

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ УПРОЧНЯЮЩИМИ ФАЗАМИ TiB<sub>2</sub> И TiC МЕТОДОМ СВС В РАСПЛАВЕ

<sup>1</sup>ПАНТЕЛЕЕВА А. В., <sup>2</sup>НИКОНОВА Р. М.

<sup>1</sup> Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

<sup>2</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

**АННОТАЦИЯ.** С использованием технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в расплавах («in situ») получены композиты Al-TiC и Al-TiB. Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, спектрального анализа показано, что применяемая технология «in situ» приводит к формированию карбида TiC, интерметаллида Al<sub>3</sub>Ti и борида TiB<sub>2</sub>. Дисперсные выделения упрочняющих фаз модифицируют алюминий. Модифицирующее воздействие проявляется в уменьшении размера зерна и увеличении значения микротвердости.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** алюминий, композит, модифицирование, СВС в расплавах.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечено большое количество исследований, посвященных разработке композитов на основе алюминиевой матрицы, что связано с такими свойствами этих материалов, как высокие удельная прочность, модуль упругости, сопротивление износу, жесткость и т.д. Наиболее широкое применение находят композиты на основе алюминиевой матрицы с керамическими упрочняющими фазами типа SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub> и TiC [1 – 6]. Повышенный интерес, например, к карбиду титана вызван его высокими твердостью и модулем пластичности, низкой плотностью и хорошей однородностью распределения частиц TiC в алюминиевой матрице за счет хорошей смачиваемости жидким алюминием. Кроме того, в алюминии TiC играет роль не только упрочняющей фазы, но и центра кристаллизации, что способствует измельчению зерна композитного сплава [7 – 9].

Одним из перспективных методов получения композитов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [5, 8]. СВС – это процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, проводимый с целью синтеза веществ материалов. СВС представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи [8]. Метод СВС в расплаве, который относят к технологиям «in situ», является разновидностью СВС. Он объединяет традиционную литейную практику и самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Процесс образования композита методом СВС в расплаве заключается в том, что упрочняющие фазы синтезируют из исходных элементов или их соединений непосредственно в расплаве, что позволяет получать композиты в одну стадию и обеспечивать термодинамическую устойчивость. Упрочняющие фазы не вносятся извне с поверхностями, обычно загрязненными оксидами и адсорбированными газами и влагой, а образуются непосредственно в объеме сплава. В этом случае границы раздела между частицами упрочняющей фазы и алюминием свободны от оксидов, что существенно повышает межфазную прочность. В процессе синтеза упрочняющих частиц непосредственно в расплаве обеспечивается более плотный контакт и хорошая адгезия между матрицей и упрочняющими фазами композиционного сплава. Основными достоинствами метода являются низкие энергозатраты и себестоимость продукции, высокая производительность, возможность управления структурой и свойствами синтезируемого продукта [2, 6, 9].

Цель настоящей работы – получение методом СВС в расплаве литых алюмоматричных материалов, армированных наночастицами, последующий структурно-фазовый анализ полученного дисперсноупрочненного металломатричного композита.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследований использовался чистый алюминий и сплавы Al-TiC и Al-TiB, полученные методом СВС в расплаве. При получении композита в предварительно расплавленный чистый алюминий в печи Таммана при температуре 900 °С добавляли специально подготовленную механическую смесь из Al, Ti и C (сажи) или B, которая заворачивалась в алюминиевую фольгу. Для улучшения смачиваемости и соответственно прохождения реакции добавлялся 1 г криолита. Смесь интенсивно перемешивали молибденовой штангой, при этом наблюдались признаки СВС реакции (дымок, искры, шипение).

Количественное распределение вводимых элементов определяли методом тлеющего разряда плазмы в спектрометре GDA-650HR. При этом под высокоэнергетическим воздействием плазменного тлеющего разряда происходит травление поверхности образцов. Изучение микроструктуры образцов (протравленной области) осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM-515 (РЭМ), с приставкой для рентгеновского микроанализа Genesis 2000 XMS. Фазовый состав определялся на дифрактометре Дрон-6 с  $\text{CoK}\alpha$ -излучением. Измерение микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой в 100 г.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1) в полученном сплаве Al-TiC помимо алюминия зафиксировано наличие карбида титана. Согласно количественным

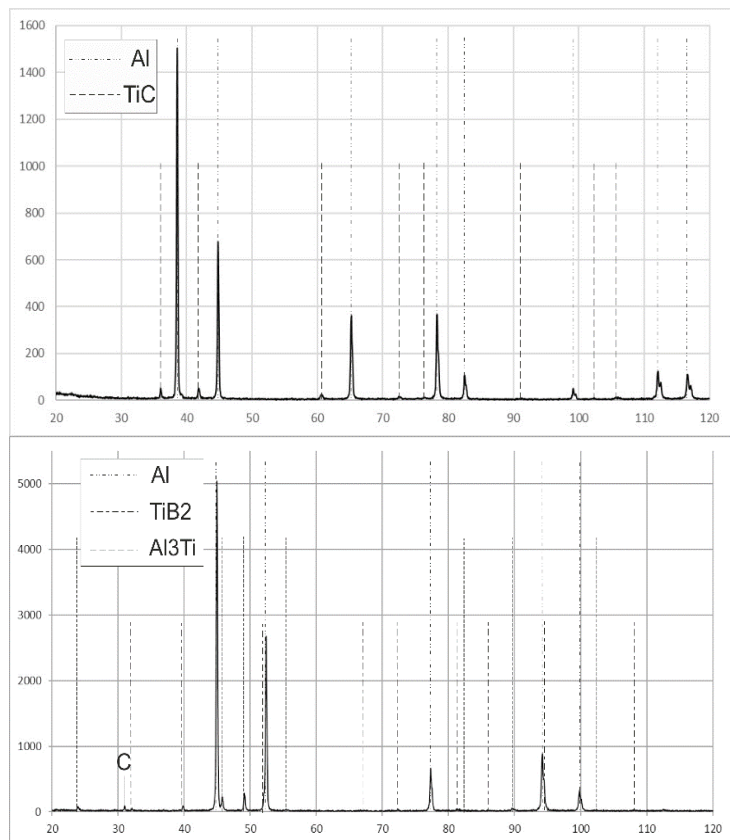


Рис. 1. Дифрактограмма образцов Al-TiC и Al-TiB

оценкам его содержание составляет ~ 3,5 %. Это говорит о том, что в процессе СВС реакции произошло формирование TiC. В образце Al-TiB выделяются две упрочняющие фазы –  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{TiB}_2$ , содержание которых по 4 % каждой. Также на дифрактограмме зафиксирована линия углерода, что, вероятно, обусловлено методикой получения сплавов (использовался графитовый нагреватель).

При анализе поверхности образцов, показанной на рис. 2, видно, что в композите Al-TiC (*c, d*) размер зерна алюминиевой матрицы составляет 20 – 35 мкм, размер включений не более 20 мкм, в композите Al-TiB (*e, f*) зерно составляет 10 – 20 мкм. Сравнивая данные с исходным алюминием (*a, b*), где размер зерна от 70 мкм и выше, можно сказать, что в композите Al-TiC зерно уменьшилось в 2 – 3 раза, в Al-TiB в 3 – 5 раз.

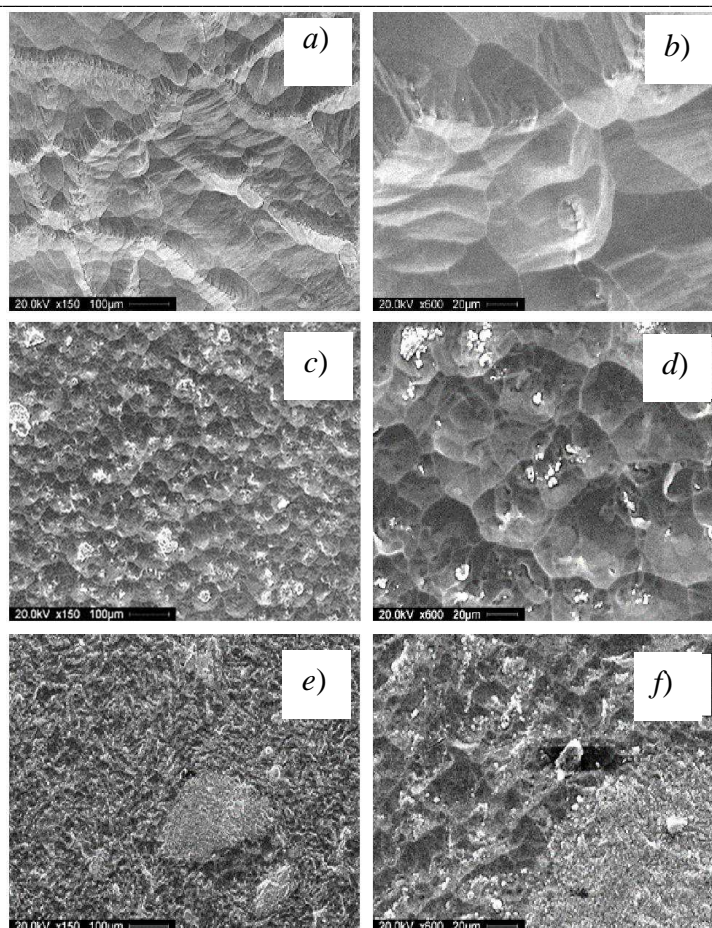


Рис. 2. Поверхность образцов Al (a, b), Al-TiC (c, d) и Al-TiB (e, f), после травления при увеличениях  $\times 150$  (a, b, c),  $\times 600$  (d, e, f)

При наложении концентрационных карт, полученных методом растровой электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микроанализа, образца Al-TiC (a) друг на друга можно увидеть (рис. 3), что в темных участках алюминия располагается карбид титана. На концентрационных картах образца Al-TiB (b) видно, что бор достаточно равномерно распределен по всей анализируемой области. В правом нижнем углу снимка наблюдается большое скопление титана, алюминия, а также присутствует бор. Предположительно это –  $TiB_2$  в алюминиевой матрице. Опираясь на данные, представленные в работе [7], вероятно, игольчатые образования являются фазой  $Al_3Ti$ .

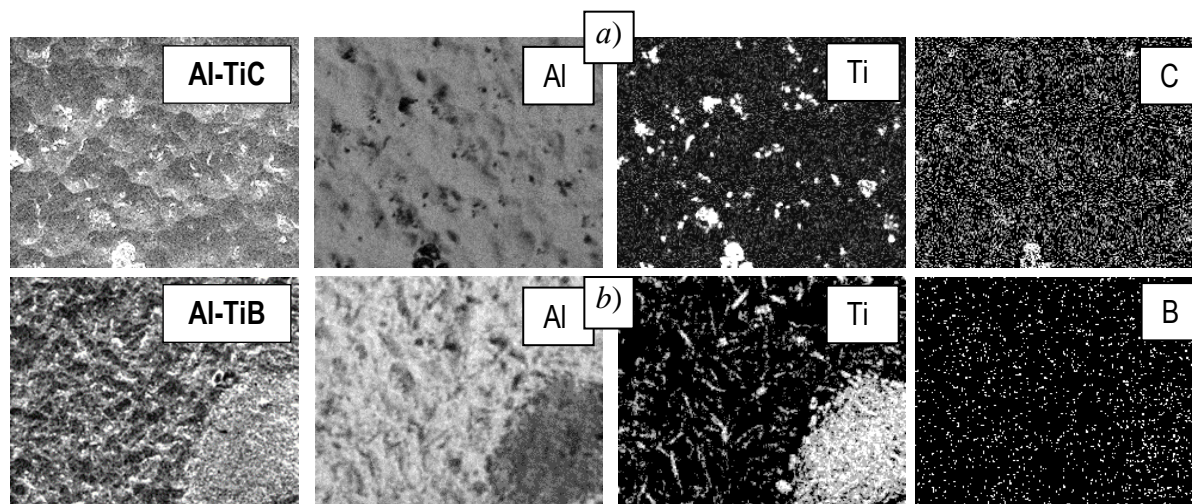


Рис. 3. Концентрационные карты для Al-TiC (a) и Al-TiB (b)

Из данных, представленных на рис. 4, видно, что формирование TiC в композите Al-TiC и Al<sub>3</sub>Ti, TiB<sub>2</sub> в Al-TiB приводит к увеличению микротвердости металла. Для чистого алюминия она равна 75 кгс/мм<sup>2</sup>, микротвердость композита Al-TiC составляет 116 кгс/мм<sup>2</sup>. В процентном соотношении микротвердость алюминия с добавлением упрочняющей фазы TiC увеличилась на 56 %. В композите Al-TiB увеличение составило 98 %. Такая разница в микротвердости композитов связана с тем, что упрочняющей фазы в сплаве Al-TiB в 2 раза больше, чем в сплаве Al-TiC.

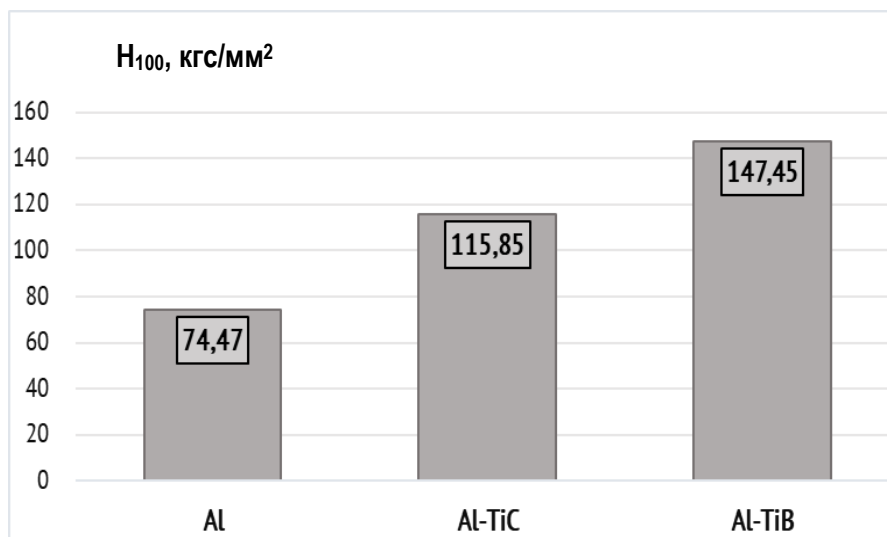


Рис. 4. Микротвердость образцов Al, Al-TiC и Al-TiB

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в расплаве получены композиты Al-TiC и Al-TiB. Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, спектрального анализа показано, что применяемая технология «in situ» приводит к формированию фаз TiC, Al<sub>3</sub>Ti и TiB<sub>2</sub>, которые модифицируют алюминий. Показано, что использование добавок (Ti+C)/(Ti+B) в СВ-синтезе позволяет уменьшить размер зерна от 70 до 20-10 мкм и увеличить значение микротвердости на 55 – 98 %.

*Работа выполнена в рамках НИР № гос. регистрации АААА-А16-116021010084-2.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xiangfa L., Zhenqing W., Zuogui Z., Xiufang B. The relationship between microstructures and refining performances of Al-Ti-C master alloys // Materials Science and Engineering A, 2002, vol. 332, iss. 1-2, pp. 70-74.
- Premkumar M. K., Chu M. G. Al-TiC particulate composite produced by a liquid state in situ process // Materials Science and Engineering A, 1995, vol. 202, iss. 1-2, pp. 172-178.
- Birrol Y. Grain Refining Efficiently of Al-Ti-C Alloys // Journal of Alloys and Compounds, 2006, vol. 422, iss. 1-2, pp. 128-131.
- Ding H., Liu X., Yu L., Zhao G. The Influence of Forming Processes on the Distribution and Morphologies of TiC in Al-Ti-C Master Alloys // Scripta Materialia, 2007, vol. 57, iss. 7, pp. 575-578.
- Луц А. Р., Макаренко А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов. Самара: Машиностроение, СамГТУ, 2008. 175 с.
- Михеев Р. С., Калашников И. Е., Кобелева Л. И., Чернышова Т. А. Разработка композиционных материалов системы Al-Ti-TiC // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 3. С. 85-90.
- Попова Э. А., Долматов А. В., Бодрова Л. Е., Барбин Н. М., Бродова И. Г., Пастухов Э. А., Ватолин Н. А., Чебыкин В. В., Чернов Я. Б., Яблонских Т. И. Анализ модифицирующей способности лигатур Al-Ti и Al-Ti-C разного типа // Расплавы. 2009. № 5. С. 3-9.

8. Сычев А. Е., Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 157-170.

9. Кандалова Е. Г., Никитин В. И., Макаренко А. Г., Пыцзе Ли. IN SITU технологии получения композита Al-TiC // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2005. № 32. С. 95-101.

## MODIFICATION OF ALUMINUM BY STRENGTHENING PHASES TiB<sub>2</sub> AND TiC BY SHS IN THE MELT

<sup>1</sup>Panteleeva A. V., <sup>2</sup>Nikonova R. M.

<sup>1</sup>Udmurt State University, Izhevsk, Russia

<sup>2</sup>Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

**SUMMARY.** The composites of Al-TiC and Al-TiB were obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis in the melt («in situ» technology). Etching the surface was carried out in the spectrometer GDA-650HR using a glowing plasma discharge. Using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, spectral analysis, it was shown that the «in situ» technology used leads to the formation of phases carbide TiC, intermetallide Al<sub>3</sub>Ti and boride TiB<sub>2</sub>, which modify aluminum. It is shown that the use of additives (Ti + C)/(Ti + B) in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis in the melt allows to reduce the grain size from 70 to 20-10 microns and to increase the value of micro hardness on 55-98%.

**KEYWORDS:** aluminum, composite, modifying, SHS in melts.

## REFERENCES

1. Xiangfa L., Zhenqing W., Zuogui Z., Xiufang B. The relationship between microstructures and refining performances of Al-Ti-C master alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol. 332, iss. 1-2, pp. 70-74. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01751-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01751-8)

2. Premkumar M. K., Chu M. G. Al-TiC particulate composite produced by a liquid state in situ process. *Materials Science and Engineering A*, 1995, vol. 202, iss. 1-2, pp. 172-178. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09787-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09787-2)

3. Birol Y. Grain Refining Efficiently of Al-Ti-C Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, vol. 422, iss. 1-2, pp. 128-131. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.059>

4. Ding H., Liu X., Yu L., Zhao G. The Influence of Forming Processes on the Distribution and Morphologies of TiC in Al-Ti-C Master Alloys. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 57, iss. 7, pp. 575-578. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.06.028>

5. Luts A. R., Makarenko A. G. *Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyy sintez alyuminiyevykh splavov* [Self-propagating high-temperature synthesis of aluminum alloys]. Samara: Mashinostroenie, SamGTU Publ., 2008. 175 p. [http://mpmn.samgtu.ru/sites/mpmn.samgtu.ru/files/Luts\\_SHS\\_Al\\_alloys.PDF](http://mpmn.samgtu.ru/sites/mpmn.samgtu.ru/files/Luts_SHS_Al_alloys.PDF)

6. Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Kobeleva L. I., Chernyshova T. A. Razrabotka kompozitsionnykh materialov sistemy Al-Ti-TiC [Development of Al-Ti-TiC system composite materials]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2009, no. 3, pp. 85-90.

7. Popova E. A., Dolmatov A. V., Bodrova L. E., Barbin N. M., Brodova I. G., Pastukhov E. A., Vatolin N. A., Chebykin V. V., Chernov Ya. B., Yablonskikh T. I. Analiz modifitsiruyushchey sposobnosti ligatur Al-Ti i Al-Ti-C raznogo tipa [Analysis of grain refining efficiency of Al-Ti and Al-Ti-C master alloys]. *Rasplavy* [Russian metallurgy (Metally)], 2009, no. 5, pp. 3-9.

8. Sytshev A.E., Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials. *Russian Chemical Reviews*, 2004, vol. 73, no. 2, pp. 147-159. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n02ABEH000837>

9. Kandalova E. G., Nikitin V. I., Makarenko A. G., Pytsze Li. IN SITU tekhnologii polucheniya kompozita Al-TiC [IN SITU technology for producing composite Al-TiC]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Vestnik of Samara State Technical University. Technical Sciences Series], 2005, no. 32, pp. 95-101.

Пантелеева Анна Васильевна, студентка 4 курса, Институт математики, информационных технологий и физики УдГУ, специальность "Химия, физика и механика материалов", e-mail: [pant\\_ania\\_97@mail.ru](mailto:pant_ania_97@mail.ru)

Никонова Роза Музафаровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-69-55, e-mail: [Rozamuz@udman.ru](mailto:Rozamuz@udman.ru)