия нагрузки. Попытки инициировать горение смесей с насыпной плотностью не были успешными, поэтому результаты исследования продуктов синтеза не представлены.

## 4.2 Результаты смешивания и инициирования горения шихты с коллоидным графитом

Результаты картирования шихтовой смеси, содержащей коллоидный графит марки С-1, представлены на рисунке 4.3. Анализ полученных данных показывает относительно равномерное распределение обоих компонентов по объему исследуемой навески (рис. 4.3, б, в), что позволяет сделать вывод об удовлетворительном уровне смешиваемости и предположить высокую вероятность их взаимодействия при последующем синтезе карбида титана.



а) - микроструктура; б) - картирование по углероду; в) – картирование по титану Рисунок 4.3 – Микроструктура и картирование по элементам смеси ТПП-7 и С-1

Далее, на основе шихтовой смеси с графитом, были получены прессованные заготовки с достаточным запасом прочности. Для инициирования горения на воздухе смеси с порошком графита теплового импульса от спирали накаливания оказалось недостаточно и поэтому в месте контакта с заготовкой дополнительно помещалась зажигательная экзотермическая термитная смесь из порошков Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

и Mg. После инициирования CBC-реакция протекала полно и равномерно по всему объему, процесс сопровождался ярким белым свечением, а на поверхности сожженного образца отмечено большое количество трещин, что является следствием выхода газообразных продуктов, образующихся в ходе CBC. На рисунках 4.4 и 4.5 представлены микроструктура и данные РФА продукта. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о полностью прошедшем синтезе с образованием целевой фазы карбида титана.



a)



б)



20KV X5.000 j 5um



а) – Увеличение x250; б) – Увеличение x500; в) – Увеличение x2,500; г) Увеличение x5,000

Рисунок 4.4 – Микроструктура карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и С-1 при горении на воздухе



Рисунок 4.5 – РФА карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и С-1 при горении на воздухе

Инициирование горения смеси с графитом в среде аргона также вызвало трудности и было достигнуто лишь с применением зажигательной термитной смеси в месте контакта спирали накаливания и прессованной заготовки. На рисунках 4.6, 4.7 приведены результаты микроструктурного анализа и РФА.









a) – Увеличение x250; б) – Увеличение x500; в) – Увеличение x2,500; г) Увеличение x5,000

Рисунок 4.6 – Микроструктура карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и С-1 при горении в среде аргона



Рисунок 4.7 – РФА карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и С-1 при горении в среде аргона

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что синтез прошел полноценно, с образованием фазы карбида титана по всему объему. Некоторая «зубчатость» на дифрактограмме может свидетельствовать об образовании смеси двух типов карбида титана с отличающейся стехиометрией. Из рисунков 4.4 и 4.6 видно, что в случае использования графита при горении на воздухе образуется неоднородный пористый каркас из крупных сплавленных беспористых агрегатов со средним размером 50 мкм и пористых агломератов из значительно более мелких частиц на поверхности пор каркаса, а при горении в аргоне формируется более однородный пористый каркас из частиц с размером от 2 до 5 мкм.

# 4.3 Результаты смешивания и инициирования горения шихты с техническим углеродом

На следующем этапе работы проводился анализ смесей титана с техническим углеродом (сажей) марок Т-900 и П-701. Результаты картирования приведены на рисунках 4.8 и 4.9 соответственно.



a) - микроструктура; б) - картирование по углероду; в) - картирование по титану Рисунок 4.8- Микроструктура и картирование по элементам смеси ТПП-7 и Т-900





В обоих случаях отмечается относительно равномерное распределение углерода по объему смесей; участки титана наблюдаются в виде небольших агломератов, что связано со значительным размером его исходных частиц. В целом, уровень смешиваемости можно считать удовлетворительным.

Шихтовые смеси с двумя марками технического углерода были успешно подвергнуты прессованию. Для инициирования горения и на воздухе, и в среде аргона была использована зажигательная термитная смесь из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mg. Процесс СВС происходил активно, с ярким белым свечением, по окончании которого были получены пористые спеки. Результаты микроструктурного анализа и РФА для марок Т-900 и П-701 представлены на рисунках 4.10 – 4.17. На основании полученных данных очевидно, что обе марки технического углерода являются

реакционноспособными, а их использование позволяет провести успешный синтез с образованием фазы карбида титана.



a) – Увеличение x250; б) – Увеличение x1,000; в) – Увеличение x2,500; г) Увеличение x5,000

Рисунок 4.10 – Микроструктура карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и Т-900 при горении на воздухе



Рисунок 4.11 – РФА карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и Т-900 при горении на воздухе



a) – Увеличение x500; б) – Увеличение x1,000; в) – Увеличение x2,500; г) Увеличение x5,000





Рисунок 4.13-РФА продукта СВС ТПП-7+Т-900 в аргоне











а) – Увеличение х250; б) – Увеличение х1,000; в) – Увеличение х2,500; г) Увеличение х5,000

Рисунок 4.14 – Микроструктура карбида титана,

полученного из смеси порошков ТПП-7 и П-701 при горении на воздухе



Рисунок 4.15 – РФА карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и П-

701 при горении на воздухе









б)

B)

a) – Увеличение x250; б) – Увеличение x1,000; в) – Увеличение x2,500; г) Увеличение x5,000

Рисунок 4.16 – Микроструктура карбида титана,

полученного из смеси порошков ТПП-7 и П-701 при горении в среде аргона



Рисунок 4.17 – РФА карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и П-701 при горении в среде аргона

По изображениям микроструктуры на рисунках 4.10, 4.12, 4.14 и 4.16 в целом можно сказать, что при использовании технического углерода при горении на воздухе и в аргоне образуется неоднородный пористый каркас из крупных сплавленных беспористых агрегатов со средним размером 50 мкм и пористых агломератов из частиц с размером до 5 мкм.

### 4.4 Результаты смешивания и инициирования горения шихты с углеродными нанотрубками

Результаты смешивания с углеродными нанотрубками марки «Таунит» представлены на рисунке 4.18. Оценка микроструктуры и результатов картирования позволяет сделать выводы об удовлетворительном уровне смешиваемости.



а) - микроструктура; б - картирование по углероду; в - картирование по титану Рисунок 4.18 - Микроструктура и картирование по элементам смеси ТПП-7 и УНТ

После проведенного прессования в данной работе впервые был экспериментально исследован процесс CBC карбида титана при горении чистой двойной смеси титана с такой формой как углеродные нанотрубки, без добавления инертных разбавителей в ее состав. Хотя для инициирования реакции, как и в предыдущих случаях, использовалась термитная смесь Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mg, процесс горения происходил активно и в результате была синтезирована также чистая фаза карбида титана (рисунки 4.19 – 4.22).



Увеличение x5,000

Рисунок 4.19 – Микроструктура карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и УНТ при горении на воздухе



Рисунок 4.20 – РФА карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и УНТ при горении на воздухе



Увеличение x5,000





Рисунок 4.22 – РФА карбида титана, полученного из смеси порошков ТПП-7 и УНТ при горении в среде аргона

Как ни странно, но и в случае использования существенно более мелких частиц УНТ, чем графита, микроструктура продукта горения получается подобной микроструктуре продукта горения шихты с использованием графита. При горении на воздухе образуется неоднородный пористый каркас из крупных сплавленных беспористых агрегатов со средним размером 50 мкм и пористых агломератов из мелких частиц размером около 5 мкм на поверхности пор каркаса, а при горении в аргоне формируется более однородный пористый каркас из частиц с размером от 2 до 5 мкм.

Так получаем важный вывод том, что при горении двойных смесей Ti+C без разбавления инертным материалом, например, металлом, при использовании любой формы углерода карбид титана синтезируется не в высокодисперсном субмикронном или наноразмерном виде, а в виде пористого спека частиц с размером от 2 до 50 мкм. Для такой формы углерода как УНТ этот вывод получен впервые, так как до этого не было сведений по результатам сжигания двойной смеси Ti+УHT, но было известно исследование [128], показывающее, что применение многослойных УНТ повышает реакционную способность в системе Me-Ti-C, где Me=Cu, Al или Fe, приводит к интенсификации процесса CBC карбида титана и образованию его частиц в наноразмерной форме при содержании металла 70 мас.%, в то время как при таком содержании металла использование сажи или графита в качестве источника углерода приводит к CBC карбида титана неполной реакции даже к невозможности ИЛИ инициирования горения в такой системе Me-Ti-C. Последнее надо учитывать при проведении процесса СВС карбида титана в расплаве алюминия.

#### 4.5. Выводы по разделу

1. На основе данных картирования распределения элементов выявлено, что активированный уголь марок БАУ и АГ-2 характеризуется наименьшей степенью смешиваемости с порошком титана марки ТПП-7, в то время как порошки графита С-1, технического углерода Т-900 и П-701, углеродные нанотрубки «Таунит» показывают удовлетворительную степень смешиваемости.

2. Шихтовые смеси на основе порошков БАУ и АГ-2 не обладают прессуемостью, то есть способностью образовывать прессовки заданной формы под действием внешнего давления и удерживать эту форму после снятия нагрузки при давлении 1,5 МПа; на основе остальных углеродных форм получены формованные навески шихтовых смесей достаточной прочности.

3. Инициирование горения в прессованных навесках Ti+C с порошками графита, технического углерода и углеродных нанотрубок на открытом воздухе и в среде аргона возможно лишь при использовании дополнительного теплового источника в виде зажигательной термитной смеси из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mg.

4. На основе данных микроструктурного анализа и рентгенофазового анализа показано, что графит, технический углерод и углеродные нанотрубки являются реакционноспособными формами углерода, которые в двойных смесях Ti+C полностью вступают в реакцию с порошком титана и образуют целевую фазу карбида титана.

5. Морфология и размер частиц карбида титана, синтезированного при горении двойных смесей, являются подобными при использовании всех трех углеродных форм: это либо неоднородный пористый каркас из крупных сплавленных беспористых агрегатов со средним размером 50 мкм и пористых агломератов из мелких частиц размером до 5 мкм на поверхности пор каркаса, либо более однородный пористый каркас из частиц с размером 2-5 мкм.

6. При горении двойных смесей Ti+C без разбавления инертным материалом, например, металлом, при использовании любой исследованной формы углерода карбид титана синтезируется не в высокодисперсном субмикронном или наноразмерном виде, а в виде пористого каркаса спекшихся частиц с размером от 2 до 50 мкм.

108
### **5 ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ** КОМПОЗИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА СВС В РАСПЛАВЕ

На основании результатов, представленных в предыдущих главах, а также исходя из экономической целесообразности, для исследования влияния формы углерода на СВС карбида титана в расплаве алюминия, были выбраны следующие модификации: активированный уголь, графит, технический углерод, углеродные нанотрубки. Целью был поставлен синтез литых композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC.

## 5.1 Исследование формирования структуры в композиционных материалах на основе Al

### 5.1.1 Синтез композита Al-10% TiC с применением активированного угля

В рамках данной работы ранее было показано, что активированный уголь не имеет постоянных термодинамических показателей и характеризуется плохой смешиваемостью с порошком титана и низкой прессуемостью. Однако известны примеры успешного применения активированного угля для синтеза карбида титана в составе алюмоматричных композитов [40, 103]. Также принимая во внимание, что любой активированный уголь является микропористым продуктом с большой суммарной поверхностью и высокой адсорбционной способностью, нами было сделано предположение, что проникновение расплава алюминия в способствовать активному прохождению СВС-реакции поры может с образованием карбида титана. Первоначально нами была проведена серия экспериментов с применением марки БАУ, представляющей собой активный древесный дробленый уголь [153]. При погружении навесок с шихтовой смесью в расплав алюминия образовывался чрезвычайно яркий форс пламени, который через несколько секунд затухал. Для объяснения этого факта следует отметить, что активация данной марки угля происходит с применением водяного пара при

температурах свыше 800°С [153], следствием чего является прохождение реакции:

$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2. \tag{5.1}$$

Вследствие этого на поверхности и между частицами углерода присутствует значительное количество летучих примесей – оксид углерода, водород, кислород, - которые при соприкосновении с расплавом алюминия активно сгорают и образуют яркое пламя. В результате этого излом полученного образца оказался пористым, а также с темными включениями непрореагировавшего углерода (рисунок 5.1, а). Проведенный далее микроструктурный анализ показал наличие в образце остроугольной пластинчатой фазы и редких агломератов из частиц блочной формы (рисунок 5.1, б - е).

Данные МРСА фазовых составляющих разной формы показывают содержание трех элементов – алюминия, титана Можно И углерода. предположить, что игольчатая фаза представляет собой интерметаллид Al<sub>3</sub>Ti, a округлые частицы – ТіС (рисунок 5.2, а, б). Матричная основа представляет собой чистый алюминий (рисунок 5.2, в). Проведенный далее РФА подтвердил наличие фаз Al<sub>3</sub>Ti и TiC (рисунок 5.3). Наличие фазы Al<sub>3</sub>Ti объясняется тем, что она образуется внутри навески с шихтой и, возможно, ввиду скоротечности СВСреакции, ее распад не успел произойти полностью.

Таким образом, можно сказать, что в целом удалось синтезировать целевую карбидную фазу с размерами 150-300 нм, что является благоприятным фактором, поскольку, как показано в работе [35], формирование керамических частиц нанои субмикронных размеров способствует более значительному повышению механических характеристик композитов по сравнению с образцами, включающими частицы микронных размеров. Однако присутствие хрупкой фазы алюминида титана приведет к понижению прочностных свойств и поэтому ее наличие является нежелательным. Приняв во внимание все полученные результаты, использование активированного угля марки БАУ для получения КМ Al-10% TiC признано нецелесообразным.



д)

e)

а) Излом образца; б) Увеличение х500; в) Увеличение х1,000;
г) Увеличение х2,500; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х20,000 с размерами

Рисунок 5.1 – Образец Al-10% TiC, синтезированный с применением активированного углерода БАУ



а) Фаза пластинчатой формы; б) Фаза блочной формы; в) Матричная основа
 Рисунок 5.2 – МРСА фазовых составляющих образца Al-10% TiC,
 синтезированного с применением активированного угля БАУ



Рисунок 5.3 – Рентгенограмма образца Al-10% TiC, синтезированного с применением активированного углерода БАУ

Далее для исследования был выбран активированный уголь марки АГ-2 – гранулированный продукт, изготавливаемый из каменноугольной пыли и смолы [154]. Данная марка угля также подвергается парогазовой активации и поэтому появление в ходе погружения в расплав чрезмерно яркого пламени является закономерным. Излом полученного образца отличается помимо значительной пористости, наличием темных включений углерода (рисунок 5.4, а). На рисунке 5.4, б – е представлена микроструктура данного образца. Анализ показывает присутствие большого количества мелкоигольчатых включений, а размер блочных частиц находится в диапазоне 180-300 нм. Данные МРСА и РФА показали наличие фаз Al<sub>3</sub>Ti, TiC (рисунки 5.5, 5.6), а в составе матрицы также зафиксирован углерод (рисунок 5.5, в). Этот факт позволяет предположить, что углерод присутствует либо в свободном состоянии, либо в составе фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Принимая во внимание, что по данным термодинамических расчетов полный распад фазы  $Al_4C_3$  происходит при температурах 898 К, а реальные температуры системы значительно выше, то наиболее вероятно существование углерода в виде самостоятельной фазы. Отсутствие углерода на рентгенограмме связано, очевидно, с его небольшим количеством. Таким образом, по совокупности полученных данных можно сделать вывод о том, что на месте введенных в расплав навесок с шихтой остались зоны, где не произошла полноценная СВС-

реакция, и рекомендовать активированный уголь марки АГ-2 к использованию для получения КМ Al-10% TiC также не следует.



а) Излом образца; б) Увеличение х100; в) Увеличение х500;
г) Увеличение х2,500; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х20,000 с размерами
Рисунок 5.4 – Образец Al-10% TiC, синтезированный с применением активированного угля АГ-2





 a) Фаза пластинчатой формы; б) Фаза блочной формы; в) Матричная основа Рисунок 5.5 – МРСА фазовых составляющих образца Al-10% TiC, синтезированного с применением активированного угля АГ-2



Рисунок 5.6 – Рентгенограмма образца Al-10% TiC, синтезированного с применением активированного угля АГ-2

### 5.1.2 Синтез композита Al-10%TiC с применением коллоидного графита

При проведении плавок с применением высокодисперсного порошка графита марки С-1 [155], характеризующегося слабой связью между слоями чешуйчатых кристаллов, наблюдалась CBC-реакция средней активности, однако в изломе также наблюдались крупные включения углерода (рисунок 5.7, а). На рисунке 5.7, б – е представлена микроструктура полученного образца композиционного материала. Отмечается наличие разных по размеру агломератов по объему сплава. При увеличении х20000 (рис. 5.7, е) видно, что агломераты состоят из спекшихся частиц блочной формы с размерами 170 - 600 нм.

Данные МРСА (рисунок 5.8, а) и РФА (рисунок 5.9) подтверждают, что в результате синтеза образована исключительно целевая фаза карбида титана. Однако, наличие в составе матричной основы углерода (рисунок 5.8, б) свидетельствует о неполноценно прошедшей СВС-реакции. Данный факт является основанием признать результаты синтеза с применением коллоидного графита неудовлетворительными.











в)



г)



д)



а) Излом образца; б) Увеличение х100; в) Увеличение х500;
г) Увеличение х2,500; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х20,000 с размерами

Рисунок 5.7 – Образец Аl-10% TiC, синтезированный с применением коллоидного графита C-1



 а) Фаза блочной формы; б) Матричная основа
 Рисунок 5.8 – МРСА фазовых составляющих образца Al-10% TiC, синтезированного с применением коллоидного графита C-1:



Рисунок 5.9 – Рентгенограмма образца Al-10% TiC, синтезированного с применением коллоидного графита C-1

### 5.1.3 Синтез композита Al-10%TiC с применением технического углерода

Первоначально были проведены экспериментальные исследования с применением технического углерода (сажи) марки Т-900, который является малоактивным и отличается низкими показателями дисперсности и структурности [156]. Выбор низкоструктурной марки был обусловлен тем, что в работе [99] было экспериментально доказано, что скорость горения и полнота превращения слабо зависят от удельной поверхности сажи, но уменьшаются с увеличением структурности.

После активно прошедшей CBC-реакции был синтезирован композит с изломом, характеризующимся единичными темными включениями и незначительной пористостью (рисунок 5.10, а). Анализ микроструктуры показал достаточно равномерное расположение мелких агломератов, состоящих из округлых частиц с размерами 300-600 нм (рисунок 5.10, б – е).

По результатам МРСА можно сделать вывод о том, что в составе образованной фазы, помимо целевых элементов – алюминия, титана и углерода, присутствует также кислород (рисунок 5.11, а). Наличие данного элемента можно объяснить тем фактом, что термическая сажа состоит в основном из отдельных, не связанных между собой частиц большого размера, которые не агрегируются в цепочечные и разветвленные структуры [99], что позволяет кислороду проникать в ее состав в значительном количестве. МРСА матричной основы свидетельствует о содержании углерода (рисунок 5.11, б).

РФА подтвердил образование фазы карбида титана (рисунок 5.12). Однако, принимая во внимание наличие кислорода в ее составе и углерода в матричной основе, результаты синтеза признаны частично успешными.





e)

а) Излом образца; б) Увеличение х250; в) Увеличение х500;
г) Увеличение х2,500; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х20,000 с размерами
Рисунок 5.10 – Образец Аl-10% TiC, синтезированного с применением

технического углерода Т-900



а) Фаза блочной формы; б) Матричная основа
 Рисунок 5.11 – МРСА фазовых составляющих образца Al-10% TiC,
 синтезированного с применением технического углерода T-900



Рисунок 5.12 – Рентгенограмма образца Al-10% TiC, синтезированного с применением технического углерода T-900

На следующем этапе были проведены экспериментальные исследования с применением технического углерода марки П-701, который характеризуется показателями дисперсности, сопоставимыми с дисперсностью Т-900 и также низкой структурностью, но получен другим – печным способом и является полуактивным [156].

В отличие от предыдущих образцов, был получен качественный излом, без посторонних включений и с незначительной пористостью (рисунок 5.13, а). Анализ микроструктуры показал присутствие скоплений блочных частиц размером 200-500 нм, не спекшихся между собой (рисунок 5.13, б - е). Результаты МРСА (рисунок 5.14) и РФА (рисунок 5.15) позволяют сделать выводы о том, что синтезирована карбидная фаза, близкая к стехиометрическому составу, а отсутствие углерода в матричной основе свидетельствует о полноценном прохождении СВС-реакции (рис. 5.14, б). Таким образом, использование технического углерода марки П-701 является оправданным и его можно рекомендовать для синтеза литого композиционного материала на основе алюминия Al-10% TiC.





б)

a)



а) Излом образца; б) Увеличение х500; в) Увеличение х1,000;
г) Увеличение х2,500; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х20,000 с размерами
Рисунок 5.13 – Излом и микроструктура образца Al-10%TiC, синтезированного с применением технического углерода П-701



а) Фаза блочной формы; б) Матричная основа
 Рисунок 5.14 – МРСА фазовых составляющих образца Al-10% TiC,
 синтезированного с применением технического углерода П-701



Рисунок 5.15 – Рентгенограмма образца Al-10% TiC, синтезированного с применением технического углерода П-701

## 5.1.4 Синтез композита Al-10% TiC с применением углеродных нанотрубок «Таунит»

Следующим видом углеродной формы были выбраны многослойные нитевидные нанотрубки из поликристаллического графита, выпускаемые под торговым наименованием «Таунит» [157]. Как было отмечено в литературном обзоре, опубликовано несколько зарубежных работ, в которых исследовалось применение УНТ для синтеза карбида титана в составе алюминиевой матрицы, и было отмечено, что их присутствие повышает реакционную способность в системе Al-Ti-C, приводит к интенсификации процесса CBC и образованию наноразмерных частиц [128]. Однако, количество вводимых УНТ составляло 0,1-1,0 масс.% [129], а по результатам было рекомендовано содержание 0,3 масс.% [97, 98]. В рамках данной работы впервые была изучена возможность ввода и проведения синтеза с применением большего количества УНТ. Кроме того, в некоторых исследованиях c целью уменьшения склонности УНТ к агломерированию предлагается использовать дополнительные технологические приемы: покрывать частицы углерода никелем методом химического осаждения из раствора [123], получать УНТ в процессе химического осаждения из паровой фазы непосредственно на частицах алюминиевого порошка [124], обрабатывать поверхность нанотрубок кислотой, чтобы повысить их шероховатость и улучшить адгезионную связь с матрицей, производить механическое перемешивание порошков УНТ [125] и т.д. В представленной работе, во избежание дополнительных технологических операций и, соответственно, удорожания процесса, порошок УНТ, как и другие формы углерода, подвергался только операции механической активации совместно с порошком титана.

После ввода шихтовой смеси с УНТ в расплав алюминия наблюдалась активная СВС-реакция, однако излом полученного образца содержал значительное количество темных включений углерода (рисунок 5.16, а). Анализ микроструктуры показал наличие довольно крупных агломератов, неравномерно распределенных по объему, но при большом увеличении можно отметить, что частицы, их образующие, имеют наименьшие размеры по сравнению со всеми исследованными ранее составами, и составляют 100-240 нм (рисунок 5.16, б - е).





e)

а) Излом образца; б) Увеличение х500; в) Увеличение х1,000;
г) Увеличение х2,500; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х20,000 с размерами Рисунок 5.16 – Образец Al-10% TiC, синтезированный с применением УНТ «Таунит» МРСА показал, что синтезированная фаза представляет собой фазу TiC, а в составе матричной основе присутствует свободный углерод (рисунок 5.17). Результаты РФА засвидетельствовали наличие и фазы Al<sub>3</sub>Ti, которая, очевидно, присутствует в виде очень мелких включений, что не позволяет обнаружить ее визуально на микроструктуре (рисунок 5.18). Таким образом, можно сделать вывод, что УНТ «Таунит», хотя и образуют карбидную фазу, но не вступают в полноценную реакцию синтеза и поэтому результаты признаны неудовлетворительными.



 а) Фаза блочной формы; б) Матричная основа
 Рисунок 5.17 – МРСА фазовых составляющих образца Al-10% TiC, синтезированного с применением УНТ «Таунит»



Рисунок 5.18 – Рентгенограмма образца Al-10% TiC, синтезированного с применением УНТ «Таунит»

## 5.2 Исследование формирования структуры в композиционных материалах на основе Al-5%Cu

По результатам синтеза на алюминиевой основе было сделано предположение, что после ввода навесок СВС-реакция в полной мере происходит только в местах непосредственного соприкосновения шихты с расплавом алюминия. Далее в этих местах образуется плотный карбидный слой (агломерат), который не позволяет пройти полноценному синтезу по всему объему порошковой смеси, в связи с чем внутри остаются непрореагировавшие компоненты, фиксируемые затем на изломе. Решение этой проблемы может заключаться в добавлении легирующего элемента в состав матрицы, который бы позволил повысить смачиваемость карбида титана расплавом алюминия. Этот эффект также способствовал бы алюминию в большей степени проникать между частицами карбида титана, что способствовало бы расщеплению карбидных действием эффекта Ребиндера. В результате агломератов пол анализа характеристик двухкомпонентных системы на основе алюминия, было выявлено, что в наибольшей степени поставленной задаче соответствует добавка меди в количестве 4,5-5,3%, что обеспечит первоначально твердорастворное упрочнение, а при охлаждении выделение мелкодисперсной и устойчивой против процесса коагуляции фазы CuAl<sub>2</sub>. Поэтому следующая серия экспериментов была проведена на основе Al-5%Cu.

# 5.2.1 Синтез композита Al-5%Cu-10%TiC с применением активированного угля

В ходе плавки с применением активированного угля марки БАУ, как и на алюминиевой основе, в течение нескольких секунд наблюдался чрезвычайно яркий форс пламени, что объясняется большим количеством летучих примесей. Но на полученном образце был получен равномерный, однородно-серый пористый излом (рисунок 5.19, а). Анализ микроструктуры показал наличие двух фаз – остроугольной пластинчатой и блочной (с размерами 200-900 нм) формы (рисунок 5.19, б – е).

Результаты MPCA показали, что образованы фазовые составляющие Al<sub>3</sub>Ti и ТіС (рисунок 5.20, а, б), а в матричной основе отсутствует свободный углерод (рисунок 5.20, в). Данные РФА подтвердили наличие фаз Al, TiC, CuAl<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Ti (рисунок 5.21). Присутствие интерметаллидной фазы, как и на алюминиевой основе, связано с тем, что в отдельных участках шихты не были достигнуты температуры, при которых должен произойти ее полный распад. Подобный объясняется большей низкой невысокий уровень температур В мере смешиваемостью с порошком титана. В результате, и на основе алюминий-медь активированным марки БАУ признаны результаты синтеза С углем неудовлетворительными.





б)



а) Излом образца; б) Увеличение х250; в) Увеличение х1,000;
г) Увеличение х2,500; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х15,000 с размерами Рисунок 5.19 – Образец Al-5% Cu-10% TiC, синтезированный с применением активированного угля БАУ



Counts



а) Фаза блочной формы; б) фаза пластинчатой формы; в) матричная основа
 Рисунок 5.20 – МРСА фазовых составляющих образца Al-5%Cu -10%TiC,
 синтезированного с применением активированного угля БАУ



Рисунок 5.21 – Рентгенограмма образца Al-5%Cu-10%TiC, синтезированного с применением активированного угля БАУ

Характер протекания СВС-реакции с другой маркой активированного угля – АГ-2, излом и структурные составляющие оказались, в целом, аналогичными полученным результатам на алюминиевой основе (рисунки 5.22. 5.23, 5.24). Следует отметить, что хотя размер частиц карбида титана в составе агломератов составил 200-400 нм, результаты МРСА матричной основы показали присутствие углерода (рисунок 5.23, в). Поэтому в данном случае следует предположить, что каменный уголь является менее реакционноспособным, чем древесный и рекомендовать его к использованию также не стоит.



a)



б)







а) Излом образца; б) Увеличение х250; в) Увеличение х500;
г) Увеличение х1,000; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х20,000 с размерами
Рисунок 5.22 – Образец Аl-5%Сu-10%ТiC, синтезированный с применением активированного угля АГ-2



а) Фаза блочной формы; б) Фаза пластинчатой формы; в) Матричная основа
 Рисунок 5.23 – МРСА фазовых составляющих образца Al-5%Cu -10%TiC,
 синтезированного с применением активированного угля АГ-2



Рисунок 5.24 – Рентгенограмма образца Al-5%Cu-10%TiC, синтезированного с применением активированного угля AГ-2

#### 5.2.2 Синтез композита Al-5%Cu-10%TiC с коллоидным графитом

Синтез с шихтой, включающей графит, на основе алюминий - медь протекал активно, но полученный излом содержал единичные мелкие темные включения (рисунок 5.25. а). Анализ микроструктуры показал наличие неравномерно распределенных крупных агломератов исключительно из частиц блочной формы размером 400-750 нм (рисунок 5.25, б – е), которые по данным МРСА и РФА, представляют собой фазу TiC, также зафиксирована фаза CuAl<sub>2</sub> (рисунки 5.26, 5.27). Очевидно, крупные исходные размеры порошка графита не позволяют шихте раствориться в расплаве и вступить полностью в химическое взаимодействие, в связи с чем в ходе быстрой СВС-реакции образуются крупные агломераты, вокруг и внутри которых остается непрореагировавший углерод (рисунок 5.26, б).

Таким образом, применение данной формы углерода позволяет синтезировать целевую структуру, но наличие свободного углерода в составе матрицы дает основание признать результаты неудовлетворительными.



д)

а) Излом образца; б) Увеличение х100; в) Увеличение х500;

г) Увеличение х1,000; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х20,000 с размерами Рисунок 5.25 – Образец АІ-5% Си-10% ТіС, синтезированный с применением коллоидного графита С-1



 а) Фаза блочной формы; б) Матричная основа
 Рисунок 5.26 – МРСА образца Al-5% Cu-10% TiC, синтезированного с применением коллоидного графита C-1



Рисунок 5.27 – Рентгенограмма образца Al-5%Cu-10%TiC, синтезированного с применением коллоидного графита C-1

#### 5.2.3 Синтез композита Al-5%Cu-10%TiC с техническим углеродом

Хотя синтез с применением марки технического углерода Т-900 протекал достаточно интенсивно, излом полученного образца отличается пористостью и наличием включений (рисунок 5.28, а). Анализ микроструктуры, включающей остроугольные частицы, сразу позволил предположить наличие интерметаллидной фазы (рисунок 5.28, б – е). Вместе с тем, блочные частицы карбида титана размером 150-350 нм образуют агломераты небольшой величины и достаточно равномерно распределены по объему сплава.

Результаты МРСА, приведенные на рисунке 5.29, подтверждают наличие целевых элементов. При этом следует отметить отсутствие кислорода, который в значительном количестве присутствовал в образцах, синтезированных на алюминиевой основе. Возможно, это связано с тем, что присутствие меди способствует расщеплению карбидных включений, и это приводит к более активному удалению кислорода.

Данные РФА подтвердили образование целевых фаз Al, CuAl<sub>2</sub>, TiC, а также наличие нежелательной фазы Al<sub>3</sub>Ti, что позволяет сделать вывод о нецелесообразности использования марки T-900 для синтеза композиционного материала.





б)





e)

а) Излом образца; б) Увеличение х100; в) Увеличение х500;
г) Увеличение х2,500; д) Увеличение х5,000; е) Увеличение х20,000 с размерами Рисунок 5.28 – Образец Al-5% Cu-10% TiC, синтезированный с применением технического углерода Т-900



a)

б)



а) Фаза блочной формы; б) Фаза пластинчатой формы; в) Матричная основа
 Рисунок 5.29 – МРСА образца Al-5%Cu-10%TiC, синтезированного с
 применением технического углерода T-900



Рисунок 5.30 – Рентгенограмма образца Al-5%Cu-10%TiC, синтезированного с применением технического углерода T-900

В продолжение экспериментальных исследований был проведен синтез с применением марки технического углерода П-701. Как и на алюминиевой основе, после активно прошедшей реакции был получен качественный однородно-серый, без посторонних включений излом с незначительной пористостью (рисунок 5.31, а). Синтезированная фаза карбида титана представляет собой самостоятельные частицы блочной формы с размерами 102-210 нм (рисунок 5.31, б – е), а матричная основа содержит только целевые элементы – алюминий и медь (рисунок 5.32). Рентгенограмма также свидетельствует о присутствии только требуемых фаз – Al, TiC, CuAl<sub>2</sub> (рисунок 5.33). При анализе микроструктуры образцов, синтезированных с маркой П-701, можно предположить ее наличие по границам зерен (рис. 5.31, б, в). Таким образом, результаты, полученные с применением данной формы углерода, можно считать удовлетворительными и рекомендовать для дальнейшего использования.



а) Излом образца; б) Увеличение x500; в) Увеличение x1,000; г) Увеличение x2,500; д) Увеличение x5,000; е) Увеличение x20,000 с размерами Рисунок 5.31 – Образец Al-5%Cu-10%TiC, синтезированный с применением

технического углерода П-701



 а) Фаза блочной формы; б) Матричная основа
 Рисунок 5.32 – МРСА образца Al-5% Cu-10% TiC, синтезированного с применением технического углерода П-701



Рисунок 5.33 – Рентгенограмма образца Al-5%Cu-10%TiC, синтезированного с применением технического углерода П-701

#### 5.2.4 Синтез композита Al-5%Cu-10%TiC с углеродными нанотрубками

После проведения активной СВС-реакции шихтовой смеси, включающей углеродные нанотрубки «Таунит», был получен однородный серый излом с единичными порами (рисунок 5.34, а). Микроструктура представляет собой относительно равномерно распределенные небольшие скопления И самостоятельные включения карбидной фазы размером 250-800 нм (рисунок 5.34, б – е). В отличие от результатов, полученных на алюминиевой основе, при добавке меди отмечается отсутствие и спекшихся агломератов карбидной фазы, и свободного углерода в составе матрицы (рисунок 5.35). Очевидно, присутствие меди, которую можно рассматривать как инертную добавку (а также возможное присутствие фазы TiC, сформированной на этапе смешивания [29]) ведет к снижению температуры СВС-реакции и, если в случае с крупнодисперсными формами углерода это приводило к затуханию синтеза, в данном случае, ввиду более полного проникновения расплава алюминия внутрь шихты, реакция продолжается вплоть до полного вступления наноразмерного углерода во взаимодействие с порошком титана. Замедление реакции также объясняет формирование более крупных частиц карбида титана ПО сравнению С синтезированными на алюминиевой основе, поскольку появляется время на их агломерирование.

РФА подтвердил, что в составе образца присутствуют только целевые фазы Al, TiC, CuAl<sub>2</sub> (рисунок 5.36).

Полученные данные позволяют считать синтез литых образцов с применением УНТ «Таунит» на алюминиево-медной основе полностью успешным и использовать эту углеродную форму в дальнейшей работе.








Рисунок 5.35 – МРСА образца Al-5% Cu-10% TiC, синтезированного с

применением УНТ «Таунит»



Рисунок 5.36 – Рентгенограмма образца Al-5%Cu-10%TiC, синтезированного с применением УНТ «Таунит»

## 5.3 Выводы по разделу

1. По результатам экспериментальных исследований показано, что все рассмотренные формы углерода – активированный уголь марок БАУ и АГ-2, коллоидный графит С-1, технический углерод Т-900 и П-701, УНТ «Таунит» - являются реакционноспособными и образуют карбид титана в расплаве.

2. Выявлено, что на алюминиевой основе формирование композиционного материала Al-10% TiC оптимального фазового состава с высокодисперсной карбидной фазой частиц субмикронного размера 200-500 нм возможно с применением только технического углерода марки П-701; использование остальных углеродных форм не позволяет провести CBC в полной мере и приводит к образованию нежелательных побочных фаз.

3. Выявлено, что основе алюминий формирование на \_ медь композиционного материала Al-5%Cu-10%TiC с высокодисперсной карбидной фазой частиц субмикронного размера 102-210 нм и 250-800 нм возможно с применением соответственно технического углерода марки П-701 и углеродных нанотрубок «Таунит»; использование остальных углеродных форм не рекомендовано.

# 6 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С целью определения области возможного использования в рамках данной работы были изучены физические, литейные и механические характеристики композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC, синтезированных с применением различных углеродных форм.

## 6.1 Исследование физических свойств

Известно, что получение композитов методом CBC сопровождается значительным газовыделением, что приводит к снижению плотности и повышению пористости. Крайне важно контролировать оба эти параметра, поскольку именно они в значительной мере определяют механические свойства и коррозионную стойкость композиционных отливок [48].

Экспериментальное определение плотности образцов проводилось путем гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74, при этом значение плотности дистиллированной воды принималось равным 997,33 кг/м<sup>3</sup>, что соответствует температуре воздуха в помещении 24°С. Полученные значения представлены в таблице 6.1.

Состав образца	Значение плотности, кг/м <sup>3</sup>	Состав образца	Значение плотности, кг/м <sup>3</sup>
Al	2700	Al-5%Cu	2780
А1-10% ТіС (БАУ)	2760	Al-5%Cu-10%TiC (БАУ)	2850
Al-10%TiC (AΓ-2)	2730	Al-5%Cu-10%TiC (AΓ-2)	2800
Al-10%TiC (C-1)	2770	Al-5%Cu-10%TiC (C-1)	2850
Al-10%TiC (T-900)	2710	Al-5%Cu-10%TiC (T-900)	2820

Таблица 6.1 – Плотность синтезированных образцов композитов

Продолжение таблицы 6.1

Al-10%TiC	2720	Al-5%Cu-10%TiC	2820
(П-701)		(П-701)	
Al-10%TiC (YHT)	2730	Al-5%Cu-10%TiC (УНТ)	2840

Полученные значения плотности исходных матричных основ Al и Al-5%Cu составили соответственно 2,7 и 2,78 г/см<sup>3</sup>. Анализ плотности композитов показывает в большинстве случаев более высокие значения, что вполне закономерно, поскольку плотность керамической фазы, согласно справочным данным [151], составляет 4,92 г/см<sup>3</sup> и общее повышение плотности свидетельствует о присутствии карбида титана.

Для сравнения значений плотности образцов, полученных на разных основах, все результаты были объединены на одном графике (рисунок 6.1).



Рисунок 6.1 – Плотность литых образцов композитов

Анализ показывает, что во всех случаях плотность образцов, синтезированных на основе алюминий-медь, повышается. Это явление вполне ожидаемо, поскольку медь обладает значительной плотностью (8,93 г/см<sup>3</sup>). Однако, если у матричных основ разница в плотности составляла всего 0,8 г/см<sup>3</sup>, то у синтезированных композитов эта разница становится более значительной,

что косвенно свидетельствует о более полном прохождении синтеза карбида титана в присутствии меди. В целом можно сделать вывод, что значения плотности полученных образцов превышают показатели матричных основ и, соответственно, их плотность можно признать удовлетворительной.

Далее для каждого образца производился теоретический расчет плотности литого композита и действительной пористости, связанной с измеренной плотностью по формулам, приведенным в разделе 2 (таблицы 6.2 и 6.3).

	Плотность	Плотность	Пористость,
Состав образца	теоретическая,	экспериментальная,	П, %
	$ ho_{t}$ , кг/м <sup>3</sup>	$ ho_{\scriptscriptstyle 9}$ , КГ/м $^3$	
Al-10%TiC (БАУ)	2830	2760	2,39
Al-10%TiC (AΓ-2)	2830	2730	3,45
Al-10%TiC (C-1)	2830	2770	2,03
Al-10%TiC (T-900)	2830	2710	4,16
Al-10%TiC (П-701)	2830	2720	3,81
Al-10%TiC (VHT)	2830	2730	3,45

Таблица 6.2 – Пористость образцов системы Al-10% TiC

Таблица 6.3 – Пористость образцов системы Al-5%Cu-10%TiC

	Плотность	Плотность	Пористость
Состав образца	теоретическая,	экспериментальная	П, %
	$ ho_{t}$ , КГ/м $^{3}$	$ ho_{\scriptscriptstyle 9}$ , кг/м $^3$	
А1-5%Си-10%ТіС (БАУ)	2920	2850	2,57
Al-5%Cu-10%TiC (AΓ-2)	2920	2800	4,28
Al-5%Cu-10%TiC (C-1)	2920	2850	2,57
Al-5%Cu-10%TiC (T-900)	2920	2820	3,59
Al-5%Cu-10%TiC (П-701)	2920	2820	3,59
Al-5%Cu-10%TiC (УНТ)	2920	2840	2,91

Для сравнения полученные значения были объединены на графике, представленном на рисунке 6.2.



Рисунок 6.2 – Пористость литых образцов композитов

Анализ полученных результатов показывает, что в образцах, где синтез карбидной фазы произошел частично, пористость возрастает. Очевидно, в этих образцах не успевает произойти полный распад присутствующей в составе шихты рафинирующей соли Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, которая, по результатам термодинамических газообразных расчетов, должна способствовать удалению примесей, И, соответственно, ее воздействие оказывается незавершенным. Особо следует рассмотреть образцы, которые были признаны оптимальными с точки зрения фазового состава и морфологии. Результаты пористости в композитах с маркой технического углерода П-701 на алюминиевой и алюминиево-медной матрицах очень близки (3,81 и 3,59%), и, очевидно, данные значения обусловлены наличием остаточных газовых включений внутри скоплений частиц карбидной фазы [144]. Добавка меди в состав композита с УНТ способствует снижению пористости, что еще раз подтверждает прохождение полноценного синтеза на этом составе. В результате, можно отметить, что значения пористости не превышают критических значений и по этому параметру результаты синтеза также следует считать удовлетворительными.

Электропроводность является структурно чувствительной величиной и при одинаковом химическом составе существенное влияние оказывают параметры структуры фаз, распределение фаз по объему образца и наличие легирующих элементов и неметаллических примесей. Хотя полученные образцы композитов изначально рассматривались не как электротехнические, а как конструкционные материалы, была поставлена задача получить значения электропроводности, сопоставимые со значениями промышленных сплавов, близких по составу. Для анализа электропроводности использовался вихретоковый структуроскоп ВЭ-26НП; результаты измерений приведены в таблице 6.4 и на рисунке 6.3.

Состав образца	Значение электро- проводности, МСм/м	Состав образца	Значение электро- проводности, МСм/м
Al	37	Al-5%Cu	21,10
Al-10%TiC (БАУ)	20,6	Al-5%Cu-10%TiC (БАУ)	14,67
Al-10%TiC (AΓ-2)	22,17	Al-5%Cu-10%TiC (AΓ-2)	17,5
Al-10%TiC (C-1)	20,43	Al-5%Cu-10%TiC (C-1)	15,37
Al-10%TiC (T-900)	20,7	Al-5%Cu-10%TiC (T-900)	15,6
Аl-10%TiC (П-701)	20,67	Al-5%Cu-10%TiC (П-701)	15,57
Al-10%TiC (УНТ)	14,3	Al-5%Cu-10%TiC (УНТ)	15,08

Таблица 6.4 – Электропроводность синтезированных образцов композитов



Рисунок 6.3 – Электропроводность литых образцов композитов

Согласно известным данным [29], примеси, по их отрицательному влиянию на электропроводность алюминия, можно расположить следующим образом: Cr, V, Mn, Ti, Mg, Ag, Cu, Zn, Si, Fe Ni, то есть медь находится в середине списка и в ее присутствии электропроводность должна снижаться, что и наблюдается во всех образцах. Исключение составляют композиты, полученные с применением УНТ, составе алюминиевой матрицы высокодисперсных поскольку наличие В изолированных частиц углерода приводит к еще более значительному падению электропроводности. Полученные значения для композитов рекомендованных составов: на алюминиевой матрице с техническим углеродом П-701 20,67, а на алюминиево-медной матрице с П-701 и УНТ соответственно 15,57 и 15,08 МСм/м.

## 6.2 Исследование литейных свойств

Литейные свойства определяют в значительной мере технологичность полученных композитов. В рамках данной работы были изучены усадка и жидкотекучесть наиболее перспективных композитов, полученных на основе алюминий-медь с применением технического углерода П-701 и УНТ «Таунит», путем заливки расплава в пробу Нехендзи-Купцова. Также, для сравнения, в тех же условиях были оценены эти параметры и для матричного сплава Al-5%Cu. В ходе исследования изначально проводился подогрев формы до 200°C, температура заливаемого расплава составляла 710°C, а в пробе применялась диафрагма диаметром 6 мм. Температура фиксировалась термопарами XA. Фотографии залитых проб представлены на рисунке 6.4.



а) Образец Аl-5%Сu; б) Образец Al-5%Cu-10%TiC (П-701); в) Образец Al-5%Cu-10%TiC (УНТ)

Рисунок 6.4 – Отливки синтезированных композитов

Значение жидкотекучести в пробах оценивалось по высоте залитого столба, с максимально возможным значением равным 400 мм, что характерно для чистого алюминия. Полученные численные результаты приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.	.5 — Л	Іитейные	характе	ристики	синтези	рованных	обр	азнов	компо	зитов
таозпіца оз			apante		0111110511	pobaimbin	~~p	usidon.	Romino	JIIIOD

Π	A1 50/ Car	Al-5%Cu-10%TiC	Al-5%Cu-10%TiC
Параметр	AI-5%Cu	(П-701)	(УHT)
Длина прутка L <sub>отл</sub> , мм	150	150	150,5
Линейная усадка є <sub>лин</sub> , %	1,33	1,33	0,997
Жидкотекучесть	310	290	290

Анализ результатов позволяет сделать вывод о том, что все образцы показали высокую стойкость к трещинообразованию в процессе кристаллизации. Линейная усадка в образце, синтезированном на основе УНТ, значительно меньше, чем в образце на основе П-701, что объясняется более высокой дисперсностью карбидной фазы. Но, вместе с тем, частицы карбида титана субмикронных и наноразмеров, присутствующие в обоих образцах, незначительно снижают жидкотекучесть, которая находится на приемлемом уровне и составляет 6,45%.

#### 6.3 Исследование механических свойств

Твердость синтезированных образцов определялась на твердомере ЗИП ТК-2М по методу Бринелля (ГОСТ 9012-59) с установленной нагрузкой 100 кгс, диаметром шарика 2,5 мм, временем нагружения 20 сек с последующей оценкой диаметра отпечатка на микроскопе Motic DM-111 и его анализом в программе Motic Educator. Результаты представлены в таблице 6.6.

Результаты показывают повышение значений твердости во всех образцах на алюминиевой основе на 7,5% - 27,8%. Особо высокие показатели в образцах, полученных с применением двух марок активированного угля БАУ и АГ-2, обусловлены наличием фазы Al<sub>3</sub>Ti, характеризующейся значительной твердостью.

В образцах композитов, синтезированных на алюминиево-медной основе, также отмечается повышенная твердость в образцах, включающих фазу Al<sub>3</sub>Ti, но особо надо отметить общее увеличение твердости на 21,7 - 46,3%, связанное с формированием фазы CuAl<sub>2</sub>.

Состав образца	Твердость, НВ	Состав образца	Твердость, НВ
Al (A7)	20,0	Al-5%Cu	48,0
Al-10% TiC (БАУ)	33,3	Аl-5%Сu-10%ТiС (БАУ)	64,2
Al-10%TiC (AΓ-2)	33,1	Al-5%Cu-10%TiC (AΓ-2)	66,2

Таблица 6.6 – Твердость синтезированных образцов композитов

продолжение таолицы 0.0	Продолжение	таблицы	6.	6
-------------------------	-------------	---------	----	---

Al-10%TiC (C-1)	21,5	Al-5%Cu-10%TiC (C-1)	58,4
Al-10%TiC (T-900)	22,4	Al-5%Cu-10%TiC (T-900)	70,2
Al-10%TiC (П-701)	25,5	Al-5%Cu-10%TiC (П-701)	63
Al-10%TiC (YHT)	25,6	Al-5%Cu-10%TiC (УНТ)	63,6

Далее, с применением разрывной машины Inspekt 200, были проведены исследования прочности на растяжение в образцах композитов, синтезированных на основе П-701 и УНТ «Таунит», а также матричного сплава Al-5%Cu (таблица 6.7, рисунки 6.5, 6.6).

Таблица 6.7 – Результаты испытаний прочности на растяжение

	Предел	Относительное	Относи-
Састар	предел		тельное
Cocraв		удлинение,	сужение,
	MIIa	δ, %	Ψ, %
Al-5%Cu	135	18	31
Al-5%Cu-10%TiC (П-701)	223	6	7
Al-5%Cu-10%TiC (УНТ)	203	6	6,6

Результаты испытаний показывают, что в обоих образцах прочность на растяжение значительно увеличилась по сравнению с показателями основы, при этом пластичность осталась на приемлемом уровне. Особо надо отметить, что у сплава AM5 в литом состоянии, без термической обработки  $\sigma_{\rm B}$  составляет 188 МПа,  $\delta = 7\%$ ,  $\Psi = 8\%$ , поэтому полученные результаты следует считать удовлетворительными.



Рисунок 6.5 – Диаграмма растяжения образца Al-5% Cu-10% TiC (П-701)



Рисунок 6.6 – Диаграмма растяжения образца АІ-5% Си-10% ТіС (УНТ)

Наличие в составе полученных образцов значительного количества карбидной фазы может способствовать увеличению прочности и на сжатие, поэтому в завершение на тех же образцах были проведены исследования этого параметра с применением испытательной машины Instron 5988. Полученные данные представлены в таблице 6.8 и рисунках 6.7 - 6.9.

	Broug	Максимум	Деформация	Предел
Состав образца	время	нагрузка,	при сжатии,	текучести,
нагрузки	нагрузки, с	кН	%	σ <sub>T</sub> , MΠa
Al-5%Cu-10%TiC	290	290	59.70	278
(П-701)	290	290	59,10	270
Al-5%Cu-10%TiC	290	290	63.22	241
(YHT)	290	290	03,22	271

Таблица 6.8 – Результаты испытания прочности на сжатие



Рисунок 6.7 – Диаграмма сжатия образца Al-5%Cu-10%TiC (П-701)



Рисунок 6.8 – Диаграмма сжатия образца Al-5%Cu-10%TiC (УНТ)



Рисунок 6.9 – Сравнение сжатия образцов с П-701 и УНТ

Надо отметить, что оба образца в ходе испытаний при максимальной нагрузке 290 кН и времени эксперимента 290 секунд деформировались до формы шайбы без каких-либо признаков разрушения, поэтому по максимальным значениям нагрузки и деформации определялся не предел прочности, а предел текучести. Полученные значения для образцов на основе П-701 и УНТ составили соответственно 278 и 241 МПа, что, ожидаемо, больше прочности на растяжение и можно считать удовлетворительным результатом.

#### 6.4 Выводы по разделу

1. Пo исследования физических результатам характеристик литых образцов композиционных материалов, синтезированных на основах Al и Al-5%Си с применением всех углеродных форм, выявлено, что значения пористости не превышают критических значений, а уровень электропроводности соответствует показателям алюминиевых промышленных сплавов.

2. В ходе изучения литейных свойств образцов Al-5%Cu-10%TiC с оптимальным фазовым составом и морфологией установлено, что линейная

усадка образца с УНТ меньше, чем усадка образца на основе П-701, а снижение жидкотекучести обоих композитов составляет 6,45% по сравнению с матричным сплавом.

3. Исследование твердости всех синтезированных образцов композитов по методу Бринелля показало значительное ее повышение, причем на алюминиевой основе прирост твердости составил 7,5 - 27,8%, а на алюминиево-медной - 21,7 - 46,3%.

4. Изучение прочности на растяжение и сжатие образцов оптимальных составов позволило установить, что прирост прочности составляет более 40% при сохранении достаточного запаса пластичности.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты термодинамических расчетов показали возможность синтеза карбида титана по реакции Ti+C=TiC с применением следующих форм углерода: графит, алмаз, технический углерод, фуллерены С<sub>60</sub>, С<sub>70</sub>, углеродные нанотрубки С при начальной температуре алюминиевого расплава выше 850 °С. При меньших начальных температурах синтезируются нежелательные побочные фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и Al<sub>3</sub>Ti, количество которых убывает при увеличении начальной температуры. Графит, фуллерены С60 и С70, УНТ проявляют более высокую химическую активность и позволяют синтезировать ТіС в полном объеме без примесей побочных фаз Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и Al<sub>3</sub>Ti при начальных температурах расплава 1000 К, которая на 200 К меньше, чем в случае применения технического углерода и алмаза. В системе Al-Cu-Ti-C наибольшее количество упрочняющей фазы CuAl<sub>2</sub> образуется при использовании технического углерода. Результаты термодинамических исследований показывают, что для получения композитов Al-10% TiC и Al-5% Cu-10% TiC более предпочтительно использование таких форм углерода как графит, технический углерод (сажа), фуллерены С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub>, УНТ.

2. Экспериментальные исследования смешивания И прессования порошковой CBC-шихты Ti+C показали, что активированный уголь марок БАУ и АГ-2 характеризуется наименьшей степенью смешиваемости с порошком титана марки ТПП-7 и не обеспечивает прессуемость шихты, в то время как порошки графита С-1, технического углерода Т-900 и П-701, углеродные нанотрубки «Таунит» удовлетворительную показывают степень смешиваемости И обеспечивают образование прессовок шихты достаточной прочности. Данные микроструктурного и рентгенофазового анализов продуктов горения шихт Ti+C на воздухе и в аргоне подтвердили высокую реакционную способность графита С-1, технического углерода Т-900 и П-701, углеродных нанотрубок «Таунит», которые полностью вступают в реакцию с порошком титана и образуют целевую фазу карбида титана в виде пористого каркаса спекшихся частиц с размером от 2 до 50 мкм. Таким образом, при горении двойных смесей Ti+C без разбавления

инертным материалом, например, металлом, при использовании любой исследованной формы углерода, в том числе УНТ, не удается синтезировать карбид титана в высокодисперсном виде субмикронных или наноразмерных частиц.

3. Экспериментальные исследования показали, что все рассмотренные в работе формы углерода являются реакционноспособными и образуют карбид титана в результате реализации процесса СВС в расплаве чистого алюминия. При этом расплав играет роль разбавителя, способствует уменьшению размера частиц синтезируемого карбида титана и образованию его в высокодисперсном виде субмикронных частиц. Однако формирования композиционного материала Al-10%TiC оптимального фазового состава удается достичь с использованием только технического углерода марки П-701. Исследования микроструктуры показали наличие карбида титана в матрице КМ в виде отдельных, не спекшихся частиц с размером 200-500 нм, при этом синтезированная карбидная фаза в КМ близка к стехиометрическому составу, а отсутствие углерода в матричной основе указывает на полноценное протекание CBC-реакции. Остальные углеродные формы не способствуют достаточной полноте прохождения CBC, а также приводят к формированию нежелательной побочной фазы Al<sub>3</sub>Ti.

4. В расплаве сплава Al-5% Cu также все рассмотренные формы углерода реакционноспособными образуют частицы являются И карбида титана субмикронных размеров. Но формирование композиционного материала Al-5%Cu-10%TiC с оптимальными параметрами возможно только с применением технического углерода марки П-701 и углеродных нанотрубок «Таунит». При использовании П-701 синтезированная фаза карбида титана представляет собой разделенные частицы блочной формы с размером 100-200 нм, при этом в матричной основе наблюдаются только целевые элементы – Al и Cu. При УНТ использовании «Таунит» наблюдается достаточно равномерное распределение небольших скоплений и включений отдельных частиц карбидной фазы, но значительно более крупного размера 250-800 нм. Применение БАУ, АГ-2, С-1 и Т-900 в качестве исходного компонента шихты Ti+C при получении композита Al-5%Cu-10%TiC также не целесообразно по причинам присутствия нежелательной фазы Al<sub>3</sub>Ti и свободного углерода в составе композита.

5. Исследование плотности синтезированных композитов с использованием различных форм углерода показало, что по плотности образцы Наибольшей синтезированных композитов отличаются незначительно. плотностью обладают образцы Al-10% TiC (C-1) (2770 кг/м<sup>3</sup>) и Al-5% Cu-10% TiC (C-1) (2850 кг/м<sup>3</sup>). При исследовании пористости наилучший результат, то есть наименьшую пористость, показали образцы систем Al-10% TiC (C-1) и Al-5% Cu-10% ТіС (С-1) со значениями 2,03% и 2,57% соответственно. При использовании Т-900, П-701 и УНТ «Таунит» в расплаве Al-5%Cu значения пористости КМ снижаются по сравнению с с композитами на основе алюминия, при этом обратная тенденция наблюдается в случае использования БАУ, АГ-2 и С-1.

6. Результаты исследования механических свойств показали повышение твердости в синтезированных композитах с алюминиевой матрицей на 7,5% - 27,8%, в образцах с Al-5%Cu матрицей - на 22% - 46%. Лучшие образцы Al-5%Cu-10%TiC (П-701) и Al-5%Cu-10%TiC (УНТ) с твердостью 63 и 63,6 HB соответственно подвергались испытанию на растяжение и показали значительный рост предела прочности в сравнении с неармированным матричным сплавом Al-Cu: 223 и 203 МПа соответственно по сравнению с 135 МПа. При испытании на сжатие эти образцы выдержали максимальную нагрузку на установке, их предел текучести достиг значений 280 и 240 МПа соответственно, а деформация составила 59,70 и 63,22%.

7. В целом, результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что использование таких углеродных форм как активированный уголь, коллоидный графит и углеродные нанотрубки не дает преимуществ перед использованием технического углерода (сажи) для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении дисперсно-армированных литых алюмоматричных композиционных материалов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC, поэтому для практического применения при изготовлении таких AMKM методом

CBC целесообразно использовать такую форму углерода как технический углерод (сажа).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

 Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение / А. А. Батаев, В.А. Батаев.- Новосибирск: НГТУ, 2002.- 384 с.

2. Аналитический обзор: <u>https://www.marketsandmarkets.com</u>.

Конспект лекций по дисциплине «Новые материалы в металлургии» / Авт.
 Зборщик А.М. – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. – 253 с.

Фридляндер И.Н. Композиционные материалы с металлической матрицей /
И.Н. Фридляндер, К.И. Портной, В.Ф. Строганова, С.Е. Салибеков, В.М. Чубаров
// Авиационная промышленность, 1984. - №5. -11 с.

5. Adebisi A.A. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis / A.A. Adebisi, M.A. Maleque, M.M. Rahman // International Journal of Automotive and Mechanical Engineering, 2011. – Vol. 4. - p. 471-480.

6. Панфилов, Ал.А. Алюмоматричные композиционные материалы: структура, свойства и применение / Ал.А. Панфилов, А.В. Панфилов, В.А. Кечин [и др.] // Известия Международной Академии наук высшей школы, 2008. - №4 (46). – С. 155-162. ISSN 1815-0624.

7. Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering / Edited by Karl U. Kainer. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. 332 p.

8. Surappa M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities/ Sadhana. – Vol.28, Parts1&2, February/April 2003. – pp. 319–334.

9. Ковтунов, А. И. Жидкофазные способы производства слоистых композиционных материалов / А. И. Ковтунов, С. В. Мямин. – Тольятти : Тольяттинский государственный университет, 2016. - 135 с.

 Попов, В.А. Теоретическая оценка возможности получения металломатричных композитов с малым размером упрочняющих частиц/ В.А. Попов, А.В. Мармулев, М.Ю. Кондратенков //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – №1, 2005.- С. 52 -56. Портной К.И. Структура и свойства композиционных материалов / К.И.
 Портной, С.Е. Салибеков, И.Л. Светлов, В.М. Чубаров. — М.: Машиностроение,
 1979. – 255 с.

12. Современные композиционные материалы [Текст] / Под ред. Л. Браутмана и
Р. Крока ; Пер. с англ. Г. С. Петелиной [и др.] ; Под ред. [и с предисл.] И. Л. Светлова. - Москва : Мир, 1970. - 672 с.

13. Михеев, Р.С. Дискретно армированные композиционные материалы системы Al-TiC (обзор) / Р.С. Михеев, Т.А. Чернышова // Заготовительные производства в машиностроении, 2008. - №11. - С. 44-53.

14. Gupta, N. The solidification processing of metal-matrix composites: The Rohatgi Symposium / N.Gupta, K.G. Satyanarayana // Journal of Material Science, 2006. – Vol. 4. – No. 11. – p. 91-93.

15. Панфилов, А.А. Проблемы и перспективы развития производства и применения алюмоматричных композиционных сплавов / А.А. Панфилов, Е.С. Прусов, В.А. Кечин // Труды нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, 2013. - № 2 (99).- С. 210-217.

16. Щерецкий, А.А. Теоретические и технологические основы получения литых заготовок из композиционных материалов на основе алюминия и циркония с дисперсными частицами: дисс. ...докт. техн. наук. – Киев, 2007. - 453 с.

17. Гарбузова, А.К. Анализ современного состояния производства и применения карбида титана / А.К. Гарбузова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Л.С. Ширяева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета, 2014. - №1 (7). – с. 34 – 38.

18. Amosov A.P., Luts A.R., Latukhina E.I., Ermoshkin A.A. Application of SHS Processes for in situ Preparation of Alumomatrix Composite Materials Discretely Reinforced by Nanodimensional Titanium Carbide Particles (Review) // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2016. Vol. 57. No. 2. - pp. 106-112.

19. Kennedy A.R., Wyatt S.M. Characterizing particle-matrix interfacial bonding in particulate Al-TiC MMCs produced by different methods // Composites. Part A. 2001. Vol. 32. № 3-4. P. 555-559

20. Song I.H., Kim D.K., Hahn Y.D., Kim H.D. Synthesis of in-situ TiC-Al composite by dipping exothermic reaction process. Metals and Mater. Int. 2004. Vol. 10. No 3. P. 301-306.

21. Rana R.S., Purohit R., Das S. Review of recent studies in Al matrix composites. Int. J. of Scientific and Engineering Research. 2012. Vol. 3. No. 6. P. 1-16.

Pramod S.L. Aluminum – based cast in-situ composites: a review / S.L.
Pramod, Srinivisa R. Bakshi, B.S. Murty / J. of materials Eng. And Perfomance, 2015. –
24(6). – p. 2185-2207

23. Амосов А.П., Луц А.Р., Рыбаков А.Д., Латухин Е.И. Применение различных порошковых форм углерода для армирования алюмоматричных композиционных материалов углеродом и карбидом титана. Обзор. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020;(4):44-64

24. Kim, C.W. Combustion Synthesis and Densification of the TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al Composites / C.W. Kim, C.S.Kim, S.C. Koh, D.K.Kim// International Jornal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.-1996.- Vol.5.-№2. - p.159-167.

25. Ko, S.H. In-situ production and microstructures of iron aluminid/TiC composites / S.H. Ko, S.Hanada // Intermetallics.-1999.- №7.- p. 947-955.

26. Иванов Б.С. Исследование структурных и фазовых превращений в алюмокомпозитах систем Al-Cu, Al-Ni-Cu, Al-Mg при модифицировании их керамическими наночастицами: дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / Иванов Борис Сергеевич. – М., 2019. – 153 с.

27. Порошковые алюмокомпозиты системы Al-Cu с микродобавками оксидных наночастиц /Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Бармин А.А., Ризаханов Р.Р., Иванов Б.С., Ашмарин А.А., Лаптев И.Н., Рудштейн Р.И. Перспективные материалы. - 2016. - № 5. - С. 18-24.

28. Исследование структуры и свойств алюмокомпозитов с микродобавками наночастиц оксидов /Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Агуреев Л.Е., Лопатин В.Ю., Савушкина С.В., Бармин А.А., Иванов Б.С., Канушкин А.И., Ашмарин А.А., Лаптев И.Н. // Нанотехнологии: наука и производство. - 2017. - № 2. - С. 5-13.

29. Бунаков Н.А. Особенности микроструктуры и физико-механических свойств композиционного материала на основе алюминия с углеродными нанотрубками, полученного с использованием искро-плазменного спекания: дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / Бунаков Никита Андреевич. – Ульяновск, 2020. – 159 с.

30. Разработка методик введения дисперсий многостенных углеродных нанотрубок в полимерную и металлическую матрицы / Климов Е.С., Бузаева М.В., Давыдова О.А., Ваганова Е.С., Макарова И.А., Бунаков Н.А., Козлов Д.В. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2018. – Т. 20. – № 4 (3).

31. Исследование взаимосвязи микроструктуры и механических свойств композиционного материала "Алюминий-Многостенные углеродные нанотрубки", полученного искро-плазменным спеканием / Бунаков Н.А., Голованов В.Н., Козлов Д.В., Ефимов М.С., Белобров И.С., Адамович А.А. // Инженерная физика. – 2020. – № 4. – С. 26–38.

32. Конструкционные материалы: Справочник / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем,
Н.А. Буше и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. –
688 с.

33. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: учебное пособие / Ю. А. Курганова, А. Г. Колмаков. — Москва: Издательство МГТУ им.
Н. Э. Баумана, 2015. — 141, [3] с., ил. ISBN 978-5-7038-4082-5

34. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Перспективы применения алюмоматричных композиционных сплавов в машиностроении // Литейщик России. – 2012. – №9. – С.16 – 19.

35. Ермошкин, А.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных наночастицами карбида титана: дисс. ...канд. техн. наук.- Самара.- 2015.- 243 с.
36. Liquid pressure forming of aluminium matrix composites/ Cast Metal & Diecasting Times. September 2006.

37. Patent CN 102260814 B. In situ nano TiC ceramic particle based composite material and preparation method thereof / 09.01.2013.

38. Barekar N., Tzamtzis S., Dhindaw B.K., Patel J., Hari Babu N., Fan Z. Processing of aluminum-graphite particulate metal matrix composites by advanced shear technology/ Journal of Materials Engineering and Performance. Published on-line: 18 February 2009.

39. Patent US 20140170013 A1. In situ combustion synthesis of titanium carbide (TiC) reinforced aluminum matrix composite [Text]/ Ahmed Mohammed Nabawy, Khalil Abdelrazek Khalil, Abdurahman M. Al-Ahmari//19.06.2014.

40. Anand Kumar, Manas Mohan Mahapatra, Pradeep Kumar Jha. Fabrication and Characterizations of Mechanical Properties of Al-4.5%Cu/10TiC Composite by In-Situ Method // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering.- 2012. – 11. P. 1075-1080.

41. Mazaheri, M. Comparison of microstructural and mechanica properties of Al–TiC,Al–B<sub>4</sub>C and Al–TiC–B<sub>4</sub>C / M. Mazaheri, R Meratian, A .Emadi, R.Najarian // Materials Science and Engineering, 2013.- Vol.A 560.- P.278-287.

42. Курганова, Ю.А. Литейные методы изготовления дисперсно упрочненных КМ на основе алюминиевых сплавов и особенности технологических операций при производстве изделий / Ю.А. Курганова // Технология металлов, 2007.- №9.- С. 40 – 43.

43. Михеев, Р.С. Разработка композиционных материалов системы Al-Ti-TiC / Р.С. Михеев, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, Т.А. Чернышова // Физика и химия обработки материалов, 2009. – №3. – С. 85-90.

44. Курганова, Ю.А. Перспективы развития металломатричных композиционных материалов промышленного назначения / Ю.А. Курганова // Сервис в России и за рубежом, 2012. - №3 (30)

45. Калашников И.Е. Развитие методов армирования и модифицирования структуры алюмоматричных композиционных материалов. Автореф. дис....докт.техн. наук. Москва: ИМЕТ РАН, 2011. – 50 с.

46. Быков, П.А. Определение износа и построение карт трения при трибологических испытаниях алюмоматричных композиционных материалов / П.А. Быков, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Л.И. Кобелева, А.Г. Колмаков // Ученые записки ЗабГУ, 2015. - №3 (62). – с.30-37.

47. Аксенов, А.А. Оптимизация состава и структуры композиционных материалов на алюминиевой и медной основе, получаемых жидкофазными методами и механическим легированием. Автореф. дис....докт.техн. наук. Москва: МИСиС, 2007. – 38 с.

48. Рафальский, И.В. Ресурсосберегающий синтез сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов и интеллектуальные методы контроля металлургических процессов их получения / И.В. Рафальский. – Минск: БНТУ, 2016. - 308 с.

49. Долматов, А.В. Карбидообразование при кавитационном воздействии на расплавы АІ-Ті для получения композитов / А.В. Долматов, Э.А.Пастухов, Н.А. Ватолин, Э.А. Попова, Л.Е. Бодрова, А.В. Киселев// Технология металлов.- 2004.-№10.- С.24-26.

50. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов / сб.науч.трудов.- М.: Наука.- 1973.- 258 с.

51. Крушенко, Г.Г. Модифицирование доэвтектического алюминиевокремниевого сплавов нанопорошком нитрида титана при литье сложнонагруженных деталей транспортных средств /Г.Г. Крушенко // Технология машиностроения.- 2008.- № 11.- С.5-7.

52. Крушенко, Г.Г. Средства и технологии увеличения содержания нанопорошков в алюминиевых модифицирующих прутках /Г.Г. Крушенко // Нанотехника.-2011.- № 3.- С.55-64.

53. 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.

54. Hartaj Singh, Sarabjit, Nrip Jit, Anand K Tyagi. An overview of metal matrix composite: processing and SiC based mechanical properties/ Journal of Engineering Research and Studies. – 2011. – Vol. II/ Issue IV/October-December. – p.72-78.

55. Bonollo, F. Cilinder liners in aluminium matrix composite by centrifugal casting /
Bonollo F., Moret A., Gallo S., Mus C. // La metallurgia Italiana, 2004. – №6. – p. 4955.

56. Xiangfa, Liu. The relationship between microstructure and refining performance of Al-Ti-C master alloys / Liu Xiangfa, Wang Zhenqing, Zhang Zuogui, Bian Xiufang// Materials Science and Engineering.- 2002.- Vol.332A.- p.70-74.

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

58. Гаврилин И.В. САМ-процесс – метод композиционного литья/Литейное производство, 1996. – №9. – С. 28-29.

59. Мержанов, А.Г. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций: Открытия СССР / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро // Бюл. изобр., 1984.- №32.- С.3.

60. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособ. / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов: Под научной редакцией В.Н. Анциферова// М.: Машиностроение–1, 2007. – 567 с.

61. Амосов А.П. Литые СВС-композиты/ Литейное производство, 1999. – №1. –
С. 36-37.

62. Кандалова Е.Г. Разработка технологии получения модифицирующих лигатур Al-Ti и Al-Ti-B на основе процесса CBC / Диссертация на соиск. уч. степени кандидата наук.- Самара.- 2000.- 190 с.

Левашов, Е. А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид. - М. : МИСиС, 2011. - 377 с.

64. Амосов А.П., Никитин В.И., Никитин К.В., Рязанов С.А., Ермошкин А.А. Научно-технические основы применения процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для создания алюмоматричных литых армированных композиционных сплавов, дискретно наноразмерными керамическими частицами // Наукоемкие технологии в машиностроении, 2013. -№ 8 (26).- C. 3-9.

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

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

67. Yang, Bin. Effect of Ti/C additions on the formation of Al<sub>3</sub>Ti of in situ TiC/Al composites /Bin Yang, Guoxiang Chen, Jishan Zhang//Materials & Design, 2001.-Vol.22.-p.645-650.

68. Lu, L. In situ synthesis of TiC composite for structural application / L. Lu, Lai M.O., Yeo J.L. // Composite Structures, 1999.- Vol.47.- p.613-618.

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

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

71. Patent US 20140219861 A1. Method of producing particulate-reinforced composites produced thereby / Qingyou Han, Zhiwei Liu// 07.08.2014.

72. D.Sai Chaitanya Kishore. Investigation of cutting force, surface roughness and flank wear in turning of in situ Al6061-TiC metal matrix composite / D.Sai Chaitanya Kishore, K. Prahlada Rao, A. Mahamani // Procedia Materials Science, 2014. – Vol. 6. – p. 1040-1050.

73. Ram Naresh Rai. Forming Behavior of Al-TiC In-situ Composites / Ram Naresh Rai, A.K. Prasada Rao, G.L. Dutta, M. Chakraborty // Materials Science Forum, 2013.-Vol. 765.- P.418-422.

74. Терентьев Н.А. Исследование и разработка литейных технологий при получении дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04 / Терентьев Никита Анатольевич. Красноярск, 2017. 114 с.

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

Nikitin, V.I. SHS Usage for Aluminum Master Alloy Production with High Modification Property / V.I Nikitin, A.I. Chmelevskich, A.P. Amosov, A.G. Merzhanov
// Self-Propogating High-Temperture Synthesis. The 1<sup>st</sup> International Symposium. – Alma-Ata, 1991. – P.196.

77. Хмелевских, А.И. О возможности получения CBC-лигатуры Al-Zr /A.И.
Хмелевских, В.И. Никитин, А.П. Амосов, А.Г. Мержанов // Наследственность в литых славах: тез. докл. V науч.-техн. конф. Самара: СамГТУ, 1993. – С. 141-143.
78. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

алюминиевых сплавов / А.Р. Луц, А.Г. Макаренко // Самара: СамГТУ, 2008. – 175 с.

79. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной фазы карбида титана из смесей порошков в расплаве алюминия /А.Р. Луц, А.П. Амосов, А.А. Ермошкин, А.А. Ермошкин, К.В. Никитин, И.Ю. Тимошкин / Изв. ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2013. - № 3. - С. 28-35

80. Амосов, А.П. Применение процессов СВС для получения in-situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами: обзор / А.П. Амосов, А.Р. Луц, Е.И. Латухин, А.А. Ермошкин / Изв. Вузов. Цветная металлургия, 2016. - №1.- С. 39-49

81. Панфилов, Ал.А. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы, армиованные эндогенными и экзогенными керамическими и интерметаллидными фазами / Ал.А. Панфилов, А.В. Панфилов, В.А. Кечин // Литейщик России, 2008.-№7.- С.60-64.- ISSN 1684-1085.

82. Панфилов, Ал.А. Трибологические характеристики алюмоматричных композиционных материалов, полученных in-situ процессом / Ал.А. Панфилов, А.В. Панфилов, В.А. Кечин // Литейщик России, 2007.- №10.- С.22-24.- ISSN 1684-1085.

83. Chrysanthou, A. Self-propogating High-temperature Synthesis of TiC in molten aluminium / A.Chrysanthou, Z. Zhang, O.P. Modi, P. Egizabal // IX Int. Symposium on Self-propogating High-temperature Synthesis (Dijon, France), 2007.- 1-5 July.

84. Tjong S. Ch. Novel Nanoparticle-Reinforced Metal Matrix Composites with Enhanced Mechanical Properties. Adv. Eng. Mater., 2007.- Vol. 9.- No. 8.- p.639-652.

85. Casati R., Vedani M. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles - A Review. Metals. 2014. No. 4. P. 65-83. DOI: 10.3390/met4010065.

86. Колокольцев С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения. Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2012.- 296 с.

87. Курганова Ю.А. Разработка и применение дисперсно упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении. Автореф. дис....докт.техн. наук. Москва: ИМЕТ РАН, 2008.

88. Goussous S., Xu W., Wu X., Xia. Al-C nanocomposites consolidated by backpressure equal channel angular pressing. Composite Science and Technology. 2009. Vol.69. P. 1997-2001. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.05.004.

89. Samer N., Andrieux J., Gardiola B., Karnatak N., Martin O., Kurita H., Chaffron L, Gourdet S., Lay S., Dezellus O. Microstructure and mechanical properties of an Al-TiC metal matrix composite obtained by reactive synthesis. Composites: Part A. 2015. Vol. 72. P. 50-57. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.02.001.

90. Hajalilou A., Hashim M., Nahavandi M., Ismail I. Mechanochemical carboaluminothermic reduction of rutile to produce TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite.

Advanced Powder Technology. 2014. Vol. 25. P. 423-429. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apt.2013.07.004.

91. Mehrizi M.Z., Beygi R., Eisaabadi Gh. Synthesis of  $Al/TiC-Al_2O_3$ nanocomposite by mechanical alloying and subsequent heat treatment. Ceramics International. 2016. Vol. 42. P. 8895–8899. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.144.

92. Hu Q., Luo P., Yan Y. Microstructures, densification and mechanical properties of TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al composite by field-activated combustion synthesis. Materials Science and Engineering. 2008. Vol. A 486. P. 215–221. DOI: 10.1016/j.msea.2007.08.075.

93. Son S.-G., Lee B.-H., Lee J.-M., Lee J.-C. Low-temperature synthesis of (TiC+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al alloy composites based on dopant-assisted combustion. J. of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 649. P. 409-416. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.153.

94. Jerome S. Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of in-situ Al–TiC composites. Tribology International. 2010. Vol. 43. P. 2029-2036. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.05.007.

95. Ranjit B., Yadav D., Suhas G. Effect of friction stir processing (FSP) on microstructure and properties of Al–TiC in situ composite. Mat. Science and Engineering. 2011. Vol. A 528.13. P. 4732-4739.

96. Yücel B. Response to thermal exposure of  $Al/K_2TiF_6/C$  powder blends. J. of Alloys and compounds. 2008. Vol. 455.1. P. 164-167.

97. Song M. S. In situ fabrication of TiC particulates locally reinforced aluminum matrix composites by self-propagating reaction during casting. Materials Science and Engineering. 2008. Vol. A 473. P. 166-171. DOI: 10.1016/j.msea.2007.03.086.

98. Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H. Composites Fabricated by a Thermally Activated Reaction Process in an Al Melt Using Al-Ti-C-CuO Powder Mixtures. Part I: Microstructural Evolution and Reaction Mechanism. Metallurgical and Materials Transactions. 2014. Vol. 45 A. P.5667-5678. DOI: 10.1007/s11661-014-2476-x.

99. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Прокудина В.К. Применение углерода в СВС-процессах. Техника машиностроения. 2003. No. 1 (41). С.59-65.

100. Isıl K. Production of TiC reinforced-aluminum composites with the addition of elemental carbon. Materials Letters. 2005. Vol. 59. P. 3795-3800. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.06.032.

101. Peijie Li, Kandalova E.G., Nikitin V.I., Makarenko A.G., Luts A.R., Yanfei Zh. Preparation of Al-TiC composites by self-propagating high-temperature synthesis. Scripta Mater. 2003. Vol. 49, No. 7. P. 699-703.

102. Peijie Li, Kandalova E.G., Nikitin V.I. In situ synthesis of Al–TiC in aluminum melt. Materials Letters. 2005. Vol. 59. P. 2545 - 2548. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.03.043.

103. Sujith S.V., Mahapatra M.M., Mulik R.S. An investigation into fabrication and characterization of direct reaction synthesized Al-7079-TiC in situ metal matrix composites. Archives of civil and mechanical engineering. 2019. Vol. 19. P. 63-78. DOI: doi.org/10.1016/j.acme.2018.09.002.

104. Витязь П.А., Сенють В.Т., Хейфец М.Л., Соболь С.Ф., Колмаков А.Г. Технологические основы синтеза композиционных наноструктурированных материалов на основе алюминиевых сплавов. Наукоемкие технологии в машиностроении. 2016. No. 8. C. 3-12.

105. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, свойства и применение. Успехи химии. 2007. No. 76 (4). С. 375-397.

106. Кулакова И.И., Корольков В.В., Яковлев Р.Ю., Карпухин А.В., Лисичкин Г.В. Строение частиц химически модифицированного наноалмаза детонационного синтеза. В сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Киев. 2009. No. 12. C. 299-305.

107. Sakovich G.V., Vorozhtsov S.A., Vorozhtsov A.B., Potekaev A.I., Kulkov S.N. Physical and mechanical properties of composites and light alloys reinforced with detonation nanodiamonds. Russian Physics Journal. 2016. Vol. 59. No. 3. P. 435-441. DOI: 10.1007/s11182-016-0791-y.

108. Popov V.A., Shelekhov E.V., Prosviryakov A.S., Presniakov M.Y., Senatulin B.R., Kotov A.D., Khomutov M.G. Particulate metal matrix composites development

on the basis of in situ synthesis of TiC reinforcing nanoparticles during mechanical alloying. J. of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 707. P. 365-370. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.051.

109. Cao C, Ling H., Murali N., Li X. In-situ molten salt reaction and incorporation of small (10 nm) TiC nanoparticles into Al. Materialia. 2019. Vol. 7. 100425. DOI.org/10.1016/j.mtla.2019.100425.

110. Shin J., Choi K., Shiko S., Choi H., Bae D. Mechanical damping behavior of Al/C60-fullerene composites with supersaturated Al-C phases. Composites Part B. 2015. Vol. 77. P. 194-198. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.006.

111. Choi H.J., Shin J.H., Bae D.H. Self-assembled network structures in  $Al/C_{60}$  composites. Carbon. 2010. Vol. 48. P. 3700 – 3707. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.06.013.

112. Asgharzadeh H., Faraghi H., Kim H. S. Fabrication of Fullerene-Reinforced Aluminum Matrix Nanocomposites. Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2017.
Vol. 30 (10). P. 973-982. DOI: 10.1007/s40195-017-0629-9.

113. Choi K., Seo J., Bae D., Choi H. Mechanical properties of aluminum-based nanocomposite reinforced with fullerenes. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2014. Vol. 24. P. s47–s52. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63287-8.

114. Agarwal A., Bakshi S.R., Lahiri D. Carbon nanotubes reinforced metal matrix composites. CRC Press is an imprint of Taylor and Francis Group. 2011. P. 295.

115. Бунаков, Н.А., Козлов Д.В., Голованов В.Н., Климов Е.С., Ефимов М.С. Композиционный материал на основе алюминия с добавлением многостенных углеродных нанотрубок: получение, структура, свойства. Известия вузов. Поволжский регион. 2016. No. 2 (38). С. 134-146. DOI 10.21685/2072-3040-2016-2-11.

116. Esawi A.M.K., Morsi K., Sayed A., Abdel Gavard A., Borah P. Fabrication and propertis of dispersed carbon nanotube-aluminum composites. Materials Science and Engineering. 2009. Vol. A508. P. 167-173. DOI: 10.1016/j.msea.2009.01.002.

117. Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Li A.B. Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. Materials Science and Engineering. 2007.Vol. A444. P. 138-145. DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.057.

118. Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Ma Y.X. Damping characteristics of carbon nanotube reinforced aluminum composite. Materials Letters. 2007. Vol. 61. P. 3229-3231. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.073.

119. Bakshi S. R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review. Int. Materials Reviews. 2010. Vol. 55, No 1. P. 41-64. DOI: 10.1179/095066009x12572530170543.

120. Jiang L., Fan G., Li Z., Kai X., Zhang D., Chen Z., Humphries S., Heness G., Yeung W. Y. An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder. Carbon. 2011. Vol. 49. P. 1965–1971. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.01.021.

121. Noguchi T., Magario A., Fukazawa S., Shimizu S., Beppu J., Seki M. Carbon Nanotube/Aluminium Composites with Uniform Dispersion. Materials Transactions.
2004. Vol. 45. No. 2. P. 602 - 604. DOI: 10.2320/matertrans.45.602.

122. Mirzaee O., Alizad-Farzin Y. A Case Study for Fabrication of MWCNT-TiO<sub>2</sub> Hybrid Reinforced Aluminium Matrix Nanocomposites. Mechanics of Advanced Composite Structures. 2014. Vol. 2. P. 107 - 111.

123. Tu J.P., Yanga Y. Z., Wanga L.Y., Mab X.C., Zhang X.B. Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites. Tribology Letters. 2001. Vol. 10. No. 4. P. 225-227.

124. Chen B., Umeda J., Kondoh K. Study on Aluminum Matrix Composites Reinforced with Singly Dispersed Carbon Nanotubes. J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy. 2017. Vol. 65. No. 3. P. 139-144. DOI: 10.2497/jjspm.65.139.

125. Raju K. S. R., Raju V. R., Raju P. R. M., Rajesh S., Partha G. Enhancement of the mechanical properties of an aluminum metal matrix nanocomposite by the hybridization technique. J. mater res technol. 2016. Vol. 5(3). P. 241–249. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.11.005.

126. Alekseev A.V., Dubov D.Yu., Predtechenskiy M.R. Influence of Carbon Nanotubes on Mechanical Propertis of Cast Aluminum, Grade A5. Inorganic Materials: Applied Research. 2018. Vol.9. No. 2. P. 270-278. DOI: 10.1134/S2075113318020028.
127. Li Q., Rottmair C. A., Singer R.F. CNT reinforced light metal composites

produced by melt stirring and high pressure die casting. Composites Science and Technology. 2010. Vol. 70. P. 2242-2247. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.05.024.

128. Jin S., Shen P., Zhou D., Jiang Q. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-TiCx particles with different shapes by using carbon nano-tube as C source. Nanoscale Research Letters. 2011. Vol. 6:515.

129. Zhou D., Qiun F., Jiang Q. The nano-sized TiC particle reinforced Al-Cu matrix composite with superior tensile ductility. Materials Science and Engineering. 2015. A 622. P. 189–193. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.006.

130. Uddin S. M., Mahmud T., Wolf C., Glanz C., Kolaric I. Volkmer C., Höller H., Wienecke U., Roth S., Fecht H.-J. Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites. Composites Science and Technology. 2010. Vol. 70. P. 2253–2257. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.07.012.

131. Shin S.E., Choi H.J., Shin J.H., Bae D.H. Strengthening behavior of few-layered graphene/aluminum composites. Carbon. 2015. Vol. 82. P. 143-151. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.044.

132. Guan R., Wang Y., Zheng S., Su N., Ji Z., Liu Z., An Y., Chen B. Fabrication of aluminum matrix composites reinforced with Ni-coated graphene nanosheets. Materials Science and Engineering. 2019. Vol. A 754. P. 437-446. DOI: doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.068.

133. Li J., Zhang X., Geng L. Improving graphene distribution and mechanical properties of GNP/Alcomposites by cold drawing. Materials and Design. 2018. Vol. 144. P. 159-168. DOI: doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.024.

134. Yu Z., Yang W., Zhou C., Zhang N., Chao Z., liu H., Cao Y., Sun Y., Shao P., Wu G. Effect of ball milling time on graphene nanosheets reinforced Al6063composite

fabricated by pressure infiltration method. Carbon. 2019. Vol. 141. P. 25-39. DOI: doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.041.

135. Елшина Л. А., Мурадымов Р. В., Квашничев А. Г., Вичужанин Д. И., Молчанова Н.Г., Панкратов А. А. Синтез новых металломатричных композитных материалов Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–графен. Расплавы. 2017. No.3. C.185-200.

136. Yolshina L.A., Muradymov R.V., Korsun I.V., Yakovlev G.A., Smirnov S.V. Novel aluminum-graphene and aluminum-graphite metallic composite materials: Synthesis and properties. J. of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 663. P. 449-459. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.084.

137. Ahmad I., Yazdani B. Zhu Y. Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Ceramics Nanocomposites. Nanomaterials. 2015. Vol. 5. P. 90-114. DOI: 10.3390/nano5010090.

138. Turan M. E. Investigation of mechanical properties of carbonaceous (MWCNT, GNPs and C60) reinforced hot-extruded aluminum matrix composites. J. of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 788. P. 352-360. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.253.

139. Jia H., Zhang Z., Qi Z., Liu G., Bian X. Formation of nanocrystalline TiC from titanium and different carbon source by mechanical alloying. J. of alloys and compound. 2009. Vol. 472. P. 97-103. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.04.070.

140. Dongdong Z., Hao G., Jingfeng L., Chao W., Jinguo W. Effect of Cu-Ti-C reaction composition on reinforcing particles size of TiCx/Cu composites. J. of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2018. Vol. 33. No.1. P. 43-48. DOI: doi. org/10.1007/s11595-018-1783-2.

141. Robles-Hernández F.C., Calderon H.A. Nanostructured Metal Composites Reinforced with Fullerenes. J. of the Minerals, Metals and Materials Society. 2010.Vol. 62. No 2. P. 63-68. DOI: 10.1007/s11837-010-0034-6.

142. Qiu F., Tong H.-T., Gao Y.-Y., Zou Q., Dong B.-X., Li Q., Chu J.-G., Chang F., Shu S.-L., Jiang Q.-C. Microstructures and Compressive Properties of Al Matrix Composites Reinforced with Bimodal Hybrid In-Situ Nano-/Micro-Sized TiC Particles. Materials. 2018. Vol. 11. 1284. DOI: 10.3390/ma11081284.
143. Gao Y.-Y., Qiu F., Liu T.-S., Chu J.-G., Zhao Q.-L., Jiang Q.-C. Effects of carbon source on TiC particles distribution, tensile and abrasive wear properties of insitu TiC/Al-Cu nanocomposites prepared in the Al-Ti-C system. Nanomaterials. 2018. No. 8. P. 610. DOI: 10.3390/nano8080610.

144. Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. 336 с.

145. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 400 с.

146. Lebedev B.V., Tsvetkova L.Ya., Zhogova K.B. Thermodinamics of allotropic modifications of carbon: Synthetic diamond, grafite, fullerene C60 and carbine / Thermochim. Acta. 1997. V. 299. P. 127-131

147. P. Delha`es, J.P. Issi, S. Bonnamy and P. Launois. Polymorphism and Structure of Carbons / Lecture Notes in Physics. 2006. P.1-48. DOI: 10.1007/3-540-37586-4\_1

148. Касаточкин В.И., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П., Коршак В.В., Структурная химия углерода. Наука. Москва. 1969. С. 17.

149. Jorio A., Pimenta M.A, Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering / New J. Phys. 2003. V.5. P. 1-139.

150. Патров Б. В., Сладков И. Б. Физическая химия. Ч. 1 : учеб. пособие. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. — 127 с. — <u>ISBN 978-5-7422-2206-4</u>.

151. Курдюмов А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибиков. М: МИСИС, 2011. - 615 с.

152. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия [Текст]. – Взамен ГОСТ 6217-52; Введ. с 21.05.74. Москва: Изд-во стандартов, 1992. – 8 с.

153. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия [Текст]. – Взамен ГОСТ 6217-52; Введ. с 21.05.74. Москва: Изд-во стандартов, 1992. – 8 с.

154. ГОСТ Р 56358-2015. Уголь активированный АГ-2. Технические условия [Текст]. Введ. с 01.07.2016. Москва: СТАНДАРТИНФОРМ, 2016. – 8 с.

155. ТУ 113-08-48-62-90. Препарат коллоидно-графитовый водный. Технические условия [Текст]. – Взамен ОСТ 6-08-429-74; Введ. с 01.01.91. ВПО «Минудобрения», 1991. – 37 с.

156. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия [Текст]. Взамен ГОСТ 7885-77; Введ. с 01.01.88. Москва: Изд-во стандартов, 25.11.2002. – 23 с.

157. ТУ 2166-001-02069289-2007. Материал углеродный наноструктурный "ТАУНИТ". Технические условия [Текст]. Введ. с 01.04.2008. Тамбов: Тамбовский ИТЦ машиностроения, 01.04.2008. – 21 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Акты внедрения результатов диссертационной работы



ООО «Научно-производственный центр «Самара» 🐺 Юридический адрес: Россия, 443001, г. Самара, ул. Ульяновская/Ярмарочная, д. 52/55 ♀ Фактический/почтовый адрес: Россия, 443022, г. Самара, Гаражный проезд, д. 3, лит. Е 🛥 +7 (846) 932-03-23 📞

+7 (846) 932-03-23 Soffice enpcsamara.ru

**УТВЕРЖДАЮ** Управляющий ООО «НПЦ «Самара» 000 Максимук А.В. «HITT «17 сентября 2021 г.

П.Е. Юдин

С.С. Петров

М.В. Богатов

AKT

### об использовании результатов диссертационной работы А.Д. Рыбакова «Применение различных форм углерода для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении алюмоматричных композиционных материалов»

Настоящим актом подтверждается, что в период 6 – 16 сентября 2021 г. в ООО НПЦ Самара были проведены испытания механических свойств представленных образцов алюмоматричных композиционных материалов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC, разработанных в диссертационной работе Рыбакова Антона Дмитриевича «Применение различных форм углерода для CBC высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении алюмоматричных композиционных материалов». Механические свойства представленных образцов алюмоматричных композиционных материалов показали их соответствие заявленным повышенным механическим свойствам и рекомендованы к практическому применению в качестве легких конструкционных материалов для изготовления деталей нефтепромыслового оборудования с облегченным весом.

Директор по науке, к.т.н.

Начальник аналитического отдела, к.ф.-м.н.

Инженер испытательной лаборатории 1 кат



## Общество с ограниченной ответственностью «САМАРСКИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»

Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 tribo@rambler.ru, samaratribo@gmail.com

> **УТВЕРЖДАЮ** Генеральный директор ООО «САМАРСКИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»

> > центр»

«Самарский «Самарский трибологическим стрибологическим стрибологическим стрибологическим стримания и стрибологическим стримания с

д.т.н. И.Д. Ибатуллин

АКТ об использовании результатов диссертационной работы А.Д. Рыбакова «Применение различных форм углерода для СВС высокодистерсного карбида титана в расплаве при получении алюмоматричных композиционных материалов»

Настоящим актом подтверждается, что в период с 20 по 23 сентября 2021 года в ООО «САМАРСКИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР» проведены испытания трибологических характеристик алюмоматричных композиционных материалов, разработанных в диссертационной работе Рыбакова Антона Дмитриевича «Применение различных форм углерода для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении алюмоматричных композиционных материалов». Для нетермообработанных литых образцов Al-5%Cu-10%TiC и Al-5%Cu-2%Mn-10%TiC испытания при сухом трении скольжения по стали 17НЗМА на торцевом трибометре дали результаты: коэффициенты трения 0,324 и 0,393; предельная нагрузка схватывания – 21,4 и 29,3 кГс/см<sup>2</sup>; общий износ - 0,73 и 0,12 мм соответственно, что на 20,8-38,7% меньше, чем при трении матричных сплавов Al-5%Cu и Al-5%Си-2%Мп. Твердость нетермообработанных образцов композитов Al-5%Си-10%ТiС и Al-5%Cu-2%Mn-10%TiC составляет соответственно 63 и 60 HB, а после проведения термической обработки по режиму Т6 поднимается до значений 72.3 и 78.4, что позволяет надеяться на еще более высокий уровень трибологических свойств этих композитов после термообработки. Алюмоматричные композиционные материалы, разработанные в диссертационной работе Рыбакова А.Д., рекомендованы к практическому применению для изготовления износостойких деталей узлов трения и автомобильных двигателей.

Старший научный сотрудник, к.т.н.

Ведущий инженер

A mark

А.Р. Галлямов А.И. Потапкин



МИНОБРНАУКИ РОССИИ федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»)



#### АКТ

### использования материалов диссертационной работы РЫБАКОВА Антона Дмитриевича

Настоящим актом подтверждается, что в 2019-2021 г.г. в Центре литейных технологий кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета были проведены исследования по получению алюмоматричных композитов, разработанных в диссертационной работе Рыбакова Антона Дмитриевича «Применение различных форм углерода для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении алюмоматричных композиционных материалов».

Результаты исследований подтвердили, что все рассмотренные в работе формы углерода являются реакционноспособными и образуют карбид титана в расплаве на алюминиевой основе. При этом расплав играет роль разбавителя и способствует уменьшению размера частиц синтезируемого карбида титана и образованию высокодисперсного карбида титана. Формирования композиционного материала оптимального фазового состава и структуры удается достичь только с использованием технического углерода марки П 701. Размер частиц армирующей фазы карбида титана в конечном образце композита составил 200-500 нм. Остальные углеродные формы не способствуют достаточной полноте прохождения CBC, а также приводят к формированию нежелательной побочной фазы Al<sub>3</sub>Ti.

В целом, результаты проведенных экспериментальных исследований подтверждают, что использование таких углеродных форм как активированный уголь, коллоидный графит и углеродные нанотрубки не дает преимуществ перед использованием технического углерода (сажи) для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении дисперсноармированных литых алюмоматричных композиционных материалов, поэтому для практического применения при изготовлении таких АМКМ методом СВС рекомендуется использовать такую форму углерода как технический углерод (сажа).

Заведующий кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии», руководитель ЦЛТ СамГТУ, д.т.н., профессор

В.И. Никитин

Заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» д.ф.-м.н., профессор

П. Амосов



МИНОБРНАУКИ РОССИИ федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»

(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)



### АКТ

## внедрения материалов диссертационной работы РЫБАКОВА Антона Дмитриевича в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что Рыбаковым Антоном Дмитриевичем было произведено внедрение результатов диссертационной работы «Применение различных форм углерода для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении алюмоматричных композиционных материалов» в учебный процесс на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» факультета машиностроения, металлургии и транспорта ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ).

Материалы диссертации были использованы при подготовке бакалавров по направлению 22.03.01 - Материаловедение и технологии материалов (профиль «Материаловедение и технология новых материалов») и магистров по и технологии материалов Материаловедение 22.04.01 направлению самораспространяющегося «Технологии программа (магистерская высокотемпературного синтеза порошковых и композиционных наноматериалов и нанопокрытий»). Полученные экспериментальные данные и методики, разработанные в диссертации, вошли в лекции и лабораторные работы по дисциплинам «Процессы получения наноматериалов», «Свойства и применение наноматериалов» и «Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», а также были использованы при подготовке курсовых проектов и выпускных квалификационных работ бакалавров и магистрантов.

Декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта СамГТУ, д.т.н.

К.В. Никитин

Заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», д.ф.-м.н.

А.П. Амосов