Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Самарский государственный технический университет

На правах рукописи

Ермошкин Антон Александрович

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных наночастицами карбида титана

Специальность 01.04.17 – "Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества"

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор Амосов Александр Петрович

Самара – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Получение, свойства и области применения металломатричных	
наноармированных композиционных материалов	14
1.1 Общие сведения о композиционных материалах	14
1.2 Классификация алюмоматричных композиционных материалов по	
геометрии и природе армирующей фазы	18
1.3 Наноструктурированные алюмоматричные композиционные	
материалы, их отличие и преимущества	21
1.4 Методы изготовления алюмоматричных композиционных	
материалов	24
1.4.1 Твердофазные методы	25
1.4.2 Жидкофазные методы	28
1.4.2.1 Получение алюмоматричных композиционных	
материалов введением упрочняющей фазы извне (ex-situ)	29
1.4.2.2 Получение алюмоматричных композиционных	
материалов формированием упрочняющей фазы в расплаве (in-situ)	35
1.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	
алюмоматричных композиционных материалов	36
1.5.1 Достоинства СВС среди in-situ методов	36
1.5.2 Применение СВС для изготовления алюмоматричных	
композиционных материалов	37
1.5.3 Использование СВС для получения нанопорошков	44
1.5.4 Возможности СВС для получения наноструктурированных	
алюмоматричных композиционных материалов	47
1.6 Выводы по разделу. Постановка цели исследования	49
2 Методика получения литейных композиционных сплавов с	
использованием процесса СВС	52

3	
2.1 Характеристика исходных компонентов	52
2.2 Методика подготовки СВС-шихты. Проведение экспериментальных	
плавок	54
2.3 Методы отбора проб	58
2.4 Методика определения технологических (литейных) свойств	59
2.5 Методики металлографического, рентгенофазового и	
рентгеноспектрального анализа образцов нанокомпозиционных сплавов	61
2.6 Методики определения механических свойств композиционного	
сплава Al-TiC	62
2.7 Термодинамический анализ процессов горения с применением	
метода минимизации термодинамического потенциала (энергии Гиббса)	64
2.8 Выводы по разделу	66
3 Термодинамический анализ СВС-реакций, протекающих в расплаве	
алюминия в процессе получения композиционных сплавов	68
3.1 Термодинамический анализ синтеза композиционного сплава Al-TiC	
с применением галоидной соли Na ₂ TiF ₆	69
3.2 Термодинамический анализ синтеза композиционного сплава Al-TiC	
с применением галоидной соли K ₂ TiF ₆	86
3.3 Термодинамический анализ синтеза композиционного сплава	
(Al-5%Cu)-TiC с применением флюса Na_3AlF_6	102
3.4 Термодинамический анализ синтеза композиционного сплава	
(Al-5%Cu)-TiC с применением галоидной соли Na_2TiF_6	108
3.5 Выводы по разделу	114
4 Феноменологическая химическая модель стадийности взаимодействия	
флюсов и солей с оксидами компонентов шихты	116
4.1 Химическая стадийность взаимодействия галоидной соли Na_2TiF_6 с	
оксидами	116
4.2 Химическая стадийность взаимодействия галоидной соли K $_2$ TiF $_6$ с	
оксидами	118

4.3 Выводы по разделу	119
5 Протекание процесса СВС в расплаве, формирование структуры	
композиционных алюминиевых сплавов	120
5.1 Использование флюсов в составе исходной СВС-шихты	120
5.2 Исследование влияния дисперсности порошка титана в составе	
исходной СВС-шихты	124
5.3 Исследование добавок порошка алюминия в состав исходной СВС-	
ШИХТЫ	127
5.4 Использование галоидных солей взамен части металлического титана	
в СВС-шихте	130
5.4.1 Использование галоидной соли Na ₂ TiF ₆ взамен части	
металлического титана в СВС-шихте	130
5.4.2 Использование галоидной соли K ₂ TiF ₆ взамен части	
металлического титана в СВС-шихте	141
5.5 Добавление галоидных солей сверх стехиометрии в состав исходной	
СВС-шихты	146
5.5.1 Добавление галоидной соли Na ₂ TiF ₆ сверх стехиометрии в	
состав исходной СВС-шихты	147
5.5.2 Добавление галоидной соли K ₂ TiF ₆ сверх стехиометрии в	
состав исходной СВС-шихты	150
5.6 Влияние состава матричного сплава и флюсов на свойства АМКМ	154
5.6.1 Исследование формирования структуры композиционного	
сплава Al-5%Cu, армированного карбидом титана с использованием	
флюса криолит	155
5.6.2 Исследование формирования структуры композиционного	
сплава Al-5%Cu, армированного карбидом титана с использованием	
галоидной соли Na ₂ TiF ₆	165
5.6.3 Исследование формирования структуры композиционного	
сплава Al-5%Cu, армированного карбидом титана с использованием	

галоидной соли K ₂ TiF ₆	172
5.6.4 Исследование формирования структуры сплава на основе	
промышленного АМ5, армированного карбидом титана с	
использованием галоидной соли Na ₂ TiF ₆	176
5.7 Выводы по разделу	178
6 Исследование свойств синтезированных композиционных сплавов	
Al-TiC	180
6.1 Исследование технологических (литейных) свойств композиционных	
алюминиевых сплавов	180
6.2 Исследование механических свойств композиционных алюминиевых	
сплавов	183
6.3 Выводы по разделу	192
Заключение	194
Список использованных источников	198
Приложения	216

введение

В диссертационной работе представлены результаты исследования процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) литых алюмоматричных материалов, армированных наночастицами карбида титана.

Актуальность работы. Неотъемлемой частью современного технического высокоэффективных развития является внедрение новых материалов И технологий их получения. Композиционные материалы (КМ) или просто композиты, которые состоят из матрицы и распределённых в ней армирующих элементов, обладают новыми, a зачастую И уникальными свойствами. Значительную долю в КМ занимают металлические КМ (МКМ). Среди них широкое применение в различных отраслях производства нашли дисперсно армированные МКМ, которые выгодно отличаются универсальностью И сравнительной простотой технологии изготовления. На первом месте по объёму применения в транспортном машиностроении находятся алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ). Искусственное введение в структуру сплавов алюминия тугоплавких, высокодисперсных пластичных И высокомодульных частиц карбидов, оксидов, боридов и др. обеспечивает высокие механические свойства, в том числе в условиях действия повышенных температур, при сохранении малого удельного веса и других свойств алюминия. Особый интерес, особенно за рубежом, отмечается к карбиду титана, что вызвано его уникальными свойствами: высокими твердостью (≈30ГПа) и модулем пластичности, низкой плотностью хорошей смачиваемостью И жидким алюминием. Алюминиевые композиционные сплавы, упрочненные частицами TiC, отличаются исключительно высокими жаропрочностью и износостойкостью.

Карбид титана, как и алюминий, обладает одним типом (ГЦК) решетки, а их параметры кристаллической решётки близки по значению (0,4040 нм и 0,40403 нм соответственно). Вследствие этого соблюдается известный принцип структурного

и размерного соответствия П.Д. Данкова, согласно которому частицы данных химических соединений могут служить центрами кристаллизации для алюминиевых сплавов. Также, эти частицы могут формировать барьеры на пути растущих кристаллов алюминиевых сплавов, тормозя их рост в охлаждающемся расплаве.

Все большее значение приобретает применение порошков карбида титана высокой и особо высокой дисперсности (микро- и нанопорошков), которые обеспечивают существенное улучшение свойств материалов на его основе. Сложность производства АМКМ с армирующей фазой ТіС заставляет пересмотреть отношения к способам производства порошка карбида титана как с точки зрения обеспечения его высокой дисперсности и чистоты, так и с точки зрения производительности, энергоемкости и экономичности технологии его производства.

TiC изготовления АМКМ армированием более Для с частицами перспективно выглядят жидкофазные методы литья, которые приводят к образованию сильной межфазной связи, необходимой для высоких механических свойств композитов, И позволяют использовать стандартное литейное оборудование, что привлекательно с экономической точки зрения. Для композитов на основе матричного материала, характерно содержание армирующих частиц более 1%. В этом случае композиционные материалы можно называть композиционными сплавами (КС). Более распространенным методом изготовления АМКС считается введение готовых армирующих частиц в матричный расплав (в иностранных журналах называется ex-situ), однако метод, при котором частицы образуются непосредственно в расплаве (в иностранных журналах называется in-situ) более перспективный. За счет проведения химической реакции синтеза упрочняющих частиц непосредственно в расплаве обеспечивается более плотный контакт и хорошая адгезия между фазами композиционного сплава. Так как эти фазы не вносятся извне с поверхностями, обычно загрязненными оксидами и адсорбированными газами и влагой, а

образуются непосредственно в объеме расплава, не контактируют с атмосферой и не содержат влаги, имеют свежие чистые поверхности.

Объемы применения АМКМ в промышленности пока не соответствуют их технико-эксплуатационным возможностям. В значительной мере это связано с отсутствием надежных научно-технических основ создания КМ, которые бы позволили выбрать доступную и экономичную технологию получения и гарантированно прогнозировать состав и структуру, с целью реализации заданного уровня физико-механических свойств изделий из АМК. Заметный вклад в решение этой проблемы может внести использование достижений порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) твердых химических соединений и материалов на их основе. Отметим, что СВС как способ синтеза тугоплавких соединений был изобретен в 1967 году российскими учеными академиком А.Г. Мержановым и профессорами И.П. Боровинской и В.М. Шкиро. Метод СВС прост в использовании, не требует больших энергетических затрат, отличается хорошей производительностью. Также он обеспечивает термодинамическую устойчивость композита за счёт большого тепловыделения процесса CBC; предотвращает химическую деградацию тонких частиц упрочняющей фазы, которая возникает в результате процесса СВС, является его конечным продуктом; предотвращает нежелательный рост размеров частиц из-за быстрого протекания процесса СВС.

В последние годы особый интерес привлекла к себе идея получения литых алюмоматричных композиционных сплавов с наноразмерными частицами армирующей фазы. При уменьшении размера частиц армирующий фазы до наноуровня (менее 0,1 мкм) количество их существенно увеличивается в единице объема матричного расплава, тем самым увеличивается число центров кристаллизации при охлаждении расплава. Наночастицы будучи весьма многочисленными и находясь длительное время во взвешенном состоянии, блокируют диффузию атомов к зарождающимся и растущим кристаллам, способствуя формированию мелкокристаллической структуры.

В течение последних 15 лет в Самарском государственном техническом университете проводились работы по изучению возможности получения композитов, армированных керамическими частицами. В результате была разработана технология получения АМКС состава Al-10%TiC, причем размер синтезируемых частиц карбида титана составлял более 2 мкм. Перспективным путем повышения эксплуатационных свойств данного сплава является повышение дисперсности керамической фазы до наноуровня. Для решения этой задачи необходимо первоначально провести термодинамические расчеты с целью изучения связи химической и физической природы веществ и системы в целом с их термохимическими параметрами, исследования характеристик термического разложения и процесса горения компонентов СВС-шихты в расплаве алюминия. феноменологической Разработка модели последовательности химических реакций, происходящих в расплаве, позволит установить закономерности Понимание структурообразования фазы. процесса целевой механизма взаимодействия реагирующих веществ необходимо также для успешного применения ряда подходов, реализуемых в традиционной технологии СВС (механическая активация, измельчение реагентов, изменение температуры синтеза, введение в СВС-шихту дополнительных компонентов и т.д.), применение которых в расплаве также может положительно повлиять на размер конечной фазы. Выполнение перечисленных исследований, представленных в данной диссертационной работе, является актуальной проблемой современной науки и имеет большую практическую ценность.

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО СамГТУ на базе инженерного центра СВС, центра литейных технологий и центра коллективного пользования «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов».

Исследования выполнялись в рамках ФЦП «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» по проекту «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литого алюмоматричного сплава, армированного нано- и микрочастицами карбида титана» (Государственный контракт от 01 октября 2012 г. № 14.В37.21.1614),

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 года» по проекту «Разработка научно-технических основ технологии применения процессов СВС для создания литых сплавов на основе алюминия с улучшенными свойствами с использованием нанодисперсных частиц карбидов» (Государственный контракт от 20 марта 2013 г. № 14.513.11.0042), Государственного задания ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» на выполнение НИР по проекту «Исследование закономерностей и условий образования микро- и нанопорошков нитридных композиций в режиме горения», (код 1583).

Цель работы. Исследовать процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) наноразмерного карбида титана в расплаве алюминия и его сплавах и применить его для получения литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных наночастицами карбида титана.

Для достижения поставленной цели в CBC-шихту (Ti+C) добавляли алюминиевый порошок, флюсы, галоидные соли и решали следующие задачи:

1. Проведение термодинамического анализа систем A1-(5-15)%(Ti+C) – 10-30% галоидная соль (замена части металлического титана в шихте и добавление сверх стехиометрии), (A1-5%Cu)-10%(Ti+C)-флюс, (A1-5%Cu)-10%(Ti+C)-галоидная соль для:

- оценки максимальной адиабатической температуры расплава алюминия с целью прогнозирования свойств конечного сплава;

- расчета оптимального количества вводимых компонентов СВС-шихты;

- выбора начальной температуры расплава алюминия для получения максимального выхода целевых фаз.

2. Построение феноменологической химической модели стадийности взаимодействия галоидных солей Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ с оксидами компонентов шихты.

3. Экспериментальное исследование влияния добавления алюминиевого порошка, флюсов и галоидных солей в СВС-шихту (Ti+C) на процесс получения

наноразмерного карбида титана в расплаве алюминия и структурообразование целевых фаз композиционного сплава Al-TiC.

4. Разработка технологии получения наноструктурированного композиционного материала Al–TiC методом CBC в расплаве в лабораторных условиях.

5. Исследование технологических и механических свойств CBCкомпозиционного сплава Al-TiC.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны исходные порошковые смеси различного состава для проведения процесса CBC (CBC-шихты) и получаемые в результате проведения процесса CBC в расплаве композиционные сплавы на основе алюминия и его сплавов.

Термодинамические расчеты температуры И равновесного состава горения проводились с использованием продуктов комплекса программ «THERMO», разработанного в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН и основанного методе на минимизации термодинамического потенциала (энергии Гиббса). Экспериментальные исследования процесса СВС проводились с помощью плавильной печи ПП20/12. Для продуктов применялись анализа горения методы химического микрорентгеноспектрального, металлографического, спектрального И рентгенофазового анализов.

Научная новизна.

1. Впервые методами термодинамического анализа показана возможность протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системах Al-10%TiC-галоидная соль, (Al-5%Cu)-10%TiC-флюс, (Al-5%Cu)-10%TiC-галоидная соль, а также рассчитаны наиболее благоприятные температурные интервалы для реализации CBC-реакций.

2. Построена феноменологическая химическая модель стадийности взаимодействия галоидных солей Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ с оксидами компонентов шихты.

3. Впервые исследовано влияние галоидных солей Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 на формирование наноразмерных частиц карбида титана в расплаве алюминия, определено влияние контролируемых CBC-параметров на протекание реакции в расплаве и структурообразование конечного сплава.

4. Впервые исследована теплостойкость систем Al-10%TiC, (Al-5%Cu)-10%TiC и AM5-10%TiC.

Научная ценность работы заключается в том, что полученные в ней результаты углубляют физико-химические представления о применении процесса CBC для получения керамических наночастиц в расплаве алюминия, о свойствах наноструктурных алюмоматричных композиционных сплавов.

Практическая значимость.

1. Разработан одностадийный низкотемпературный метод приготовления композиционного сплава Al-TiC с применением процесса CBC в расплаве, обеспечивающего образование наноразмерной целевой фазы TiC.

2. Отработаны технологии приготовления композиционного сплава Al-10%TiC с использованием процесса CBC в расплаве, позволяющего значительно снизить энерго- и трудозатраты по сравнению с существующими технологиями.

3. Изготовлены опытные партии композиционного алюмоматричного сплава составов: Al-10%TiC, (Al-5%Cu)-10%TiC и AM5-10%TiC – получены результаты исследования их механических свойств.

Практическая значимость работы подтверждена актами внедрения.

Полученные результаты могут быть использованы в различных отраслях машиностроения для создания новых сплавов, обладающих высокими показателями прочности, износостойкости и т.д.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы методик исследований подтверждается применением аттестованных И современного оборудования, значительным количеством опытных данных с обработки применением статистических методов результатов, a также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования процесса СВС в расплаве алюминия, описывающие закономерности образования целевой наноразмерной фазы TiC.

2. Результаты термодинамических расчетов взаимодействия галоидных солей Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ и флюса криолит (Na₃AlF₆) с компонентами шихты в расплаве алюминия и его сплава.

3. Способ in-situ получения армирующей наноразмерной фазы TiC композиционных алюмоматричных сплавов Al-10%TiC, (Al-5%Cu)-10%TiC и AM5-10%TiC.

4. Метод получения композиционных алюмоматричных сплавов Al-10%TiC, (Al-5%Cu)-10%TiC и AM5-10%TiC, армированного наночастицами карбида титана, с применением метода CBC в расплаве.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации докладывались обсуждались на следующих научных конференциях: И международная научная конференция молодых ученых «Электротехника. Энергетика. Машиностроение» (Новосибирск, 2014г.), региональное научнотехническое совещание: взаимодействие науки и литейно-металлургического производства (Самара, 2014г.), международная научная конференция молодых ученых «Электротехника. Электротехнология. Энергетика» (Новосибирск, 2015г.),

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, «Металловедение, заведующему кафедрой порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета доктору наук профессору Амосову А.П. физико-математических за всестороннее содействие и помощь при проведении исследований в рамках настоящей работы, а также выражает глубокую признательность доценту кафедры «Материаловедение и товарная экспертиза», к.т.н. Луц А.Р. за ценные замечания и помощь в настоящей работе.

1 ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Общие сведения о композиционных материалах

Объективные требования в развитии различных отраслей техники создали предпосылки для разработки новых конструкционных материалов с высокими показателями прочности и модуля упругости, при этом в условиях возможной минимизации их массы. Решением этой проблемы является изготовление композиционных материалов.

Композиционные материалы (КМ) представляют собой особый класс гетерофазных материалов функционального и конструкционного назначения, состоящих из основы (матрицы), наполненной равномерно (или заданным образом) армирующими и/или элементами экзогенного эндогенного происхождения, не растворяющимися в материале матрицы при температурах получения и эксплуатации. Сочетание разнородных структурных составляющих открывает широкие возможности для варьирования свойств композиционного материала, достижение заданного уровня которых может быть обеспечено за счет выбора компонентов, соотношений, распределения морфологии ИХ И армирующих фаз и др. [1].

В качестве матриц используют полимерные (ПКМ), углеродные (УКМ), керамические (ККМ), гибридные (ГКМ) и металлические (МКМ) материалы. По геометрии армирующих элементов их делят на порошковые (или дисперсноармированные), волокнистые и слоистые [2]. Композиты на полимерной основе работоспособны до 150°С; металлические с матрицей из металлов с низкой температурой плавления (Al, Mg)– до 450°С и с высокой температурой плавления (Ni, Cr, Ti) - до 1000°С; с керамической матрицей и углерод-углеродные – при температурах свыше 1000°С [3].

Наиболее перспективно использование КМ в автомобильном и авиационном двигателестроении в качестве поршневых и конструкционных материалов, т.к. применение КМ является одним из доступных средств снижения массы Совершенствование деформационных, конструкции. прочностных И теплофизических характеристик КМ, увеличение их теплостойкости дает применять их не только в слабо- и средненагруженных возможность конструкциях летательных аппаратов (таких как интерьер, средства механизации крыльев, зализы и т.д.), но и в высоконагруженных деталях типа крыльев, вертикальных рулей. Так, в конструкции самолета Боинг-787 композиционные материалы составляют около 50% по массе от всех применяемых материалов, причем алюминиевые сплавы применяются в 20% деталей конструкции, титановые сплавы – в 15%, стали – в 10%, и на долю других материалов приходится около 5% [4]. Использование композиционных материалов в целом позволило уменьшить общую массу самолета на 30%. В нашей стране КМ также Например, сообщается, активно внедряются. что использование металломатричных КМ позволяет снизить массу топливных баков на 14% при сохранении всех эксплуатационных характеристик, применение КМ в двигателе аппаратов вертикального взлета снижает массу двигателя на 33%, а массу маршевых двигателей на 45%. Ведутся разработки по применению КМ в планерах самолетов, вертолетов, космических кораблях и аппаратах, баллистических ракетах и др. [5].

Важнейшее преимущество КМ — возможность создания из них деталей конструкции с заданными свойствами, наиболее точно соответствующими характеру и условиям эксплуатации. Многообразие армирующих компонентов и матричных материалов, используемых при создании конструкций из композитов, позволяет регулировать жесткость, прочность, предел рабочих температур и другие характеристики путем изменения состава, подбора соотношения компонентов и микроструктуры композита. Применяемый в настоящее время способ использования КМ заключается исключительно в замене элементов из традиционных материалов на аналогичные из КМ с незначительной доработкой.

Такой способ не позволяет полностью использовать все преимущества КМ, хотя и достаточно прост и позволяет добиться некоторого эффекта. Однако наиболее полно преимущества КМ реализуются лишь в том случае, если конструкция с первоначально проектируется с учетом преимуществ этих материалов совместно с перспективной технологией. Применение КМ помимо снижения массы конструкции позволяет также значительно снизить трудоемкость изготовления за счет уменьшения числа деталей, входящих в конструкцию.

Наибольшее применение нашли металломатричные композиционные материалы (МКМ), которые имеют несколько основных отличий от других композиционных материалов [6,7]. Композиты с металлической матрицей достоинства металлических конструкционных сочетают материалов И достоинства композитов в целом. Они характеризуются высокими значениями прочности, модуля упругости, ударной вязкости и вязкости разрушения. Эти материалы могут сохранять стабильность начальных характеристик в более широких интервалах температур, чем материалы, например, с полимерными матрицами; также они обладают высокой тепло- и электропроводностью, малой чувствительностью к поверхностным дефектам и тепловым ударам. Для них воспроизводимость свойств, хорошей характерны В сочетании с технологичностью [8].

По данным BBC Research [9], глобальный рынок ММК оценивался в 4,1 тыс. тонн в 2007 г., в 4,4 тыс. тонн в 2008 г. и в 5,9 тыс. тонн в 2013 г. По прогнозам Global Industry Analysts (США), мировой рынок ММК превысит 322 млн долл. к 2017 г. Интенсивному росту объемов рынка ММК будут способствовать технологические инновации в сфере производства и механической обработки ММК, падение стоимости продукции и, как следствие, расширение применения ММК в высокотехнологичных отраслях промышленности [10].

В качестве матриц для производства МКМ в настоящее время опробованы практически все применяемые в промышленности металлы и сплавы на их основе. Алюминий и сплавы на его основе получили наибольшее распространение (рисунок 1.1) [11].



Рисунок 1.1 Использование матричных материалов при получении металломатричных композитов

Значительный интерес к алюмоматричным композиционным материалам (АМКМ) обусловлен их высокой удельной прочностью, малой плотностью, демпфирующей способностью, хорошими технологическими свойствами, низким коэффициентом термического расширения, высокой несущей способностью и износостойкостью в широком температурно-силовом интервале эксплуатации [12].

Признанным лидером в мире по производству изделий из АМКМ является одно из подразделений компании Alcan Aluminum Corporation – фирма DURALCAN^(TM) MMC Foundry Alloys, которая разработала широкий спектр АМКС для фасонного литья различными способами: литьем в кокиль, в песчаноглинистые, оболочковые и полупостоянные формы, литьем под давлением, с наклоном (с кантовкой) и жидкой штамповкой [13]. Данная фирма также производит и предварительные сплавы из АМКМ в виде слитков и чушек.

Востребованность разработок технологий получения изделий из АМКМ в автомобилестроении подтверждается также их использованием для изготовления цилиндрических вкладышей (Honda Prelude), ведущего вала (General Motors), поршней дизельных двигателей (Toyota), дисков заднего тормоза (Lotus Elise, Plymouth Prowler, and Volkswagen Lupo) [14]. При этом следует отметить, что большинство из перечисленных моделей выпускались небольшими сериями и в настоящее время сняты с производства из-за высокой цены. За рубежом с целью дальнейшего увеличения доли АМКМ И снижения ИХ себестоимости производства создана особая программа сотрудничества по разработке новых материалов и технологий их получения, что должно позволить снизить массу автомобилей (Automotive Lightweighting Materials Program). В состав данной программы входят Американский Совет по Автомобильным исследованиям (USCAR), Тихоокеанская северо-западная Национальная лаборатория (PNNL) и MC-21 Inc.

В целом, объемы применения АМКМ в промышленности пока не соответствуют их технико-эксплуатационным возможностям. В значительной мере это связано с отсутствием надежных научно-технических основ создания КМ, которые бы позволили выбрать доступную и экономичную технологию получения и гарантированно прогнозировать состав и структуру, с целью реализации заданного уровня физико-механических свойств изделий из АМКМ [15].

1.2 Классификация алюмоматричных композиционных материалов по геометрии и природе армирующей фазы

По геометрическим параметрам армирующей фазы АМКМ подразделяют на 4 группы [16-18]:

1. Армированные дисперсными частицами;

2. Армированные дискретными (нитевидными) кристаллами или вискерами¹, введенными в межволоконное пространство;

3. Армированные непрерывными волокнами;

4. Армированные моноволокном или нитью.

¹ Вискер (от англ. Whisker) – волос, шерсть, «усы», неорганические волокна.

Наиболее активные исследования по разработке технологий получения АМКМ велись и ведутся в ведущих научных школах России: ИМЕТ РАН, г. Москва (Чернышева Т.А., Калашников И.Е.); ВлГУ, г. Владимир (Гаврилин И.В., Панфилов А.В., Кечин В.А., Панфилов А.А.); Отдел машиноведения Института вычислительного моделирования СО РАН, г. Красноярск (Крушенко Г.Г.); СПбГПУ, г. Санкт-Петербург (Косников Г.А.); СамГТУ, г. Самара (Амосов А.П.). Подробный обзор современного состояния получения АМКМ за рубежом и в России представлен в исследованиях [19-22]. Во всех работах подчеркивается, что армирующая фаза, присутствующая в матрице в виде отдельных самостоятельных комплексов, обеспечивает значительное повышение механических свойств (предел прочности, твердость и др.) и эксплуатационных характеристик (износостойкость, антифрикционность и др.) в сравнении с традиционными алюминиевыми сплавами.

19

Несмотря на технологическое разнообразие в решении проблем создания АМКМ с различными видами армирующей фазы, вследствие дефицитности волокон, их высокой стоимости и сложной технологии изготовления, более доступными и получившими широкое распространение являются КМ на основе алюминия, упрочненные частицами [23], поэтому следует привести их более подробную характеристику. Если размер упрочняющих частиц менее 10⁻⁵ см, то материал следует называть дисперсно-упрочненным, причем объемная доля упрочняющей фазы может колебаться от сотых долей до десятков процентов. Такие КМ отличаются от аналогичных, но с волокнистыми или слоистыми армирующими фазами, изотропией свойств, а также доступностью и простотой технологии их изготовления. В дисперсно-упрочненных КМ матрица принимает основную часть внешней нагрузки, а дисперсные частицы, распределенные по объему, создают значительное сопротивление движению дислокаций в пределах зерна. Чем выше это сопротивление, тем больше степень упрочнения материала. Максимальная прочность дисперсно-упрочненных материалов достигается при оптимальной величине частиц второй фазы и оптимальном расстоянии между ними. Если частицы малы, дислокации могут проходить через них. Минимальные

размеры частиц, которые не перерезаются движущейся дислокацией, находятся в пределах 2-10 нм. Оптимальное расстояние между частицами (с целью сохранения высокой пластичности) определяется уравнением $\lambda = 4$ (1-f) r/3, где f – объемная доля частиц, r – их радиус [5].

Действительно, современные исследования показывают, что при соблюдении указанных условий (оптимальная величина частиц, их достаточное количество, равномерное распределение по объему матрицы) введение в сплавы алюминия высокопрочных дисперсных частиц может обеспечивать повышенные физико-механические свойства.

Хотя существуют технологии упрочнения литых алюмоматричных композиционных материалов фазами самой разной природы, и даже, например, частицами детонационных алмазов [24], но все же в качестве упрочняющих дискретных частиц фаз чаще всего используют частицы керамики, такие, как TiC, SiC, Al₂O₃, TiB₂, B₄C и др., имеющие высокие механические свойства. Сообщается, что введение в алюминиевую матрицу даже малого количества (2...10%) об.) керамических частиц вызывает улучшение механических характеристик КМ в широком температурном интервале [25].

Из всего разнообразия армирующих керамических фаз особый интерес отмечается к карбиду титана, что вызвано его свойствами: высокая твердость (≈30ГПа), плотность (4,9 г/см³), модуль упругости (440*10⁹ н/м²), значительная температура плавления (3433 °C) [26-28]. Более того, поскольку карбид титана кристаллическую решетку ГЦК, аналогичную решетке α-Al имеет И отличающуюся от нее размером всего на 6,93 % (TiC: a = 4,3596 Å; Al: a = 4,0413 Å), при формировании структуры сплава соблюдается принцип П.Д. Данкова, согласно которому тугоплавкие частицы ТіС при охлаждении расплава могут служить центрами кристаллизации для алюминиевых сплавов. Помимо этого частицы ТіС способны препятствовать росту кристаллов алюминиевых сплавов. В результате реализации обоих механизмов измельчения зерна АМКС, частицы карбида титана обладают значительным модифицирующим действием, что приводит к повышению прочностных и пластических свойства алюминиевых сплавов, и о чем свидетельствуют опубликованные исследования по этой теме [29-34].

1.3 Наноструктурированные алюмоматричные композиционные материалы, их отличие и преимущества

В последние годы особое внимание уделяется получению литых алюмоматричных композиционных сплавов с наноразмерными частицами армирующей фазы [33, 35, 36].

В настоящее время размер частиц порошковых компонентов, ранее объединяемые под общим термином «дисперсные», классифицируется следующим образом: нанопорошки – размером частиц от 1 до 100 нм, микропорошки – от 0,1 до 63 мкм, причем в микропорошках выделяют ультрадисперсные порошки (0,1 – 0,5 мкм), субмикронные порошки (0,5 – 1 мкм) и тонкие микропорошки (1 – 10 мкм).

Основатель нанотехнологического направления, лауреат Нобелевской премии Р.Фейнман, еще в 1959 г. в своей знаменитой лекции "There's plenty of room at the bottom" указал на возможные перспективы конструирования в масштабе размеров атомов и молекул, которые могут быть достигнуты в результате получения материалов и устройств в атомарно-молекулярном масштабе [33]. Уникальность свойств частиц нанопорошков, которые способны в определенной степени передаваться получаемым из них конечным продуктам, в том, что в их поверхностном слое и объеме количество атомов оказывается соизмеримым. В наноразмерном масштабе возникают качественно новые эффекты, свойства и процессы, определяемые законами квантовой механики, размерным квантованием в малых структурах, отношением поверхность/объем и другими явлениями и факторами.

При охлаждении расплава увеличивается число центров кристаллизации за счет уменьшения размеров частиц до наноуровня (не более 0,1 мкм) существенно

увеличивается их количество в единице объема матричного расплава. Наночастицы, находясь длительное время во взвешенном состоянии и будучи весьма многочисленными, имеют высокую седиментационную устойчивость в расплаве, тем самым они способствуют формированию мелкокристаллической структуры за счет блокирования диффузии атомов к зарождающимся и растущим кристаллам. В композиционном материале керамические наночастицы работают как барьеры при перемещении дислокаций по матрице, затрудняя их движение. Все данные эффекты ведут к увеличению механических свойств литых изделий при малых объемах вводимых армирующих частиц [3].

Несмотря на TO, что некоторые ученые отрицательно оценивают возможность получения металломатричных композитов с малым размером упрочняющих частиц [37], в работах [38-43] отмечаются практические результаты исследований влияния наноразмерных частиц армирующей фазы по сравнению с микрочастицами. Выявлено, что армирование алюминиевого расплава всего 1% наночастиц Al₂O₃ позволяет увеличить механические свойства сплава на такой же уровень, что и при введении 10% микрочастиц (13 мкм) SiC [38]. Аналогичные результаты были получены при сравнении наноразмерных частиц (50 нм) и микронных частиц (13 мкм) SiC, полученные методами порошковой металлургии, на степень деформации деформируемого высокопрочного алюминиевого сплава 7075 [39]. При введении в расплав 1% наноразмерных частиц SiC увеличивает предел прочности сплава так же, как и армирование 10% микрочастиц SiC. Для обеспечения надежного введения наночастиц кремния в алюминиевый расплав рекомендуется совмещать данную операцию с ультразвуковой обработкой [40]. Улучшение смачиваемости наночастиц SiC достигается за счет возникновения кавитационных эффектов, а также обеспечивается их равномерное распределение по объему расплава. Рекомендуется применение аргона, который позволяет избежать окисления частиц. Сильный модифицирующий эффект достигается благодаря воздействию ультразвуковой обработки расплава и добавлению наночастиц карбида кремния, данный эффект выражается в уменьшении размеров дендритной ячейки алюминиевых сплавов. Отмечается, что большую роль во

время обработки и введения частиц играет температура расплава [41]. Перегрев на $50-100^{\circ}C$ выше температуры плавления является наиболее оптимальной температурой расплава. Данный температурный режим сохраняет необходимую вязкость расплава, которая создает препятствие и наночастицы не могут всплывать, а так же надежный контакт твердой и жидкой фаз. Так же для улучшения смачиваемости наночастиц используют в качестве дополнительных мероприятий: 1)предварительный нагрев частиц; 2)введение в химический состав матричного сплава, одного из активных элементов (Mg или Ti), который понижает межфазную энергию и увеличивает сцепление наночастиц SiC с матрицей; 3)создание барьерного покрытия на поверхности частиц [42]. По мнению некоторых авторов, наилучшие результаты обладают сплавы системы Al-Si (силуминов), модифицированные наноразмерными частицами SiC [43]. Они объясняют это тем, что алюминиевые сплавы с доэвтектическим содержанием кремния имеют необходимый для поддержания их в твердо-жидком состоянии интервал кристаллизации. Кремний также выступает в роли легирующего элемента, препятствуя деградации частиц SiC и образованию нежелательной «паразитной» фазы Al₄C₃.

Особый интерес представляет новейшая работа [44], которая представляет собой получения обзор информации, касающейся применения И наноструктурированных АМКМ. По мнению авторов, в качестве наиболее популярных матричных материалов используются (в порядке убывания) Al, Mg, Ті и Си, а в качестве наноразмерной упрочняющей фазы – оксиды (Al_2O_3, Y_2O_3) , нитриды (Si₃N₄, AlN), карбиды (TiC, SiC), гидраты (TiH₂) и бориды (TiB₂). Высокие прочностные свойства КМ с наночастицами обусловлены явлением распределения нагрузки, упрочнением Петча-Холла, действием механизма Орована, коэффициента термического расширения и совокупным действием всех этих явлений. В качестве наиболее распространенных методов получения авторы выделяют жидкофазные процессы (Liquid Process), в том числе с применением ультразвуковых воздействий и кавитации; полутвердые процессы (Semi-Solid Processes) и твердофазные (Solid Processes). Прогнозируя большие перспективы

наноструктурированным АМКМ, авторы отмечают, что самой большой проблемой на сегодняшний день остается вопрос низкой смачиваемости частиц материалом матрицы и трудности их равномерного распределения по объему КМ.

Таким образом, получение АМКМ, армированных нанодисперсными частицами, действительно затрудняется рядом нерешенных теоретических, технологических и экономических задач [20, 21]. Подготовка шихтовых материалов, совмещение компонентов, получение изделия, термическая и механическая обработки, рециклинг образующихся отходов производства и отслуживших свой срок изделий – все эти технологические этапы входят в данные задачи. Высокая стоимость готовых наноразмерных материалов (например, стоимость частиц SiC – 4,0-4,4 \$/кг; коротких волокон Al₂O₃, составляет 15-22 \$/кг) также является одним из существенных факторов, который сдерживает широкое внедрение изделий из наноструктурных АМКМ в России.

На основании приведенного анализа можно сделать вывод о том, что разработка экономичных технологий получения наноструктурных АМКМ является актуальной задачей, результаты решения которой будут непременно востребованы отечественной промышленностью.

1.4 Методы изготовления АМКМ

Зарубежные исследователи [18] сообщают, что при производстве АМКМ всех четырех групп (см. подраздел 1.2) возможно использование, так называемой, спрей-технологии (*spray deposition and consolidation*), имеющей две разновидности: 1 – в разбрызгиваемый матричный расплав инжектируются (подаются) частицы армирующей фазы (АМКМ 1 и 2 групп); 2 – на пучок непрерывных волокон или моноволокно, которые намотаны на специальную оправку, осуществляется набрызгивание матричного расплава (АМКМ 3 и 4 групп). Метод замешивания (*stir casting*) с последующим суспензионным литьем применяется, в основном, при получении композитов 1-ой группы. Данная

наибольшей простотой технология характеризуется экономичностью И исполнения. Другой разновидностью stir casting является совмещение частиц армирующей фазы с матрицей, находящейся в твердо-жидком состоянии (сотроcasting). Считается, что методом замешивания можно получать АМКМ, армированные до 30% по объему частицами размером от 5 до 100 мкм. Замешивание не может быть использовано для введения в алюминиевый расплав частиц или вискеров субмикронных размеров. Методами пропитки (infiltration process) получают, в основном, АМКМ 1-3 групп. При этом пропитка может быть гравитационной или принудительной. Данным методом можно получать АМКМ, армированные от 10 до 70% по объему. Однако при этом необходимо предварительно изготовить каркас из материала армирующего наполнителя.

В нашей стране принята несколько иная классификация и все способы получения АМКМ подразделяют на твердо- и жидкофазные, в зависимости от состояния матричного материала-основы.

1.4.1 Твердофазные методы

К твердофазным методам изготовления АМКМ относятся диффузионная сварка, прокатка и прессование, а также высокоскоростные методы соединения компонентов композиции (сварка взрывом и магнитно-импульсным способом). При этих процессах используется матричный материал в порошкообразном состоянии или в виде листов [1].

В первом случае осуществляется совместное прессование в пресс-форме порошка матрицы и распределенных в нем металлических или керамических волокон, чаще всего дискретных, а также нитевидных кристаллов. Большим недостатком метода является трудность ориентации волокон. Повышенное содержание нитевидных кристаллов и волокон в матрице может быть достигнуто посредством ориентирования и осаждения волокон на металлической подложке, сборки слоев таких подложек в предварительную заготовку, диффузионной сварки этой заготовки до получения фольги из композиционного материала и последующего нагрева изготовленной композиции до температуры на 28-55°C выше точки плавления матрицы с приложением незначительного давления.

Метод горячего динамического прессования заключается в нагреве пакета в атмосфере с ограниченной окисляемостью, переносе его на стол ударного механизма и обжатии пакета до нужного размера за один ход инструмента. Например, порошок алюминия, титана, никеля или молибдена смешивают с волокнами сапфира, карбида кремния, бора или вольфрама, подогревают в вакуумированном контейнере и уплотняют ударной штамповкой в пресс-форме. Таким образом, были получены изделия сложной формы типа сот, крыльчатки турбин. Также способ компрессора, лопаток известен получения поликристаллического КМ, который состоит из двух этапов: 1) получение мелкокристаллического порошка, включающего не менее 25% наноразмерных фракций кубического нитрида бора с размером частиц менее 100 нм; 2) введение в мелкокристаллический порошок нитрида бора металлического измельченного порошка алюминия с последующим прессованием полученной смеси при давлении 0,5-5,5 ГПа при температуре 1300-1600°С [45].

Диффузионная сварка волокон, предварительно покрытых матричным материалом, позволяет получить хорошую ориентацию лишь при использовании высокопластичных матриц. Сварка взрывом широко применяется для соединения разнородных слоистых металлических материалов, в том числе металлов, разность температур плавления которых достигает 1000°С. Метод экономичен и обеспечивает надежное сцепление соединяемых элементов. Сваркой взрывом получены волокнистые композиции на основе алюминиевых сплавов и меди. Основной недостаток метода состоит в том, что он не позволяет получать композиции с высокопрочными высокомодульными хрупкими волокнами. Кратковременное воздействие ударных нагрузок с меньшими скоростями деформирования, чем при взрыве, также позволяет получать различные металлические волокнистые композиции с удовлетворительной связью между компонентами.

Твердофазные методы используются и для получения дисперсноупрочненных КМ путем введения мелкодисперсных частиц карбидов, оксидов, боридов, нитридов и других тугоплавких соединений. Смеси порошков получают химическим или механическим смешиванием, разложением смеси солей, внутренним или поверхностным окислением, химическим осаждением или водородным восстановлением из растворов. После формования и спекания проводят горячую пластическую деформацию с целью получения плотного, беспористого полуфабриката (лент, профилей, полос и т.д.) [46].

Наиболее распространенными соединениями, применяемыми в качестве упрочняющих фазы дисперсно-упрочненных КМ на основе алюминия и его сплавов, являются оксиды. В нашей стране выпускают сплавы типа САП (Спеченный Алюминиевый порошок), отличающиеся концентрацией оксида Al₂O₃ (от 6 до 22%). Зарубежными аналогами являются сплавы SAP-930, SAP-895, SAP-865. Наряду с материалами типа САП разработаны дисперсно-упрочненные КМ, упрочняющей фазой в которых служит карбид алюминия Al₄C₃, а также смешение оксидов и другой упрочняющей фазы (например, TiC-Al₂O₃-Al, Fe₃Al-TiC) [47, 48]. Такие сплавы демонстрируют повышение прочности (в том числе и длительной), ползучести, теряют HO при ЭТОМ значительно показатели пластичности.

Применение КМ, изготовленных твердофазными методами, в настоящее время ограничено высокой стоимостью, связанной в основном со сложностью процесса их получения. Такие технологии получения КМ, как, например, порошковая металлургия – многостадийные, длительные по времени и энергозатратные методы. Поэтому в последнее время внимание исследователей направлено на создание новых технологий, которые позволят сделать композиты более доступными материалами.

1.4.2 Жидкофазные методы

На сегодняшний день жидкофазные методы признаны более эффективными по сравнению с твердофазными, так как приводят к образованию сильной межфазной связи, необходимой для высоких механических свойств КМ, и позволяют использовать оборудование и основные преимущества технологий литейного производства [1, 49].

К традиционным жидкофазным методам изготовления композиционных материалов относятся методы пропитки, замешивания и методы in-situ.

Метод жидкой пропитки является наиболее удобным для получения готовых изделий из композиций, так как изготовление их из заготовок механическими способами сопряжено с определенными трудностями. Граница между слоями матричного материала, как это имеет место в композициях, полученных твердофазными методами, в данном случае отсутствует. Суть вакуумной пропитки заключается в том, что армирующая фаза укладывается в форму необходимой конфигурации, уплотняется до определенного процентного содержания в объеме формы и подвергается пропитке 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 пропитка волокон.

Например, фирмой Composite Metal Technology Ltd (Великобритания) успешно используется способ литья под низким давлением для пропитки керамических каркасов алюминиевыми расплавами (ALPF-process) [50]. ALPFprocess позволяет получать фасонные детали несложной конфигурации на высокоскоростном машинном оборудовании. Также известна технология пропитки (инфильтрации) алюмоматричных сплавов керамическими частицами MgO, TiO₂, Al₂O₃-SiO₂ и Al₂O₃ – TiO₂ с небольшой объемной долей последних (0,3-0,4%). При этом отмечается, что по сравнению с исходными материалами

возрастает модуль упругости, предел прочности и снижение степени изнашивания [51].

Интересен и недавно опубликованный на эту тему зарубежный патент, в котором КМ с наночастицами ТіС размером менее 100 нм в объеме 3-30% предлагается получать 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 матричного сплава (Al, Al-Cu) в атмосфере аргона при давлении 5 МПа [52].

Оставшиеся жидкофазные методы получения АМКМ (механическое замешивание и методы in-situ), которые применяются, в основном для производства именно дисперсно-упрочнных 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 преимущества первых двух способов. Развернутая классификация вышеперечисленных методов и технологических приемов дана в работе [53]. Эти способы получили наибольшее распространение и, самое главное, больше остальных подходят для изготовления наноструктурированных КМ, поэтому их следует рассмотреть более подробно.

1.4.2.1 Получение АМКМ введением упрочняющей фазы извне (ex-situ)

Самый известный и получивший наибольшее распространение в настоящее время – метод механического замешивания, основанный на введении тугоплавких дисперсных частиц в жидкометаллическую ванну извне (ex-situ) с параллельным интенсивным перемешиванием с помощью спец.устройств. В этом случае свойства литых композиционных материалов, армированных керамическими частицами, определяются не только формой частиц, объемной долей, природой и их взаимодействием с матрицей, но и такими технологическими факторами, как соотношение объемов жидкой и твердой фаз в процессе замешивания, режимы замешивания, вид подготовки частиц перед введением в расплав и пр. Одним из основных условий получения КМ, как показал практический опыт, является обеспечение смачивания матричным материалом вводимой армирующей фазы. Для улучшения смачиваемости повышают температуру частиц и расплава, проводят предварительную обработку частиц, легируют поверхностно-активными добавками матрицу.

Одной из главных проблем в технологии ex-situ является способ введения шихты в расплав, который должен обеспечивать: снижение пористости в наиболее возможной степени; получение хорошей усвояемости упрочняющих частиц; получение равномерного распределения частиц в матрице; исключение дробления и растворения введенных частиц; получение хорошей степени сцепления между керамическими частицами и матрицей, т.е. смачивание наполнителя жидким металлом, но без образования побочных продуктов взаимодействия. По улучшению ввода шихты в расплав существует множество предложений. Например, известно, что воздействие ультразвуковой кавитации на гетерогенную «расплав систему частицы» улучшает равномерность _ распределения частиц и смачивание керамических частиц. Однако применение этого метода связано с решением достаточно сложных технологических задач, таких как высокий расход энергии или подбор материала для излучателя [54]. Также предлагается легировать ультразвука алюминиевые сплавы тугоплавкими металлами при одновременном воздействии электромагнитных импульсов. Создаются условия для управления процессами формирования высокодисперсной микроструктуры [55]. Существует ещё метод вдувания частиц плазменным или нейтральным С газовым потоками. введением частиц происходит одновременное перемешивание расплава, что способствует более равномерному распределению частиц по объему. Вдувание в плазменном потоке газа способствует повышению температуры частиц, ведет к поверхностному оплавлению и, тем самым, усиливает химическое взаимодействие частиц и металла [56].

Технология ex-situ нашла широкое применение за рубежом. Например, методика MC-HPDC, разработанная в Brunel Centre for Advanced Solidification Technology (Великобритания) [57], она состоит из нескольких основных этапов: в атмосфере аргона происходит процесс замешивания; после затвердевания, в зависимости от химического состава алюминиевой матрицы, происходит повторный разогрев заданной температуры плавления; ДО повторяется кратковременное перемешивание и подается в специальное устройство, состоящее из винтовых шнеков. Твердо - жидкая композиция, проходя через вращающиеся шнеки, испытывает большие сдвиговые деформации, оказывающие измельчающее воздействие на формирующиеся фазы и их равномерное распределение. После прохождения через шнеки композиционный материал попадает в холодную камеру прессования для литья под давлением. В результате в структуре литого материала формируются частицы графита, равномерно распределенные в алюминиевой матрице. В зарубежной работе [58] также представлены результаты исследований получения цилиндрических втулок из АМКМ на базе сплава A357 (система Al-Si-Mg) центробежным способом литья. В качестве армирующих частиц использовали Al_2O_3 и SiC, полученные *ex-situ* и совмещенные предварительно с расплавом по методу stir casting (механическое замешивание).

Помимо этого известен новейший зарубежный патент [59], в котором предлагается смешивать порошки алюминия, титана и карбоната кальция (CaCO₃), нагревать эту смесь до температур образования карбида титана 800-1000°С, а затем поместить полученный спек в печь в расплав алюминия и выдерживать в инертной атмосфере (аргон, азот, гелий и т.д.) при температурах 1200-1350 °С в течение 4-7 ч. с целью завершения реакции образования карбида титана. Сообщается, что таким образом авторы получают композиционный материал с объемной долей ТіС до 30%. Группа других иностранных авторов предлагает получать композиционные материалы Al-0,7%TiC и Al-1%TiC путем механического замешивания готовых субмикронных и ультрадисперсных частиц размером 400-700 нм [60]. Отличительной особенностью работы является

добавление в расплав соли K₂TiF₆ в качестве флюса. Авторы отмечают дислоцирование керамической фазы преимущественно около границ зерен матричного сплава, побочное формирование фазы Al₃Ti, но при этом повышение износостойкости полученного материала. Новейшие исследования, представленные в работе иранских ученых [61], были направлены на сравнение механических характеристик образцов сплавов Al-10%TiC, Al-10%B₄C и Al-5%B₄C-5%TiC, полученных путем ввода готовых керамических фаз TiC и B₄C (с размером частиц 10-30 мкм) при интенсивном перемешивании расплава в течение 10-20 мин. и с добавлением флюса Na₃AlF₆ (криолит). Показано, что при в сравнении по значениям твердости (44, 51 и 55 HV соответственно), прочности (66, 75, 72 МПа), наибольшим относительным удлинением обладает сплав Al-10% ТіС (27, 19, 24%). В нашей стране также существуют примеры получения композитов методом механического замешивания. Например, в работах [62-68] AK12 + 5%SiC + 2.5%CAK9 + 4% SiC, получены составов сплавы A99 + 10%Ti + 5%SiC, AK9 + 5%SiC + 1,25%C и др., теоретически обоснована и экспериментально подтверждена применения возможность литых композиционных материалов системы Al сплавы – частицы керамики в узлах трения механизмов и машин в паре со сталью в условиях трения скольжения без смазки, т.е. исследования направлены на изучение триботехнических свойства получаемых АМКМ

Авторы исследований [69-74] рассматривают вопрос получения дисперсноупрочненных КМ систем Al-TiC, Al-SiC и применения их в качестве материалов для износостойких покрытий. Подтверждается, что физико-химические свойства карбида a именно, удельный вес, частиц титана, термодинамическая стабильность, теплопроводность, металлическая составляющая связи позволяют осуществить жидкофазный процесс изготовления КМ системы Al-TiC механическим замешиванием наполнителя в матричный расплав. Распределение частиц TiC. благодаря лучшей смачиваемости, в алюминиевой матрице характеризуется большей однородностью, чем в композиционных материалах Al-SiC. Сформулированы закономерности системы поведения дисперснонаполненных АМКМ в условиях сухого трения скольжения против контртела из закаленной стали. Показано, что введение керамических частиц SiC и TiC в сплавы с алюминиевой матрицей приводит к увеличению стабильности процесса трения, увеличению значений критических нагрузок перехода от мягкого режима изнашивания к интенсивному, снижению коэффициента трения и повышению износостойкости благодаря формированию на поверхности трения переходного защитного слоя в виде механической смеси из материала матрицы, контртела, армирующих частиц и их оксидов. Однако в реализованной жидкофазной технологии получения армированных АМКМ путем механического замешивания частиц TiC и SiC, используются микрочастицы размером лишь более 100 мкм.

Таким образом, очевидно, что механическое замешивание армирующих частиц в расплав широко распространено благодаря своей относительной простоте и экономичности. Однако реализация этого способа зачастую сопряжена с рядом трудностей технологического характера, связанных, например, с плохой смачиваемостью вводимых частиц расплавом, приводящей к недостаточному уровню адгезионной связи между матрицей и армирующей фазой. Кроме того, в процессе активного механического перемешивания происходит сильное газонасыщениеи окисление матричного расплава, что приводит к повышенной пористости композиционных отливок.

He процесс менее спорным является механического замешивания нанопорошков в литейные сплавы, в частности, для модифицирования доэвтектического силумина типа АК9ч [75-77]. В работах [75, 76] автор обращает внимание, что существующие способы ввода в металлические расплавы порошковых добавок не могут быть приняты для нанопорошков вследствие их особых свойств. Так как, наночастицы легко «слипаются», их окисление начинается при сравнительно низких температурах, что особенно важно – они легко образуют в воздухе пылевидную взвесь и при определенных условиях могут самовозгореться и даже взорваться, а также плохо смачиваются жидким расплавом. Все это делает невозможным прямое введение нанопорошков в расплав. Для того чтобы уйти от этих причин наночастицы (можно выделить

примерно 30 видов нанопорошков – нитриды, карбиды, карбонитриды, оксиды и др.) предлагается вводить в расплав прутками, отпрессованные из композиций алюминиевой «частицы Al (гранулы, сечка ИЗ проволоки) +частицы нанопрошка». При этом следует отметить, что хотя факт ввода порошковых частиц является, безусловно, весьма важным, содержание наночастиц находится в пределах 1,5-2,7%, а усвоения данного количества керамической фазы для получения композиционного сплава С высокими эксплуатационными характеристиками, недостаточно.

В работе [77] вопрос ввода нанопорошковой смеси решен следующим образом: порошковую СВС-шихту вводили завернутой в алюминиевую фольгу, а затем помещали в алюминиевый патрон; с целью повышения равномерности распределения частиц, также применяли механическое перемешивание в течении 3-5 мин. на оборотах примерно 150 мин⁻¹.

Несмотря на то, что различными авторами регулярно публикуются теоретические и экспериментальные данные о поведении наночастиц в расплаве (агломерации, растворении, равномерности распределения) в процессе их введения, перемешивания, выдержки, при заливке композита и формировании отливки, вопросы о влиянии количества, фазового состава и условий введения в расплав наночастиц остаются открытыми и находятся в стадии открытой дискуссии [21].

1.4.2.2 Получение АМКМ формированием упрочняющей фазы в расплаве (in-situ)

Жидкофазное соединение компонентов композиционных материалов за счет проведения химической реакции синтеза упрочняющих частиц непосредственно в расплаве за рубежом получило название in-situ. Данная технология обеспечивает более плотный контакт и хорошую связь (адгезию) между фазами композиционного сплава, так как данные фазы формируются непосредственно в расплаве и поэтому они не загрязненными оксидами, адсорбированными газами и

влагой, не контактируют с атмосферой и имеют свежие чистые поверхности [17, 53, 78].

Существуют нестандартные методы получения КМ в одну стадию, как, например, способ получения композита Al-TiC при кавитационном воздействии на расплав Al-Ti [54]. При этом используется установка, которая работает по типу акустического резонатора и позволяет при помощи упругих низкочастотных колебаний, подается через излучатель звука в расплав, за секунды создает в жидкой среде режим развитой кавитации. В атмосфере аргона проводится кавитационное воздействие на расплав (тигель и излучатель графитовые) в течение 4...5 мин. на каждой ступени перегрева. При анализе полученных образцов, было показано наличие упрочняющих фаз, которые равномерно распределились в матрице и состояли из компонентов различной природы (TiC_{1-x}, Al₂O₃, Al₄O₄C, Al₃Ti и др.). Однако такое большое количество получаемых фаз не является желательным явлением, в виду того, что не гарантирует стабильности механических свойств конечного композиционного материала.

Можно отметить ещё один способ получения композита Al-TiC. Синтез карбида титана происходит непосредственно В расплаве. вводятся углеродсодержащие газы, обычно смесь аргона и СН₄ [79, 80]. Процесс проводится при 1200-1300°С от 20 мин до 2 ч в зависимости от требуемой доли TiC, состава исходной матрицы и количества расплава. Полученный материал обладает высокими свойствами, однако возникает ряд практических трудностей, связанных с техническим оборудованием и сложностью управления объемной долей частиц карбида титана в сплаве. Для источника углерода также можно использовать частицы SiC или Al₄C₃, порошки которых вводят в расплав Al-Ti, путем замешивания при температуре 1150-1300°С. В исследованиях также используют смеси порошков Ті и Al₄C₃, которые вводят непосредственно в расплав А1 при 1200°С [81].

Более прогнозируемой и получившей распространение оказалась технология, в ходе которой синтез армирующих фаз протекает в жидкой металлической матрице, когда дисперсные частицы армирующей фазы синтезируют в нем при 700-800°С за счет экзотермических химических реакций между предварительно введенными компонентами, запускаемыми общим или локальным разогревом расплава до 1100-1300 °С. Данная технология получила название САМ-процесса – синтез армирующих материалов [82].

Следует отметить, что САМ-процесс основан на явлении, открытом в 1967 году российскими учеными академиком А.Г. Мержановым и профессорами И.П. Боровинской и В.М. Шкиро и названном самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). Поэтому в дальнейшем технология, в ходе которой реакция между частицами реакционно-активных порошков протекает или в режиме послойного горения или в режиме одновременного сгорания всего объема смеси порошков за счет тепла выделяемого жидким матричным расплавом, получила название СВС в расплаве (или in-situ за рубежом).

Оказалось, что быстротечность процесса СВС в расплаве существенно повышает производительность изготовления КМ по сравнению с промышленными технологиями: жидкофазными (замешивание в расплав или пропитка пористого каркаса) или твердофазными (прессование и спекание смесей) [78, 83] и является наиболее перспективной из всех известных, поскольку применима в нескольких направлениях для изготовления самых разнообразных видов продукции, о чем будет сказано ниже.

1.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез АМКМ

1.5.1 Достоинства СВС среди in-situ методов

СВС в расплаве реализуется за счет ввода в матричный алюминиевый расплав брикетов, состоящих из реакционно-активных компонентов. Композиционные материалы, полученные в таких процессах, обладают
максимальным уровнем связей на поверхности раздела наполнитель-матрица благодаря малому решеточному несоответствию контактирующих фаз, лучшим распределением, термической стабильностью и дисперсностью наполнителя, что в итоге обеспечивает более высокие эксплуатационные свойства. Способ позволяет исключить активное газонасыщение и окисление расплава, обеспечивая широкие возможности для синтеза высокодисперсных армирующих фаз. Размеры новых фаз можно регулировать путем выбора режимов совмещения исходных компонентов, их формы и объемного содержания. Синтезированные фазы обладают плотным контактом и хорошей адгезионной связью с матрицей.

В целом, процессы CBC, для которых характерны простота исполнения, отсутствие затрат электроэнергии и высокая производительность, могут внести большой вклад в создание литых АМКМ.

1.5.2 Применение СВС для изготовления АМКМ

Технология CBC получила широкое распространение во всем мире, но особенно много исследований, посвященных изучению системы Al-TiC, о чем свидетельствуют многочисленные зарубежные публикации, основанные на реализации метода in situ для синтеза керамической фазы карбида титана.

В работе [30] описывается процесс получения литейного композиционного сплава Al-TiC с использованием реакции между жидким алюминием и смесью порошков титана и сажи (углерода), где особенно подчеркивается, что на конечную микроструктуру продукта оказывает значительное влияние температура реакции. Так, при 800°C и ниже формируется в основном фаза Al₃Ti по реакции:

$$2Al(\mathbf{x}) + Ti(\mathbf{T}) \rightarrow Al_3Ti(\mathbf{T})$$
(1.1)

При 900°С отмечено небольшое количество микрочастиц ТіС при одновременном присутствии частиц фазы Al₃Ti блочной формы, однако по сравнению с предыдущим случаем количество частиц Al₃Ti значительно меньше.

Было отмечен, что только при температуре реакции 1050°С фаза Al₃Ti полностью отсутствует и происходит формирование только карбид титана по реакции:

$$Al_{3}Ti(T) + C(T) \rightarrow TiC(T) + 3Al(K)$$
(1.2)

Такая же технология была использована для получения композита Al-TiC в работе [31]. Порошки Al, Ti и C размалывали в течение 10 ч, брикетировали в небольшие таблетки, которые вводили в расплав алюминия при 900°C. Установлено, что фазовый состав композита зависит от мольного соотношения порошков Ti и C. Tak, при Ti:C=1:1 помимо Al и TiC обнаружено присутствие фазы Al₃Ti, а при Ti:C=1:2 – Al, TiC, Al₄C₃ и C. Отмечено, что Al₃Ti и Al₄C₃ снижают свойства композитных материалов. Только при соотношении Ti:C=1:1,3 в конечном продукте находятся исключительно фазы Al и TiC. Следует отметить, что в этой работе не сказано о количестве вводимого в смесь порошка Al, который, несомненно, оказывает влияние на конечные фазы в KM.

Можно отметить работу [84], где исследовались реакции взаимодействия в литейных композиционных материалах состава Al-10%TiC (весовые) с использованием флюса K-Al-F. Эксперимент проходил при условиях нагрева до температур 600-900°C в течение 48 часов и выдержки при температуре 700°C в течение длительного времени (до 240 часов). Было отмечено, что максимальная скорость реакции зафиксирована при 700°C, продукты реакции при этой температуре были большие образования Al₃Ti по всему объему матрицы и блоки Al₄C₃ на границе раздела. При 900°C в расплаве Al появлялась стабильная фаза TiC. Показано, что скорость растворения карбида титана в алюминии при выдержке намного меньше, чем эта скорость для карбида кремния.

В представленных работах, главным образом, исследуются технологии получения армирующей фазы в расплаве алюминия, параметры структуры авторами не анализируются. Из последних зарубежных разработок в данной области следует отметить следующие работы.

В работе [85] авторами особо выделяют, ссылаясь на предыдущие исследования, что использование порошка алюминия в исходной СВС-шихте

образованию тепловой энергии в приводит к результате проходящей первоначально реакции между алюминием и титаном, полученная энергия инициирует реакцию между титаном и углеродом. В статье можно увидеть подробное описание механизма образования частиц карбида титана: 1)плавление алюминия \rightarrow 2)частицы титана «обволакиваются» расплавом алюминия, образуется в пограничных зонах фаза $Al_3Ti \rightarrow 3$) формируется в расплаве насыщенные зоны Ti-C-Al \rightarrow 4)1-ый этап зарождения частиц TiC в расплаве \rightarrow 5) распад частиц Al₃Ti при температуре $1340^{\circ}C \rightarrow 6$)2-ой этап образования частиц ТіС вместо бывшей фазы Al₃Ti, где присутствует повышенная концентрация титана. В работе говориться, что уменьшение дисперсности частиц исходных порошков Ті и Аl повышает равномерность протекания синтеза. Размер конечной фазы TiC составляет примерно 2 мкм. Однако авторами подчеркивается, что в структуре присутствует некоторое остаточное количество фазы Al₃Ti, которая отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики сплава.

В работе [86] продолжено исследование на эту тему, авторы пишут, что при повышении содержания массовой доли порошка алюминия с 10 до 40% температура горения понижается и значительно уменьшается размер частиц карбида титана, а также приводит к изменению их формы – с блочной на октаэдрическую. Связано это с тем, что алюминий: 1)облегчает процесс растворения частиц углерода и титана в расплаве, 2)присутствие расплавленного алюминия вокруг частицы карбида титана подавляет тенденцию к росту армирующей фазы. В работе также отмечается, что уменьшение дисперсности не только алюминия, но и частиц исходного углерода, имеющий высокую способность благодаря некристаллической реакционную поверхности И представляющий собой термодинамически нестабильную фазу, оказывает положительную роль на прохождение реакции: тепло равномерно распределяется и реакция полноценно проходит. Авторами был получен сплав, содержащий следующие фазы: TiC (около 1 мкм), Al₃Ti (наличие которой является

доказательством двухстадийного процесса образования фазы карбида титана) и α-Al.

В недавно опубликованном зарубежном патенте [87], в расплавленный алюминий вводятся порошки титана (чистотой 99,7%, с размером частиц 40 мкм) и порошок углерода (чистотой 99,9%, размер частиц 20 мкм) в соотношении 1:1. Смешанные порошки помещаются в графитовый тигель с расплавом в печь сопротивления при температуре 850°C. Исследователи получают КМ, содержащий фазы TiC и Al₃Ti, однако анализируется только размер интерметаллидной фазы, составляющий около 5 мкм. Отмечается отсутствие кластеров образованных фаз, что связано, по мнению авторов, с применявшимся ультразвуковым воздействием на расплав.

Представленное в работе [88] исследование, содержит анализ стабильности решетки уже образованной фазы TiC, полученная методом in situ. В нем приводится образование стехиометрической фазы TiC_x в системе Al-Ti-C, которое связано напрямую с температурой расплава. Фаза TiC_x формируется при температурах выше 900°C, в то время как понижение температуры (до уровня \approx 890°C) приводит к удалению некоторого количества атомов углерода из решетки TiC и возможному замещению атомами Al или Si, если последний присутствует в расплаве:

$$TiC_{x} + Al \rightarrow Al_{4}C_{3} + TiC_{y}$$
(1.3)

Очевидно, что подобная реакция замещения может привести к значительному искривлению решетки карбида титана и, как следствие, нестабильности фазы TiC в расплаве алюминия.

При этом отмечается, что при тех же температурах (≈881°С) существует возможность протекания следующей реакции:

$$TiAl_3 + Al_4C_3 \rightarrow TiC + Al \tag{1.4}$$

Что касается механических свойств сплава Al-TiC, полученного методом in situ, то следует отметить исследование [89], в котором отмечается, что сплав обладает повышенными значениями прочности, пластичности и модуля Юнга при

соблюдении таких условий, как однородное распределение частиц, мелкозернистая структура, пластичная матрица, высокая прочность сцепления частиц с матрицей, при этом следует отметить, что размер синтезируемых частиц авторами также не исследуется.

Особый интерес представляет недавно опубликованное исследование индийских ученых [90]. В котором проведен сравнительный анализ микроструктуры и механических характеристик сплава Al-TiC, полученного из смеси соли $K_2 TiF_6$ и углерода при температуре 1200°С, сразу после отливки, а также после проведения операций ковки и проката. Показано, что в пластически деформированных образцах уменьшается размер скоплений частиц карбида титана, наблюдается их более равномерное распределение, и, как следствие, повышается предел прочности сплава. Причем, из полученных авторами сплавов Al-3%TiC, Al-5%TiC, Al-10%TiC, именно последний отличается состава наибольшей степенью упрочнения. Отмечается, что благоприятное воздействие обработки давлением возможно благодаря тому, что реализация технологии in situ позволяет избавить сплав от возможных посторонних включений, увеличить смачиваемость поверхности синтезируемых частиц расплавом и повысить прочность сцепления частиц с матричной основой. Из такой же шихтовой смеси (K₂TiF₆ и C), но уже при температуре 900 °C, другой группой авторов из Индии [91] были получены сплавы Al-2%TiC и Al-4%TiC с размером частиц армирующей фазы, как сообщается, менее 1 мкм. Исследование посвящено изучению трибологических характеристик сплава, и авторы делают вывод, что повышение количества карбида титана способствует увеличению шероховатости и снижению силы резания, ввиду увеличивающейся твердости полученного материала.

В России за последние годы также проведены исследования по получению и применению АМКМ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве.

К примеру, в работах [92, 93] исследовалось получение композиционного сплава методом in situ путем механоактивации армирующих нано- и микрочастиц

41

Al₂O₃и SiC с порошками титана и никеля, с последующим их введением в состав АК12 и АК12М2МгН. Приводятся матричных сплавов результаты экспериментальных и теоретических исследований формирования структуры АМКС с нано- и микродисперсными армирующими фазами. Экспериментально было установлено, что оптимальная температура синтеза колеблится в интервале 790-810°С, так как при данных температурах реакция протекает интенсивно, со значительным экзотермическим эффектом. При температуре ниже 790°С падает экзотермичность реакции и увеличивается длительность процесса. С целью прогнозирования будущих свойств композиционных сплавов при создании их методом in-situ был выполнен расчёт изобарно-изотермических потенциалов реакций, протекающих в расплаве при температуре свыше 800°С. На основании расчётов было показано, что наибольшую вероятность образования имеют соединения TiAl₃ и TiC. При этом анализ микроструктуры показал, что при увеличении времени выдержки композиции в расплавленном состоянии после протекания реакций, размер интерметаллидных соединений возрастает и после 45 мин выдержки композиции составляет 18-20 мкм. Дополнительное введение наночастиц В сплав. легированный никелем И титаном. оказывает модифицирующее действие на морфологию, распределение по объему и размеры интерметаллидных фаз: форма включений становится округлой, количество значительно увеличивается, а средний размер уменьшается до 6-8 мкм. В результате проведения исследований установлено, что добавка экзогенных наночастиц оказывает положительное влияние на структуру алюмоматричных композиционных сплавов. Однако, ввод экзогенных наноразмерных частиц в расплав связан со значительными трудностями, рассмотренными выше, и существенно увеличивает себестоимость готовых отливок.

В работах [94, 95] разрабатываются новые композиции многофазных АМКМ систем Al-Ti-SiC-B и Al-Ti-SiC-B₄C. Исследователи отмечают новые, более широкие возможности для достижения и целенаправленного регулирования свойств АМКМ, которые открываются при комплексном армировании матриц экзогенными и эндогенными фазами различной природы и размеров, в том числе

наноразмерными, формирующимися при протекании реакций in-situ между компонентами композиционных смесей и матричным расплавом. Одним из ключевых факторов при получении комплексно-армированных АМКМ является возможность протекания экзотермических реакций на границе раздела фаз, что предопределяет эффективное введение экзогенных фаз за счет улучшения смачиваемости и создания устойчивой адгезионной связи на межфазных границах.

В работах [96, 97] рассматриваются принципиально новые методы синтеза композиционных материалов, сочетающие приемы ex-situ и in-situ следующим образом: тугоплавкие нанофазы, закрепляются на носителе В ходе механоактивации, и после ввода ex-situ в расплав, выполняют роль центров В модификаторов кристаллизации. качестве наноразмерных литых алюмоматричных КМ использованы шунгиты с фуллереноподобной структурой. Также в данной работе для введения плохо смачивающихся армирующих наполнителей в расплав рассмотрено изготовление композиционных лигатур.

Необходимо отметить, что рассмотренные исследования направлены, в основном, на изучение триботехнических характеристик композиционных сплавов, тогда как морфология конечных продуктов должным образом не рассматривается.

В СамГТУ метод СВС в расплаве был использован еще в начале 90-х г.г. XX в. для получения модифицирующих лигатур Al-Zr, Al-Ti, Al-Ti-B [98-100].

Первые термодинамические расчеты подтвердили возможность синтеза частиц экзотермических смесей в жидком расплаве [101]. Экспериментально было выявлено, что наиболее оптимальным сочетанием являются смеси порошков титана и углерода, взятые в стехиометрическом соотношении, при этом предварительный размол порошков титана и углерода в барабанной мельнице с целью активирования их поверхностей способствует интенсификации CBCреакции в расплаве алюминия [102, 103].

Далее экспериментальные исследования проводились с целью синтеза КМ Al-(10-15)%TiC при температурах расплава 900 и 1000°C, с применением

43

различных технологических приемов. По результатам успешного синтеза был проведен рентгенофазовый анализ, показавший наличие целевых фаз – Al и TiC. Помимо этого определялся параметр решетки карбидной фазы в образцах и по нему соотношение C/Ti, которое, согласно расчетам, находилось в пределах 0,8-0,9, т.е. была получена фаза карбида титана практически стехиометрического состава. В дальнейших работах [104, 105] было показано, что в образцах, содержащих армирующие частицы карбида титана размером 2-4 мкм в количестве 10 масс. %, наблюдается двукратное увеличение предела прочности с достаточным запасом характеристик пластичности. Однако есть все основания предполагать, что дальнейшее измельчение частиц вплоть до нанометровых значений позволит более существенно увеличить эксплуатационные свойства полученного KM.

1.5.3 Использование СВС для получения нанопорошков

В конце 60-х годов в отделении Института химической физики АН СССР академиком А.Г. Мержановым и профессорами И.П. Боровинской, В.М. Шкиро был разработан абсолютно новый метод синтеза тугоплавких соединений, основанный на экзотермическом взаимодействии химических элементов (соединений), протекающем режиме послойного горения [36,106-108]. В получившего Принципиальные основы метода, название (CBC), самораспространяющийся высокотемпературный подробно синтез описаны в обзорных работах его основоположников [36,109-111]. К настоящему времени разработано несколько технологических схем СВС, охватывающих большую номенклатуру получаемых классов соединений и изготовление готовых изделий в режиме СВС [36,112-114].

Так, технология порошкообразных СВС-продуктов позволяет получать неорганические соединения различных классов, как в виде индивидуальных соединений, так и более сложных по составу: карбиды, бориды, нитриды, гидриды, силициды, оксиды, интерметаллиды, халькогениды, фосфиды [36,112]. Исходная СВС-шихта представляет собой стехиометрическую смесь реагентов – порошков металлов с неметаллами или порошок (смесь порошков) металлов (неметаллов), реагирующих далее либо между собой, либо с газообразным реагентом (водородом, азотом и др.). Взаимодействие исходных компонентов начинается после локального инициирования СВС-реакции в небольшом слое шихты, далее реакция в режиме послойного горения распространяется по всему объему шихты (изделия). В зависимости от состава СВС-шихты скорость распространения волны горения может быть от 0,1 до 150 мм/с. Температура в зоне горения может достигать 800 – 4000 °С. При таких температурах многие примеси, присутствующие в исходных порошках, газифицируются, поэтому в СВС-процессах зачастую наблюдается явление примесного газовыделения [36].

При реализации процесса СВС во фронте горения сначала образуются наноразмерные частицы первичного продукта. Затем очень быстро происходят рекристаллизационные процессы, приводящие к росту зерен за фронтом горения и увеличению их размеров в 10-100 раз. В обычной технологии СВС при полном остывании продукта горения образуется пористый поликристаллический спек с размером отдельных кристаллитов 0,5-3,0 мкм. Его подвергают дроблению и размолу, в результате чего образуются порошки СВС. При неполном измельчении продукта горения получают агломераты из СВС-порошков, состоящие из отдельных частиц, образованных кристаллами с неправильной внешней огранкой, между которыми наблюдается «спекание». Размеры частиц агломератных порошков обычно находятся в пределах 10-250 мкм [113, 114].

Способ СВС особенно перспективен за счет главного и неоспоримого преимущества: он позволяет существенно изменять технологические параметры процесса, положительно влияя при этом на конечные характеристики продуктов. К данному моменту выявлен целый комплекс технологических приемов, имеющих важнейшее влияние на формирование различных классов соединений. К примеру, технология СВС позволяет получать металлические микро- и нанопорошки. Для получения наноразмерных керамических порошков

45

необходимо подавить процессы рекристаллизации и агломерации первичных частиц продукта за фронтом горения и сохранить их наноразмерность. В нанотехнологии CBC для этого разработано более 20 конкретных разновидностей технологии, основанных на использовании следующих принципов [115]:

- уменьшение размера частиц исходных реагентов;

- снижение температуры горения;

- увеличение скорости охлаждения продуктов горения;

- разделение частиц конечного продукта газовыми или конденсированными промежуточными слоями побочного продукта или разбавителя;

- замена исходных реагентов из чистых элементов, например, металлов, на их химические соединения, которые разлагаются в волне горения;

- превращение твердых реагентов в пар или газ в процессе горения, использование газофазных реакций и процессов химической конденсации;

- растворение исходных реагентов или реализация процесса CBC в жидкой фазе;

- использование исходных газовых реагентов (газофазный CBC) и газовзвесей.

Реализация перечисленных принципов в процессах CBC позволила получить большое число разнообразных керамических нанопорошков: карбидов (TiC, SiC, B₄C, TaC), боридов (TiB₂), силицидов (MoSi₂), нитридов (Si₃N₄, BN, AlN, TiN), оксидов (Al₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂, SiO₂), композиций (Si₃N₄ – SiC, Si₃N₄ – TiN, AlN – SiC) и др. [116].

Применение энергосберегающей, простой технологии CBC для синтеза керамических нанопорошков может составить конкуренцию технологии плазмохимического синтеза, нанопорошки которой в основном используются в настоящее время для ввода в матричный расплав (ex-situ) при получении алюмоматричных композитов [15, 35, 36].

1.5.4 Возможности СВС для получения наноструктурированных АМКМ

Как было сказано выше, основной проблемой при получении наноструктурированных АМКМ, остается проблема смачиваемости частиц и решением этого вопроса может стать также применение метода СВС [3].

Известно, что смачивание керамических частиц расплавом алюминия увеличении температуры [25]. Известно также, увеличивается при ЧТО использование термокапиллярного эффекта может привести к пропитыванию дисперсной среды из несмачивающихся частиц расплавом металла, если температура частиц в необходимой степени превышает температуру расплава [117]. Теория метастабильного состояния гетерогенных систем показывает, что в условиях действия градиента интенсивных параметров системы (температуры, давления, химического потенциала, электрического потенциала и др.) характер поверхностей смачивания твердых частиц металлическими расплавами изменяется. При достижении определенной пороговой величины градиента, в частности, температуры жидкость начинает смачивать поверхность, которая в изотермических условиях не смачивается. Условия заполнения дисперсной среды несмачиваемой жидкостью под действием разности температур среды Т_д и жидкости Т_ж определяются решением уравнения

$$S_{\nu}\sigma = p_{\partial}\ln\left(p_{\partial}/p_{\star}\right), \qquad (1.5)$$

где S_v – удельная поверхность дисперсной среды, м²/м³;

σ – поверхностное натяжение жидкости;

р_{∂} и р_ж – давление насыщенного пара жидкости при температуре T_{∂} и T_{π} соответственно. Давление насыщенного пара определяется из температурной зависимости упругости пара жидкости

$$\lg p = -A/T + B - C \lg T, \tag{1.6}$$

где А, В, С – справочные постоянные величины.

Решение системы уравнений (1.5-1.6) для расплава алюминия представлено в таблице 1.1.

T_{∂}, K	1000	1200	1300	1500	1700	1900	2100
$S_{y, M}^{2}/M^{3}$	2,3.10-5	4,1.10-2	0,55	31,7	652	$6,9.10^{3}$	$4,5.10^{4}$

Таблица 1.1 – Зависимость дисперсности смачиваемой среды от температуры среды

Из таблицы 1.1 следует, 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.

Температуры такого порядка возникают в процессе CBC, причем при наличии большого градиента температуры. Так как в волне горения происходит реакция синтеза тугоплавкого соединения, то одновременно возникает и большой градиент химического потенциала из-за изменения химического состава среды. В результате действия этих факторов процесс CBC может быть использован для ввода в расплав алюминия готовых керамических наночастиц, не смачиваемых при температуре расплава (800-1100°C).

Повышение температуры за счет теплового эффекта реакции СВС приводит также к уменьшению вязкости расплава, а возникновение градиента температуры – к возникновению конвективных потоков в расплаве, тем самым облегчая распределение наночастиц по объему расплава. Данные выводы вполне подтверждаются большим количеством исследований, посвященных использованию именно процесса СВС для синтеза керамических фаз в расплаве, при этом наибольшее внимание уделяется синтезу керамической фазы TiC, что связано с большой экзотермичностью реакции ее образования.

Например, вызывает интерес исследование зарубежных ученых [118], в котором сообщается о синтезе методом CBC армирующей фазы карбида титана (5 масс.%), в расплаве алюминия при температуре 800°C. При этом фиксируются как целевая фаза размером около 30 нм, так и побочные фазы TiAl₃ и Al₄C₃, причем образование последних является отрицательным фактором.

Также недавно опубликованы патенты американских авторов [119, 120], в которых предлагается получать композиционный сплав Al-5%TiC путем добавки

в расплавленный алюминий соли $K_2 TiF_6$ и углерода. Главное отличие технологии состоит в том, что синтез производится в защитной атмосфере аргона или азота. Но, несмотря на предложенные меры, в структуре сплава также фиксируется небольшое количество фаз TiAl₃ и Al₄C₃. При этом, следует отметить, что, хотя в названии патента заявлено о получении наноструктурированного KM, авторы не сообщают размер синтезированных частиц TiC.

Отечественные исследователи также отмечают возможность получения наноструктурированных АМКМ [121-125]. В большинстве случаев при проведении экспериментальных исследований по синтезу и изучению новых КМ в качестве основы использовался полиматричный силумин АК12М2МгН (АЛ25) по ГОСТ 1583-93. С целью синтеза наноразмерных упрочняющих фаз брались порошки аморфного бора, диоксида титана, графитизированного коксика и титана, в результате их взаимодействия друг с другом в расплаве происходят экзотермические реакции и образуются упрочняющие фазы Al₂O₃, TiB₂, TiC, Al₃Ti, AlTi и др. Также регулирование конечных свойств материала осуществляется за счет добавления в состав шихты готовой керамической фазы SiC. Авторы отмечают, что морфология образцов на основе сплава АК12М2МгН, технологии situ. синтезированных ПО in включает керамические И интерметаллидные частицы различных форм и размеров, и в том числе субмикрои наноразмерные.

1.6 Выводы по разделу. Постановка цели исследования

Анализ существующих способов получения алюмоматричных наноструктурированных композиционных материалов показал, что применяемые в настоящее время технологии, характеризуются такими недостатками, как большая энергоемкость, многостадийность и длительность, а также ограничены в возможности управления процессом структурообразования конечных КМ. Результаты, полученные в ходе проведения первых работ по использованию метода СВС в расплаве, для которого характерны простота исполнения, отсутствие затрат электроэнергии и высокая производительность, с целью получения АМКМ, позволяют сделать вывод о перспективности проведения исследований в этом направлении.

Процессы CBC могут значительно облегчить процесс создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дисперсно армированных наноразмерными частицами, по трем направлениям [3]:

- они позволяют получать широкий круг керамических нанопорошков для последующего их ввода в матричный расплав;

- их применение способствует введению готовых нанопорошков в расплав;

- они позволяют синтезировать армирующие керамические наночастицы непосредственно в расплаве алюминия.

Также очевидно, что получаемые в настоящее время наноструктурированные материалы характеризуются малым содержанием армирующей фазы, распределения, наличием побочных, неоднородностью ee как правило, интерметаллидных образований. В совокупности все эти факторы негативно сказываются на свойствах перспективных литейных наноматериалов И сдерживают их внедрение в промышленное производство.

Целью настоящей работы является применение процесса СВС для формирования наноразмерной керамической фазы карбида титана в составе алюмоматричного композиционного сплава Al-10%TiC.

Для достижения указанной цели, в работе поставлены следующие задачи:

1. Проведение термодинамических расчетов систем $Al_{\pi} - ((Ti + Na_2TiF_6)_{TB} - C_{TB} - \phi_{ЛЮC}), Al_{\pi} - ((Ti + K_2TiF_6)_{TB} - C_{TB} - \phi_{ЛЮC}) для:$

- установления вероятного формирования фаз в составе продуктов СВС-реакций;

- определения максимальной адиабатической температуры рассматриваемых систем в расплаве алюминия;

50

- выявления оптимального количества вводимых флюсов для полноценного удаления оксидов с поверхности компонентов порошковой CBC-смеси;

- выбора начальной температуры расплава алюминия с целью максимального формирования целевой фазы.

2. Построение феноменологической модели химической стадийности взаимодействия реагентов системы.

3. Выявление закономерностей протекания СВС в расплаве алюминия в системе Al–10%TiC и установление влияния регулируемых параметров процесса на механизм образования и равномерность распределения керамических частиц в составе наноструктурированного композиционного материала.

4. Разработка технологического процесса синтеза наноструктурированного композиционного сплава Al–10%TiC в лабораторных условиях методом CBC в расплаве.

2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА СВС

2.1 Характеристика исходных компонентов

В качестве шихтовых материалов для приготовления композитов Al-TiC использовали алюминий чушковый, порошки алюминия, меди, титана, углерода, а также флюсы криолит и галоидные титансодержащие соли. Характеристики применяемых компонентов приведены в таблицах 2.1-2.9.

Компонент	Наименование порошка, марка	ГОСТ (ТУ)	
Алюминий	Порошок алюминия (ПА-4)	ГОСТ 6058-73	
Медь	Порошок меди (ПМС-1)	ГОСТ 4960-75	
Титон	Титановый порошок пористый	ТУ1715-449-	
титан	(ТПП-7)	05785388	
Углерод	Углерод технический П- 701	ГОСТ 7585-86	
Флос	Криолит искусственный	ГОСТ 10561 80	
ΨΠΟ	технический Na ₃ AlF ₆	100110501-00	
D ana and	Na ₂ TiF ₆	CAS [*] 17116-13-1	
1 алоидная соль	K ₂ TiF ₆	CAS [*] 16919-27-0	

Таблица 2.1 – Характеристики исходных порошков

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

В качестве матричного материала использовались:

- 1) Алюминий чушковый А7 (ГОСТ 11069-74), химический состав представлен в таблице 2.2
- 2) Сплав Al-5%Cu, Al A7 (ГОСТ 11069-74), Cu ПМС-1 (ГОСТ 4960-75)
- Промышленный сплав AM5 (ГОСТ 1583-93), химический состав приведен в таблице 2.3. Для приготовления сплава использовали вторичные шихтовые материалы (электротехнические отходы алюминия и меди в виде проволоки,

ГОСТ 1639-93) и первичные шихтовые материалы (чушковые лигатуры AlTi10 и AlMn10, ГОСТ 53777-2010).

Таблица 2.2 – Химический состав алюминия

	Химический состав, %											
Марка Al	Al		Примеси, не более									
		Fe	Fo Si	Cu	Zn	ті	Прочие	Стала				
		re	51	Cu	ZII	11	примеси	Сумма				
A7	≥99,7	0,16	0,15	0,01	0,04	0,01	0,02	0,30				

Таблица 2.3 – Химический состав АМ5

Марка		Содержание элементов, %									
алюминия	Al	Al Fe Si Cu Mn Ti Zn Ni Zr Ma							Mg		
AM5	Ост.	0,15	0,30	4,5-5,3	0,6-1	0,15-0,35	0,2	0,1	0,2	0,05	

Таблица 2.4 – Химический состав порошкового алюминия

Марка	Соде	ржание эл	ементов, %	Размер частиц, мкм	
алюминия	Al	Fe	Si		
ПА-4	≥98,00	0,35	0,40	0,02	≤140

Таблица 2.5 – Химический состав и дисперсность порошка меди

Марка	Содержание элементов, %										
титана	Cu	Cu Fe Pb As Sb O сернокисл влага, прок. ост.								частиц,	
							. соед.	%,	после обр.	МКМ	
	мет. в пор. а						пор. азот,				
							пересч. на		кислот., %		
	ИОН										
ПМС-1	≥95,5	0,018	0,05	0,003	0,05	0,01	0,01	≤0,05	≤0,04	≤200	

Таблица 2.6 – Химический состав и дисперсность порошков титана

Марка		Содера		Размер			
титана	Ti	Ν	Cl	частиц,			
				МКМ			
ТΠП-7	97,95	0,5	1,1			0,45	≤200

Таблица 2.7 – Химический состав порошков углерода технического в виде сажи

Марка углерода	Содержание элементов, %							
	C Si, Fe S							
П-701	осн.	0,7	1,1					

-	-						
Криолит	F	Al	Na	SiO ₂	FeO	сульфаты	влага
Na ₃ AlF ₆	≥54,00	≤19,00	≥22,00	≤0,90	≤0,08	≤1,00	≤0,05

Таблица 2.8 – Химический состав криолита технического искусственного, %

Таблица 2.9 – Спецификация галоидных солей, %

	Чистота	Хлориды	Сульфаты	Тяжелые	Флуосиликат	Железо	Влажность
				металлы			
Na ₂ TiF ₆	≥98	≤0,05	≤0,05	≤0,03	-	≤0,03	-
K ₂ TiF ₆	≥99	≤0,05	≤0,01	≤0,01	≤0,2	≤0,02	≤0,05

Дозировку компонентов CBC-шихты осуществляли на лабораторных весах ВК-300 (рисунок 2.1) с точностью 0,1 г. Приготовление экзотермической шихты заданного состава производили в шаровой мельнице (рисунок 2.2) объемом 1 л при соотношении масс шаров и CBC-шихты 3:1. Время смешивания составляло 1-1,5 часа.

2.2 Методика подготовки СВС-шихты. Проведение экспериментальных плавок

Исходные порошки алюминия, титана, углерода, флюса и солей взвешивали на электронных весах ВК-300 (рисунок 2.1) 4 класса точности по ГОСТ 24104-88. Базовый состав для одной плавки 200 г. композиционного сплава Al-10%TiC был таким:

– 10% от общей массы бралось смесь порошков из титана и углерода, в соотношении 4:1. В соответствии со стехиометрией в уравнении Ti + C = TiC смешивали порошки титана и сажи в барабанной мельнице.

– Матричный материал от общей массы плавки составлял 90% чушкового алюминия для создания расплава в тигле.

Для исследования влияния флюса в исходную CBC-смесь порошков (10%)
 добавлялись флюс криолит (Na₃AlF₆) в количестве 0,1, 0,5 или 2% от массы
 плавки образуя CBC-шихту.

В некоторые СВС-шихты добавлялся также порошок алюминия марки ПА-4
 в количестве 5, 10 или 15% от массы исходной СВС-смеси.

– При исследовании влияния галоидных солей Na₂TiF₆ и K₂TiF₆, часть элементного металлического порошка Ti заменялась, так же данные соли добавлялись в CBC-шихту без замены титана («сверху»). Флюсы не добавлялись в CBC-шихту при использовании галоидных солей.

Смешивание, размол для увеличения степени дисперсности и механическую активацию исходных порошков CBC-шихты проводили на шаровой мельнице барабанного типа (рисунок 2.2) с частотой оборота вала 150 об/мин в течение 1-1,5 часа. После добавления флюса или солей в порошковую смесь Ti+C полученную композицию размешивали в ступке до равномерного распределения по объёму. Далее следовало дозирование полученной CBC-шихты на порции (навески) в пакеты из алюминиевой фольги толщиной 50-100 мкм (ТУ1811-005-53974937-2004) и поочередно вводили в расплав.



Рисунок 2.1 – Лабораторные весы ВК-300



Рисунок 2.2 – Лабораторная барабанная шаровая мельница

Экспериментальные плавки осуществлялись в тигельной плавильной высокотемпературной печи ПП 20/12 (рисунок 2.3). Внутрипечное пространство нагревали до 400-500°C, затем опускали графито-шамотный тигель типа ТГ-1 с алюминием. После того, как расплавился алюминий, для серии экспериментов системы Al-5%Cu, расплав перегревали до 800-850°C и вводили порошок меди, размешивали. Печь после предыдущих операций нагревали до 900°С и выдерживали 30 минут. В разогретый до необходимой температуры расплав последовательно вводили навески из смеси порошков. Каждую навеску держали под зеркалом расплава до начала активной СВС-реакции образования карбида титана, сопровождающейся искро- и газовыделением. Во время реакции расплав тщательно перемешивали. Время ввода всех навесок составляло в большинстве случаев 2-4 мин. Время выдержки при включенной печи составляло 3-5 мин. Общее время с момента ввода первой навески до заливки расплава составляло 9-10 мин. После окончания СВС-реакции от последней навески расплав выдерживали 5 мин, перемешивали, снимали шлак и заливали в стальную изложницу (рисунок 2.4).



Рисунок 2.3 – Лабораторная тигельная плавильная высокотемпературная печь ПП 20/12



Рисунок 2.4 – Процесс получения опытной отливки экспериментального образца в стальную изложницу:

а – заливка расплава в стальную изложницу; б – извлеченный образец.

Также визуально оценивался макроизлом полученного образца, характеризуемый как «чистый» при однородной структуре или «грязный» при наличии темных включений, представляющих собой остатки непрореагировавшей СВС-шихты.

2.3 Методы отбора проб

Изготовление металлографических шлифов для оптической металлографии состоит из следующих основных операций: вырезка образца; шлифовка; полировка; травление.

Вырезка образца производилась ножовкой по металлу, с подачей охлаждающей водно-масляной эмульсии с целью уменьшения нагрева поверхности реза. Малые по размеру образцы закреплялись в специальных каркасах с помощью эпоксидного клея. Время затвердевания при 80 °C – 15 мин.

Шлифование поверхности образцов осуществлялось на водостойкой шлифовальной бумаге различной зернистости (# 220, 400, 600, 800, 1000). При этом возможно проведение шлифовки с использованием воды. При переходе с одной ступени на другую направление шлифовки изменялось на 90°, после каждой ступени обработки поверхность образцов промывалась под проточной водой.

Полирование поверхности образцов проводилось механической полировкой на сукне с использованием алмазной пасты марки ACM 7/5 HOMГ. Заключительное полирование проводилось на пасте, приготовленной на основе Cr₂O₃. Очистка поверхности от остатков пасты осуществлялась на чистом сукне с мелким ворсом.

2.4 Методика определения технологических (литейных) свойств

Для оценки литейных свойств использовали малую комплексную пробу Нехендзи-Купцова (рисунок 2.5). Конусная часть пробы 1 служит для определения объемной усадки; U-образный пруток 2 – для определения жидкотекучести; вертикальный пруток 3 – для определения линейной усадки.

Перед работой кокиль прокрашивали огнеупорной краской и подогревали до 150-200 °C. Собирали кокиль и для создания стабильного гидростатического напора над полостью формы на дно литейной чаши укладывали алюминиевую фольгу, а затем диафрагму с отверстием Ø 8 мм, имитирующую сечение литникового канала. После чего заливали расплав в форму. Температура расплава в момент заливки составляла 720-780°C. После затвердевания и охлаждения залитого сплава разбирали форму и извлекали из нее отливку. Далее, при необходимости, производили зачистку заливов по линии разъема формы, отделяли от конусной части вертикальный и U-образный прутки.



3 2

1

Рисунок 2.5 – Малая комплексная проба Нехендзи-Купцова

Жидкотекучесть определяли по длине U-образного прутка по специальному шаблону (рисунок 2.6). Длина полученного U-образного прутка соответствует жидкотекучести сплава в выбранных условиях проведения эксперимента. С помощью штангенциркуля измеряли длину вертикального прута и рассчитывали линейную усадку по формуле:

$$\varepsilon_{_{\mathcal{J}\mathcal{U}\mathcal{H}}} = \frac{L_{\phi} - L_{_{OMT}}}{L_{_{OMT}}} \cdot 100\% \tag{2.1}$$

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



Рисунок 2.6 – Шаблон для определения жидкотекучести сплавов

2.5 Методики металлографического, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа образцов нанокомпозиционных сплавов

Металлографический анализ состава и структуры композиционных сплавов Al-TiC осуществлялся на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A (рисунок 2.7).

Изготовление металлографических шлифов проводилось на шлифовальнополировальной машине ПОЛИЛАБ П12МА с приставкой для работы в автоматическом режиме с применением алмазных суспензий Aka-mono дисперсностью 6 мкм, 3 мкм и 1 мкм. Для выявления микроструктуры проводилось травление образцов раствором 50% HF+50% HNO₃ в течение 10 ÷ 15 Элементный химический определялся секунд. состав методом микрорентгеноспектрального анализа на этом же микроскопе с использованием приставки Jeol JED-2200. Концентрацию компонентов определяли как среднее значение из 4 ÷ 5 локальных измерений на различных участках.



Рисунок 2.7 – Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390A

Фазовый состав проводился методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров – на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA (Thermo Scientific) (рисунок 2.8) с использованием Си-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 20 от 20 до 80 град со скоростью 2 град/мин [126].



Рисунок 2.8 – Автоматизированный рентгеновский дифрактометр ARL X'trA

Качественный фазовый анализ осуществлялся сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний d/n со штрих-рентгенограммами базы данных Международного центра дифракционных данных ICDD PDF2 [127].

2.6 Методики определения механических свойств композиционного сплава Al-TiC

Для образцов алюмоматричных композитных материалов наиболее важными являются следующие механические свойства: твердость, предел прочности, относительное удлинение, индекс пластичности, сопротивление пластической деформации, коэффициент трения и скорость изнашивания, стойкость к ударно-динамичским воздействиям. Твердость полученных экспериментальных образцов при нормальной температуре определяли на твердомере ТШ-2М (рисунок 2.9) по ГОСТ 9012-59 методом измерения твердости по Бриннелю при нагрузке 250 кгс, диаметр шарика 5 мм, время нагружения 20 сек.

Такие параметры как предел прочности, относительное удлинение, сопротивление пластической деформации определялись из диаграмм растяжения образцов. Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Inspekt 200 (рисунок 2.10) по ГОСТ 1497-84, для чего изготавливался образец вырезанный из отливки пропорциональный цилиндрический, тип III в соответствии с ГОСТ 1497-84.

Индекс пластичности определяется как отношение твердости сплава к его модулю упругости.



Рисунок 2.9 – Твердомер по Бринеллю ТШ-2М



Рисунок 2.10 – Разрывная машина Inspekt 200

2.7 Термодинамический анализ процессов горения с применением метода минимизации термодинамического потенциала (энергии Гиббса)

Одной из важнейших задач в области исследования СВС-процессов, является предварительная оценка температур процесса и равновесного состава продуктов горения [128,129]. Существует множество методов расчета гетерогенных равновесий, наиболее подробно рассмотренных в работе [130]. Одним из возможных подходов к решению такой задачи является сведение ее математической формулировки к задаче минимизации термодинамического потенциала системы. Этот метод включен в комплекс программ «THERMO», разработанной в Институте структурной макрокинетики РАН (г. Черноголовка) [131]. Комплекс программ "THERMO" применяется для осуществления расчетов термодинамического равновесия в сложных многоэлементных гетерофазных системах и предназначен для использования в задачах анализа возможного

состава неорганических продуктов синтеза (конденсированных и газообразных) и адиабатической температуры горения систем. Он включает в себя банк данных термодинамической информации, программу расчета коэффициентов термодинамических функций для новых соединений и включает их в банк и программу для расчета характеристик равновесия.

Согласно тепловой теории Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого [132-134], реакция горения должна быть одновременно и температурночувствительной и сильно экзотермичной. Для самораспространения процесса необходимо, чтобы в зоне горения развивалась большая температура и большая скорость реакции, с другой стороны, образование карбидов возможно только в том случае, если температура горения значительно меньше температуры разложения продукта или, по крайней мере, равна ей.

Расчет температур горения смеси различных элементов или соединений проводится в предположении адиабатичности процесса, т.е. отсутствия теплопотерь из зоны реакции для случая полного превращения реагентов. Основным условием для определения адиабатической температуры является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре (T_0) и конечных продуктов при адиабатической температуре ($T_{a,d}$). Это означает, что все выделившееся при реакции тепло идет на нагрев продуктов горения от начальной температуры до температуры горения. Расчет адиабатической температуры горения этой системы проводился с учетом 100%-ного превращения реагентов в конечные продукты синтеза.

Исходным при расчете служило уравнение [135-140], полученное на основании закона сохранения энергии и закона Гесса:

$$\sum_{i=1}^{n} \int_{T_{\kappa}=T_{0}}^{T_{c}=Tao} N_{i} \cdot C_{Pi}^{0^{\kappa OH}} \cdot (T) dT = Qp + \sum_{i=1}^{n} \Delta H_{\phi ni}^{\kappa OH}$$
(2.2)

где $\sum_{i=1}^{n} \int_{T_{\kappa}=T_{0}}^{T_{2}=T_{ad}} \cdot C^{0^{\kappa_{OH}}}_{P_{i}} \cdot (T) dT T_{ad}$ – изменение энтальпии i-того конечного продукта в

интервале температур T_к-T_г, кДж/моль; C^{0 кон}_{Pi} – теплоемкость i-того конечного

продукта в интервале температур T_{κ} - T_{Γ} , кДж/моль; $\sum_{i=1}^{n} \Delta H_{\phi ni}^{\kappa o H}$ – сумма теплот превращений і-того конечного продукта в интервале температур; Qp – теплота горения при температуре T_{Γ} , кДж/моль

Решение приведенного уравнения относительно Т_{ад} является основной расчетной формулой для нахождения адиабатической температуры горения:

$$T_{a\partial} = T_{n\pi} - \frac{\Delta H_{298}^{o} + \sum_{i=1}^{n} \Delta H_{i}^{\kappa_{OH}} + \sum_{i=1}^{n} \Delta H_{\phi ni}^{\kappa_{OH}}}{\sum_{i=1}^{n} n_{i} \cdot C_{Pi}^{0_{KOH}}}$$
(2.3)

где T_{ad} – адиабатическая температура горения, К; T_{nn} – температура плавления (фазового превращения) самого тугоплавкого продукта, К; ΔH_{298}^o – тепловой эффект реакции в стандартных условиях; находится как разность теплот образования конечных и исходных веществ по закону Гесса, кДж/моль.

2.8 Выводы по разделу

1. Выбраны системы для исследования процесса получения алюмоматричного композиционного сплава с применением технологии СВС

2. Рассмотрены основные характеристики исходного сырья, предназначенного для получения алюмоматричного композиционного сплава. Большинство рассмотренных материалов производятся на территории Российской Федерации и являются общедоступными, галоидные соли продаются в свободном доступе. Доступность материалов важна при проведении лабораторных испытаниях и для разработки технологических процессов промышленного производства.

3. Методика проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве алюминия отрабатывалась в секторе CBC-металлургии Инженерного центра CBC Самарского государственного технического университета. Поэтому основные технологические операции, методики подготовки к проведению плавки, условия проведения плавки выбирались, исходя

из ранее отработанных операций и оптимальных условий синтеза внутри расплава.

4. Методики анализа экспериментальных плавок являются общепринятыми в материаловедческой практике и выполнялись на самом современном оборудовании, что является гарантией достоверности результатов, полученных с их помощью.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВС-РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ

В данной работе был проведен термодинамический анализ влияния титансодержащих галоидных солей (Na₂TiF₆ и K₂TiF₆) на синтез карбида титана в расплаве алюминия. Представленные соли плохо изучены наукой и представляют большой интерес для использования в СВС, так как при их разложении свободные ионы Важными выделяются титана. параметрами для термодинамического анализа при синтезе твердых веществ, являются температура плавления вещества (T_{пл}) и энтальпия плавления (ΔH_{nn}). В подавляющем большинстве в литературе данных по фтортитанатам нет. Температуры плавления для Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ по данным базы "Термические константы веществ" [141] Т_{пп} $(Na_2TiF_6) = 1077 \text{ K}; T_{пл} (K_2TiF_6) = 1095 \text{ K}, однако энтальпий плавления не$ представлены. Сотрудники института неорганической химии в Словакии провели эксперимент по определению энтальпии плавления K₂TiF₆ при T_{пл} (K₂TiF₆) = 1172 К [142], согласно статье ΔH_{III} (K₂TiF₆) = 21±1 (кДж·моль⁻¹). Так как вещество мало изучено, в расчетах используются данные, полученные экспериментальным путем.

Для определения энтальпии плавления Na_2TiF_6 воспользуемся методом сравнительного расчета физико-химических свойств Лотье-Карапетьянца. Суть метода заключается в сопоставлении теплот образования в двух рядах однотипных соединений, точность метода равна $\pm 10\%$. Напишем уравнения для двух галоидных солей.

$$K_2 TiF_6 \leftrightarrow 2 \cdot KF + TiF_4 \tag{3.1}$$

$$Na_2TiF_6 \leftrightarrow 2 \cdot NaF + TiF_4$$
 (3.2)

Для уравнений однотипного вида, можно применить следующую зависимость для приближенного расчета:

$$\frac{\Delta H_{nn}(A)}{\Delta H_{nn}(B)} \approx const = k \tag{3.3}$$

$$\frac{\Delta H_{nn}(Na_2TiF_6)}{\Delta H_{nn}(K_2TiF_6)} = \frac{\Delta H_{nn}(NaF)}{\Delta H_{nn}(KF)} = k$$
(3.4)

$$\Delta H_{nn}(Na_{2}TiF_{6}) = \frac{\Delta H_{nn}(NaF) \cdot \Delta H_{nn}(K_{2}TiF_{6})}{\Delta H_{nn}(KF)} = \frac{33,47 \,\kappa \not{\ Ammode mathcal{Mons}} + 21 \,\kappa \not{\ Ammode mathcal{Mons}} + 29,4 \,\kappa \not{\ Ammode mathcal{Mons}} = 23,9 \,\kappa \not{\ Ammode mathcal{Mons}} = 23,9 \,\kappa \not{\ Ammode mathcal{Mons}}$$
(3.5)

3.1 Термодинамический анализ синтеза композиционного сплава Al-TiC с применением галоидной соли Na₂TiF₆

Расчеты производились исходя из условий синтеза сплава состава Al-5%TiC. Конечная армирующая фаза образуется по реакции:

—

Количество порошка титана и углерода в СВС-шихте бралось в пропорции по молекулярной массе 48 г/моль : 12 г/моль = 4:1. При условии, что общая масса плавки 200г, весовое количество СВС-шихты состоящей из порошков титана, углерода и галоидной соли составит 10г. Соответственно 190г составит расплав из алюминия. Молекулярная масса 1 моль чушкового алюминия: 27г/моль. Галоидная соль добавлялась в СВС-шихту с условием замещения порошка титана в количестве 10, 20 и 30%.

> $(90\% Ti + 10\% Na_2 TiF_6) + C$ $(80\% Ti + 20\% Na_{2}TiF_{6}) + C$ $(70\% Ti + 30\% Na_{2}TiF_{6}) + C$

Для термодинамических расчетов количество исходных компонентов пересчитывается в количество молей. В данном случае для алюминия берется следующее количество:

Al(
$$\mathfrak{m}$$
): $\frac{1902}{272/MOR} = 7,037MOR;$

Для системы $95\%Al + 5\%((90\%Ti + 10\%Na_2TiF_6) + C)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(190z) + ((Ti(7,2z) + Na_{2}TiF_{6}(0,8z)) + C(2z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{7,2z}{48z/MOЛb} = 0,15MOЛb;$$

$$Na_{2}TiF_{6}(T): \frac{0,8z}{2 \cdot 23z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,00385MOЛb;$$

$$C(T): \frac{2z}{12z/MOЛb} = 0,167MOЛb;$$

Для системы $95\%Al + 5\%((80\%Ti + 20\%Na_2TiF_6) + C)$, в соответствии с

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$\begin{split} Al(190z) + \left(\left(Ti(6,4z) + Na_2 TiF_6(1,6z) \right) + C(2z) \right) &= 200z \\ \text{Ti}(\text{T}): \ \frac{6,4z}{48z/MOЛb} &= 0,133MOЛb \,; \\ \text{Na}_2 \text{TiF}_6(\text{T}): \ \frac{1,6z}{2 \cdot 23z/MOЛb} + \frac{48z}{MOЛb} + \frac{6*19z}{MOЛb} &= 0,00769MOЛb \,; \\ C(\text{T}): \ \frac{2z}{12z/MOЛb} &= 0,167MOЛb \,; \\ \end{split}$$
Для системы 95% $Al + 5\% \left((70\%Ti + 30\%Na_2 TiF_6) + C \right),$ в соответствии с

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(190z) + ((Ti(5,6z) + Na_2TiF_6(2,4z)) + C(2z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{5,6z}{48z/MOЛb} = 0,15MOЛb;$$

$$Na_2TiF_6(T): \frac{2,4z}{2 \cdot 23z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,01154MOЛb;$$

$$C(T): \frac{2z}{12z/MOЛb} = 0,117MOЛb;$$

В программе «THERMO» для термодинамического расчета вероятности протекания данной CBC-реакции выделялись компоненты: Al(K,Ж,Г), Na₂TiF₆(K),





(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.1 – Графики результатов термодинамического анализа системы $95\% Al + 5\% ((90\% Ti + 10\% Na_2 TiF_6) + C)$



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.2 – Графики результатов термодинамического анализа системы $95\% Al + 5\% ((80\% Ti + 20\% Na_2 TiF_6) + C)$






(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.3 – Графики результатов термодинамического анализа системы $95\% Al + 5\% ((70\% Ti + 30\% Na_2 TiF_6) + C)$

Из представленных результатов по системе 95%Al(ж) – 5%(Ti(т) – C(т) – Na₂TiF₆(т)) можно выделить общую закономерность: на рисунках 3.1-3.3(а) отметим, что при начальной температуре в 773-873 K, адиабатическая температура колеблется при 933 K, где происходит плавление алюминия (T_{nn} = 933,3 K); интерметаллид Al₃Ti распадается и формируется TiC, а так же уменьшается фаза Al₄C₃; незначительное уменьшение количества жидкого расплава алюминия при более высоких температурах связано с тем, что возрастает количество выделяемых фторсодержащих газов (рисунок 3.1-3.3(б)) при распаде хиолита.

<u>Система 90%Al(ж) – 10%(Ti(т) – C(т) – Na₂TiF₆(т))</u>.

Расчеты производились исходя из условий синтеза сплава состава Al-10%TiC. Конечная армирующая фаза образуется по реакции:

$$Ti + C = TiC$$

48 г/моль + 12 г/моль = 60 г/моль

Количество порошка титана и углерода в СВС-шихте бралось в пропорции по молекулярной массе 48 c/monb : 12 c/monb = 4:1. При условии, что общая масса плавки 200г, весовое количество СВС-шихты состоящей из порошков титана, углерода и галоидной соли составит 20г. Соответственно 180г составит расплав из алюминия. Молекулярная масса 1 моль чушкового алюминия: 27г/моль. Галоидная соль добавлялась в СВС-шихту с условием замещения порошка титана в количестве 10, 20 и 30%.

 $(90\% Ti + 10\% Na_2 TiF_6) + C$ $(80\% Ti + 20\% Na_2 TiF_6) + C$ $(70\% Ti + 30\% Na_2 TiF_6) + C$

Для термодинамических расчетов количество исходных компонентов пересчитывается в количество молей. В данном случае для алюминия берется следующее количество:

Al(
$$\mathfrak{K}$$
): $\frac{180\mathfrak{E}}{27\mathfrak{E}/MOJb} = 6,667MOJb;$

Для системы $90\%Al + 10\%((90\%Ti + 10\%Na_2TiF_6) + C)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + ((Ti(14,4z) + Na_{2}TiF_{6}(1,6z)) + C(4z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{14,4z}{48z/MOЛb} = 0,3MOЛb;$$

$$Na_{2}TiF_{6}(T): \frac{1,6z}{2 \cdot 23z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,00769MOЛb;$$

$$C(T): \frac{4z}{12z/MOЛb} = 0,333MOЛb;$$

Для системы $90\%Al + 10\%((80\%Ti + 20\%Na_2TiF_6) + C)$, в соответствии с

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + ((Ti(12,8z) + Na_{2}TiF_{6}(3,2z)) + C(4z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{12,8z}{48z/MOЛb} = 0,267MOЛb;$$

$$Na_{2}TiF_{6}(T): \frac{3,2z}{2 \cdot 23z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,01538MOЛb;$$

$$C(T): \frac{4z}{12z/MOЛb} = 0,333MOЛb;$$

Для системы 90% $Al + 10\% ((70\% Ti + 30\% Na_2 TiF_6) + C)$, в соответствии с

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + ((Ti(11,2z) + Na_2TiF_6(4,8z)) + C(4z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{11,2z}{48z/MOЛb} = 0,233MOЛb;$$

$$Na_2TiF_6(T): \frac{4,8z}{2 \cdot 23z/MOЛb} + \frac{48z}{MOЛb} + \frac{6*19z}{MOЛb} = 0,02308MOЛb;$$

$$C(T): \frac{4z}{12z/MOЛb} = 0,333MOЛb;$$

В программе «THERMO» для термодинамического расчета вероятности протекания данной CBC-реакции выделялись компоненты: Al(K,Ж,Г), Na₂TiF₆(K),



Al₃Ti(K), Al₄C₃(K), AlF(Γ), AlF₂(Γ), AlF₃(K, Γ), NaF(Γ), NaAlF₄(Γ), Na₅Al₃F₁₄(K), Na(Γ). Результаты расчета системы Al-10%TiC представлены на рисунках 3.4-3.6.

(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.4 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\% Al + 10\% ((90\% Ti + 10\% Na_2 TiF_6) + C)$



0,012 0,10 Количество фторсодержащих соединений в 0,09 Количество Na и AIF в расплаве, моль 0,010 0,08 0,07 0,008 pacnnage, monb 0,06 0,006 0,05 0,04 0,004 0,03 0,02 0,002 0,01 0,000 0,00 700 1100 900 1300 1500 1700 1900 2100 Адиабатическая температура, Тад, К AIF2 (F) -AIF3 (Г) NaAlF4(F) -NaF (Γ) ---- Na (Г) AIF (F)

(а) Динамика изменения количества основных фаз системы

(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.5 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\% Al + 10\% ((80\% Ti + 20\% Na_2 TiF_6) + C)$





(а) Динамика изменения количества основных фаз системы

(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.6 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\% Al + 10\% ((70\% Ti + 30\% Na_2 TiF_6) + C)$

Из представленных результатов по системе 90%Al(ж) – 10%(Ti(т) – C(т) – Na₂TiF₆(т)) можно сделать вывод, что при увеличении количества галоидной соли в CBC-шихте, при одной и той же начальной температуре расплава, T_{aa} повышается, это можно было наблюдать и в предыдущей системе. Из-за этого явления переход Al₃Ti в TiC на рисунке 3.6(а) отсутствует, так как лежит за пределами выбранного диапазона расчета (773-1773K), на рисунках 3.4(а) и 3.5(а) данный переход присутствует. Можно предположить, что при более низкой температуре в системе 90%*Al*+10%((70%*Ti*+30%*Na*₂*TiF*₆)+*C*) происходят те же процессы, что и в системах с меньшим количеством галоидной соли. В данной системе, как и в предыдущей, незначительное уменьшение количества жидкого расплава алюминия при более высоких температурах связано с возрастанием количества выделяемых фторсодержащих газов (рисунок 3.4-3.6(б)) при распаде хиолита.

<u>Система 85%Al(ж) – 15%(Ti(т) – C(т) – Na₂TiF₆(т))</u>.

Расчеты производились исходя из условий синтеза сплава состава Al-15%TiC. Конечная армирующая фаза образуется по реакции:

Количество порошка титана и углерода в СВС-шихте бралось в пропорции по молекулярной массе 48 c/monb : 12 c/monb = 4:1. При условии, что общая масса плавки 200г, весовое количество СВС-шихты состоящей из порошков титана, углерода и галоидной соли составит 30г. Соответственно 170г составит расплав из алюминия. Молекулярная масса 1 моль чушкового алюминия: 27г/моль. Галоидная соль добавлялась в СВС-шихту с условием замещения порошка титана в количестве 10, 20 и 30%.

 $(90\%Ti + 10\%Na_2TiF_6) + C$ $(80\%Ti + 20\%Na_2TiF_6) + C$ $(70\%Ti + 30\%Na_2TiF_6) + C$ Для термодинамических расчетов количество исходных компонентов пересчитывается в количество молей. В данном случае для алюминия берется следующее количество:

Al(
$$\mathfrak{m}$$
): $\frac{170\mathfrak{c}}{27\mathfrak{c}/\mathfrak{monb}} = 6,296\mathfrak{monb};$

Для системы $85\%Al + 15\%((90\%Ti + 10\%Na_2TiF_6) + C)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(170z) + ((Ti(21,6z) + Na_2TiF_6(2,4z)) + C(6z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{21,6z}{48z/MOЛb} = 0,45MOЛb;$$

$$Na_2TiF_6(T): \frac{2,4z}{2 \cdot 23z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,01154MOЛb;$$

$$C(T): \frac{6z}{12z/MOЛb} = 0,5MOЛb;$$

Для системы $85\%Al + 15\%((80\%Ti + 20\%Na_2TiF_6) + C)$, в соответствии с

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(170z) + ((Ti(19,2z) + Na_2TiF_6(4,8z)) + C(6z)) = 200z$$

Ti(T): $\frac{19,2z}{48z/monb} = 0,4monb;$

Na₂TiF₆(T):
$$\frac{4,82}{2 \cdot 232 / MOЛb + 482 / MOЛb + 6*192 / MOЛb} = 0,02308 MOЛb;$$

C(T):
$$\frac{62}{122 / MOЛb} = 0,5 MOЛb;$$

Для системы $85\%Al + 15\%((70\%Ti + 30\%Na_2TiF_6) + C)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(170г) + ((Ti(16,8r) + Na_2TiF_6(7,2r)) + C(6r)) = 200r$$

Ti(t): $\frac{16,8r}{48r/молb} = 0,35 молb;$
Na₂TiF₆(t): $\frac{7,2r}{2 \cdot 23r/молb + 48r/молb + 6*19r/молb} = 0,03462 молb;$
C(t): $\frac{6r}{12r/молb} = 0,5 молb;$

В программе «ТНЕRMO» для термодинамического расчета вероятности протекания данной CBC-реакции выделялись компоненты: Al(K,Ж,Г), Na₂TiF₆(K), Al₃Ti(K), Al₄C₃(K), AlF(Г), AlF₂(Г), AlF₃(K,Г), NaF(Г), NaAlF₄(Г), Na₅Al₃F₁₄(K), Na(Г). Результаты расчета системы Al-15%TiC представлены на рисунках 3.7-3.9.



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.7 – Графики результатов термодинамического анализа системы $85\% Al + 15\% ((90\% Ti + 10\% Na_2 TiF_6) + C)$





(а) Динамика изменения количества основных фаз системы

(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.8 – Графики результатов термодинамического анализа системы $85\% Al + 15\% ((80\% Ti + 20\% Na_2 TiF_6) + C)$



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.9 – Графики результатов термодинамического анализа системы $85\% Al + 15\% ((70\% Ti + 30\% Na_2 TiF_6) + C)$

В данных расчетах системы 85%Al(ж) – 15%(Ti(т) – C(т) – Na₂TiF₆(т)) можно отметить, при начальной температуре 773 К соединения начинают реагировать при высокой адиабатической температуре и она повышается с увеличением содержания соли. Это привело к тому, что переход Al₃Ti в TiC на рисунках 3.7-3.9(a) отсутствует, так как лежит за пределами выбранного диапазона расчета (773-1773 K). Можно сделать вывод, что к повышению T_{ад} приводит увеличение количества галоидной соли и процентное содержание CBC-шихты. Незначительное уменьшение количества жидкого расплава алюминия при более высоких температурах связано с возрастанием количества выделяемых фторсодержащих газов (рисунок 3.7-3.8(6)) при распаде хиолита, как и было просчитано в предыдущих системах.

По результатам всех расчетов можно сделать вывод, что при низких температурах есть вероятность возникновения интерметаллидной фазы TiAl₃ и ее количество не меняется до T_{nn} алюминия, после этого углерод начинает взаимодействовать с порошком титана, образуя карбид титана (TiC). Механизм образования TiAl₃ и дальнейший его распад с образованием TiC, был предложен китайскими учеными в работе [85]. Эта модель (рисунок 3.10) была предложена после проведения серии экспериментов, в моей работе модель подтверждается теоретическими термодинамическими расчетами. Так же видно, что галоидная соль Na₂TiF₆ при взаимодействии с алюминием образует фторид, хиолит (Na₅Al₃F₁₄) и ион титана.



Рисунок 3.10 – Модель механизма реакции растворения-осаждения.

Реакция взаимодействия Na₂TiF₆ с алюминием представлена ниже:

$$5 \cdot Na_2 TiF_6 + 6\frac{2}{3} \cdot Al \rightarrow \frac{2}{3} \cdot AlF_3 + 2 \cdot Na_5 Al_3 F_{14} + 5 \cdot Th$$

Как отмечается в работе [104] AlF₃ в твердом состоянии оказывает рафинирующее воздействие и способствует удалению оксидов алюминия и титана.

Во всех расчетах можно отметить, что хиолит (Na₅Al₃F₁₄) начинает распадаться после 1400 К и полностью распадается в промежутке 1600-1650 К, это процесс можно описать следующими реакциями:

$$Na_{5}Al_{3}F_{14} \rightarrow 2 \cdot NaAlF_{4} \uparrow + Na_{3}Al F_{6} \uparrow$$
$$Na_{3}AlF_{6} \rightarrow 3 \cdot NaF + AlF_{3}$$
$$NaAlF_{4} \rightarrow NaF + AlF_{3}$$

$$AlF_3 + Al \rightarrow AlF + AlF_2$$

Так же можно отметить образование карбида алюминия (Al₄C₃) в небольших количествах. Как показано в работе [88] при Tag < 1160 K идёт образование Al₄C₃, но так же авторы говорят что повышение температуры реакции приводит к образованию в большей степени карбида титана.

3.2 Термодинамический анализ синтеза композиционного сплава Al-TiC с применением галоидной соли K₂TiF₆

<u>Система 95%Al(ж) – 5%(Ti(т) – C(т) – K₂TiF₆(т))</u>.

Расчеты производились исходя из условий синтеза сплава состава Al-5%TiC.. Конечная армирующая фаза образуется по реакции:

$$Ti + C = TiC$$

48 г/моль + 12 г/моль = 60 г/моль

Количество порошка титана и углерода в СВС-шихте бралось в пропорции по молекулярной массе 48 z/monb: 12 z/monb = 4:1. При условии, что общая масса плавки 200г, весовое количество СВС-шихты состоящей из порошков титана, углерода и галоидной соли составит 10г. Соответственно 190г составит расплав из алюминия. Молекулярная масса 1 моль чушкового алюминия: 27г/моль. Галоидная соль добавлялась в СВС-шихту с условием замещения порошка титана в количестве 10, 20 и 30%.

 $(90\% Ti + 10\% K_2 TiF_6) + C$ $(80\% Ti + 20\% K_2 TiF_6) + C$ $(70\% Ti + 30\% K_2 TiF_6) + C$

Для термодинамических расчетов количество исходных компонентов пересчитывается в количество молей. В данном случае для алюминия берется следующее количество:

Al(ж):
$$\frac{1902}{27 e/monb} = 7,037 monb;$$

Для системы $95\%Al + 5\%((90\%Ti + 10\%K_2TiF_6) + C)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(190z) + ((Ti(7,2z) + K_2TiF_6(0,8z)) + C(2z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{7,2z}{48z/MOЛb} = 0,15MOЛb;$$

$$K_2TiF_6(T): \frac{0,8z}{2 \cdot 39z/MOЛb} + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,00333MOЛb;$$

$$C(T): \frac{2z}{12z/MOЛb} = 0,167MOЛb;$$

Для системы $95\%Al + 5\%((80\%Ti + 20\%K_2TiF_6) + C)$, в соответствии с

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(190z) + ((Ti(6,4z) + K_2TiF_6(1,6z)) + C(2z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{6,4z}{48z/MOЛb} = 0,133MOЛb;$$

$$K_2TiF_6(T): \frac{1,6z}{2 \cdot 39z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,00667MOЛb;$$

$$C(T): \frac{2z}{12z/MOЛb} = 0,167MOЛb;$$

Для системы $95\%Al + 5\%((70\%Ti + 30\%K_2TiF_6) + C)$, в соответствии с

`

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(190z) + ((Ti(5,6z) + K_2TiF_6(2,4z)) + C(2z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{5,6z}{48z/MOЛb} = 0,15MOЛb;$$

$$K_2TiF_6(T): \frac{2,4z}{2 \cdot 39z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,01MOЛb;$$

$$C(T): \frac{2z}{12z/MOЛb} = 0,117MOЛb;$$

В программе «THERMO» для термодинамического расчета вероятности протекания данной CBC-реакции выделялись компоненты: Al(K,Ж,Г), K₂TiF₆(K),

Al₃Ti(K), Al₄C₃(K), AlF(Γ), AlF₂(Γ), AlF₃(K, Γ), KF(Γ), KAlF₄(Γ), K₃AlF₆(K,K), Na(Γ). Результаты расчета системы Al-5%TiC представлены на рисунках 3.11-3.13.



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.11 – Графики результатов термодинамического анализа системы $95\% Al + 5\% ((90\% Ti + 10\% Na_2 TiF_6) + C)$



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.12 – Графики результатов термодинамического анализа системы $95\% Al + 5\% ((80\% Ti + 20\% Na_2 TiF_6) + C)$



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.13 – Графики результатов термодинамического анализа системы $95\% Al + 5\% ((70\% Ti + 30\% Na_2 Ti F_6) + C)$

Из представленных результатов по системе 95%Al(ж) – 5%(Ti(т) – C(т) – $K_2TiF_6(\tau)$) можно выделить общую закономерность: на рисунках 3.11-3.13(а) отметим, что при начальной температуре в 773-873 K, адиабатическая температура колеблется при 933 K, где происходит плавление алюминия (T_{nn} = 933,3 K); интерметаллид Al₃Ti распадается и формируется TiC, а так же уменьшается фаза Al₄C₃; незначительное уменьшение количества жидкого расплава алюминия при более высоких температурах связано с тем, что возрастает количество выделяемых фторсодержащих газов (рисунок 3.11-3.13(б)) при распаде K₃AlF₆.

<u>Система 90%Al(ж) – 10%(Ti(т) – C(т) – K₂TiF₆(т))</u>.

Расчеты производились исходя из условий синтеза сплава состава Al-10%TiC. Конечная армирующая фаза образуется по реакции:

$$Ti + C = TiC$$

48 г/моль + 12 г/моль = 60 г/моль

Количество порошка титана и углерода в СВС-шихте бралось в пропорции по молекулярной массе 48 c/monb : 12 c/monb = 4:1. При условии, что общая масса плавки 200г, весовое количество СВС-шихты состоящей из порошков титана, углерода и галоидной соли составит 20г. Соответственно 180г составит расплав из алюминия. Молекулярная масса 1 моль чушкового алюминия: 27г/моль. Галоидная соль добавлялась в СВС-шихту с условием замещения порошка титана в количестве 10, 20 и 30%.

 $(90\%Ti + 10\%K_{2}TiF_{6}) + C$ $(80\%Ti + 20\%K_{2}TiF_{6}) + C$ $(70\%Ti + 30\%K_{2}TiF_{6}) + C$

Для термодинамических расчетов количество исходных компонентов пересчитывается в количество молей. В данном случае для алюминия берется следующее количество:

Al(
$$\pi$$
): $\frac{180}{27 r/MOЛb} = 6,667 MOЛb;$

Для системы $95\%Al + 5\%((90\%Ti + 10\%K_2TiF_6) + C)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + ((Ti(14,4z) + K_2TiF_6(1,6z)) + C(4z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{14,4z}{48z/MOЛb} = 0,3MOЛb;$$

$$K_2TiF_6(T): \frac{1,6z}{2 \cdot 39z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,00667MOЛb;$$

$$C(T): \frac{4z}{12z/MOЛb} = 0,333MOЛb;$$

Для системы $95\%Al + 5\%((80\%Ti + 20\%K_{2}TiF_{6}) + C)$, в соответствии с

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + ((Ti(12,8z) + K_2TiF_6(3,2z)) + C(4z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{12,8z}{48z/MOЛb} = 0,267MOЛb;$$

$$K_2TiF_6(T): \frac{3,2z}{2 \cdot 39z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,01333MOЛb;$$

$$C(T): \frac{4z}{12z/MOЛb} = 0,333MOЛb;$$

Для системы $95\%Al + 5\%((70\%Ti + 30\%K_2TiF_6) + C)$, в соответствии с

`

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + ((Ti(11,2z) + K_2TiF_6(4,8z)) + C(4z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{11,2z}{48z/MOЛb} = 0,233MOЛb;$$

$$K_2TiF_6(T): \frac{4,8z}{2 \cdot 39z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,02MOЛb;$$

$$C(T): \frac{4z}{12z/MOЛb} = 0,333MOЛb;$$

В программе «THERMO» для термодинамического расчета вероятности протекания данной CBC-реакции выделялись компоненты: Al(K,Ж,Г), K₂TiF₆(K),

Al₃Ti(K), Al₄C₃(K), AlF(Γ), AlF₂(Γ), AlF₃(K, Γ), KF(Γ), KAlF₄(Γ), K₃AlF₆(K,K), Na(Γ). Результаты расчета системы Al-5%TiC представлены на рисунках 3.14-3.16.



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.14 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\% Al + 10\% ((90\% Ti + 10\% K_2 Ti F_6) + C)$



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.15 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\% Al + 10\% ((80\% Ti + 20\% K_2 Ti F_6) + C)$



0,03 0,14 Количество фторсодержащих соединений в 0,12 0,025 Количество К и AIF в расплаве, моль 0,1 0,02 pacnnage, monb 0,08 0,015 -1 0,06 0,01 0,04 0,005 0,02 0 0 700 900 1100 1300 1500 1700 1900 2100 Адиабатическая температура, Тад, К KAIF4 (F) AIFZ (F) -AIF3 (F) -K3AIF6 (Ж) KE(F) K3AIF6 (K) -AIF3 (K) ← AIF (Γ)

(а) Динамика изменения количества основных фаз системы

(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.16 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\% Al + 10\% ((70\% Ti + 30\% K_2 Ti F_6) + C)$

Из представленных результатов по системе 90%Al(ж) – 10%(Ti(т) – C(т) – K₂TiF₆(т)) можно сделать вывод, что при увеличении количества галоидной соли в CBC-шихте, при одной и той же начальной температуре расплава, T_{aa} повышается, это можно было наблюдать и в предыдущей системе. Из-за этого явления переход Al₃Ti в TiC на рисунке 3.16(а) отсутствует, так как лежит за пределами выбранного диапазона расчета (773-1773 K), на рисунках 3.4(а) и 3.5(а) данный переход присутствует. Можно предположить, что при более низкой температуре в системе 90%*Al* +10%((70%*Ti* + 30%*K*₂*TiF*₆)+*C*) происходят те же процессы, что и в системах с меньшим количеством галоидной соли. В данной системе, как и в предыдущей, незначительное уменьшение количества жидкого расплава алюминия при более высоких температурах связано с возрастанием количества выделяемых фторсодержащих газов (рисунок 3.14-3.16(б)) при распаде K₃AlF₆.

<u>Система 85%Al(ж) – 15%(Ti(т) – C(т) – K₂TiF₆(т))</u>.

Расчеты производились исходя из условий синтеза сплава состава Al-15%TiC. Конечная армирующая фаза образуется по реакции:

Количество порошка титана и углерода в СВС-шихте бралось в пропорции по молекулярной массе 48 c/monb : 12 c/monb = 4:1. При условии, что общая масса плавки 200г, весовое количество СВС-шихты состоящей из порошков титана, углерода и галоидной соли составит 30г. Соответственно 170г составит расплав из алюминия. Молекулярная масса 1 моль чушкового алюминия: 27г/моль. Галоидная соль добавлялась в СВС-шихту с условием замещения порошка титана в количестве 10, 20 и 30%.

$$(90\%Ti + 10\%K_{2}TiF_{6}) + C$$
$$(80\%Ti + 20\%K_{2}TiF_{6}) + C$$
$$(70\%Ti + 30\%K_{2}TiF_{6}) + C$$

Для термодинамических расчетов количество исходных компонентов пересчитывается в количество молей. В данном случае для алюминия берется следующее количество:

Al(
$$\mathfrak{m}$$
): $\frac{170\mathfrak{c}}{27\mathfrak{c}/\mathfrak{monb}} = 6,296\mathfrak{monb};$

Для системы $85\%Al + 15\%((90\%Ti + 10\%K_2TiF_6) + C)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(170z) + ((Ti(21,6z) + K_2TiF_6(2,4z)) + C(6z)) = 200z$$

$$Ti(T): \frac{21,6z}{48z/MOЛb} = 0,45MOЛb;$$

$$K_2TiF_6(T): \frac{2,4z}{2 \cdot 39z/MOЛb + 48z/MOЛb + 6*19z/MOЛb} = 0,01MOЛb;$$

$$C(T): \frac{6z}{12z/MOЛb} = 0,5MOЛb;$$

Для системы $85\% Al + 15\% ((80\% Ti + 20\% K_2 TiF_6) + C)$, в соответствии с

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$\begin{aligned} Al(170z) + \left(\left(Ti(19,2z) + K_2 TiF_6(4,8z) \right) + C(6z) \right) &= 200z \\ Ti(T): \frac{19,2z}{48z/молb} &= 0,4 \text{ моль}; \\ K_2 TiF_6(T): \frac{4,8z}{2 \cdot 39z/monb + 48z/monb + 6*19z/monb} &= 0,02 \text{ моль}; \\ C(T): \frac{6z}{12z/monb} &= 0,5 \text{ моль}; \end{aligned}$$
Для системы 85% $Al + 15\% \left((70\% Ti + 30\% K_2 TiF_6) + C \right),$ в соответствии с

пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(170г) + ((Ti(16,8г) + K_2TiF_6(7,2г)) + C(6r)) = 200r$$

Ti(T): $\frac{16,8r}{48r/моль} = 0,35моль;$
K₂TiF₆(T): $\frac{7,2r}{2 \cdot 39r/моль + 48r/моль + 6*19r/моль} = 0,03моль;$
C(T): $\frac{6r}{12r/моль} = 0,5моль;$

В программе «THERMO» для термодинамического расчета вероятности протекания данной CBC-реакции выделялись компоненты: Al(K,Ж,Г), K₂TiF₆(K),

Al₃Ti(K), Al₄C₃(K), AlF(Γ), AlF₂(Γ), AlF₃(K, Γ), KF(Γ), KAlF₄(Γ), K₃AlF₆(K,K), Na(Γ). Результаты расчета системы Al-5%TiC представлены на рисунках 3.17-3.19.



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.17 – Графики результатов термодинамического анализа системы $85\% Al + 15\% ((90\% Ti + 10\% K_2 Ti F_6) + C)$



0,030 0,14 Количество фторсодержащих соединений в 0,12 Количество К и AIF в расплаве, моль 0,025 0,10 0,020 pacnnage, monb 0,08 0,015 0,06 0,010 0,04 0,005 0,02 0,000 0,00 700 900 1100 1300 1500 1700 1900 2100 2300 Адиабатическая температура, Тад, К AIF2 (F) KAIF4(I) - KF (F)

(а) Динамика изменения количества основных фаз системы

(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.18 – Графики результатов термодинамического анализа системы $85\% Al + 15\% ((80\% Ti + 20\% K_2 Ti F_6) + C)$





(а) Динамика изменения количества основных фаз системы

(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.19 – Графики результатов термодинамического анализа системы $85\% Al + 15\% ((70\% Ti + 30\% K_2 Ti F_6) + C)$

В данных расчетах системы 85%Al(ж) – 15%(Ti(т) – C(т) – K₂TiF₆(т)) можно отметить, при начальной температуре 773 К соединения начинают реагировать при высокой адиабатической температуре и она повышается с увеличением содержания соли. Из этого можно сделать вывод, что увеличивая не только количество галоидной соли, но и в целом увеличивая процентное содержание CBC-шихты приводит к увеличению T_{ad} . Это привело к тому, что переход Al₃Ti в TiC на рисунках 3.17-3.19(а) отсутствует, так как лежит за пределами выбранного диапазона расчета (773-1773 K). Незначительное уменьшение количества жидкого расплава алюминия при более высоких температурах связано с возрастанием количества выделяемых фторсодержащих газов (рисунок 3.17-3.19(б)) при распаде K₃AlF₆, как и было просчитано в предыдущих системах.

По результатам расчета можно сделать вывод, что при низких температурах, так же как и с галоидой солью Na_2TiF_6 , есть вероятность возникновения интерметаллидной фазы $TiAl_3$ и ее количество не меняется до T_{nn} алюминия, после этого углерод начинает взаимодействовать с порошком титана, образуя карбид титана (TiC). Так же видно, что галоидная соль при взаимодействии с алюминием образует фторид, гексафтороалюминат калия (K₃AlF₆) и ион титана.

Реакция взаимодействия K₂TiF₆ с алюминием представлена ниже:

$$3 \cdot K_2 TiF_6 + 4 \cdot Al \rightarrow 2 \cdot AlF_3 + 2 \cdot K_3 AlF_6 + 3 \cdot Ti$$

Как отмечается в работе [104] K_3AlF_6 входит в состав флюса NOCOLOKTM. Автор подробно рассматривает взаимодействие гексафтороалюминат калия с различными оксидами присутствующие при протекании выплавки алюминиевых сплавов систем Al-Ti, Al-Ti-B. По полученным данным термодинамических расчетов, в системах Al-TiC с K_2TiF_6 так же как и с Na_2TiF_6 образуется AlF₃ и оказывает те же свойства на расплав.

Во всех расчетах можно отметить, что гексафтороалюминат калия (K₃AlF₆) начинает плавиться после 1240 К и полностью распадается в промежутке 1500-1550 К, это процесс можно описать следующими реакциями:

$$K_{3}AlF_{6} + 2 \cdot Al \rightarrow KAlF_{4} \uparrow + 2 \cdot AlF \uparrow + 2 \cdot K \uparrow$$
$$KAlF_{4} \rightarrow KF + AlF_{3}$$
$$AlF_{3} + Al \rightarrow AlF + AlF_{2}$$

Как и в случае с Na_2TiF_6 , отмечается образование карбида алюминия (Al_4C_3) в небольших количествах, который затем из-за небольшого количества, уходит в шлак.

3.3 Термодинамический анализ синтеза композиционного сплава (Al-5%Cu)-TiC с применением флюса Na₃AlF₆

<u>Система 90%(Al-5%Cu)(ж) – 10%(Ti(т) – C(т)) с флюсом Na₃AlF₆(т).</u>

Исходя из опыта предыдущей серии расчетов на чистом Al, в температурном интервале 773-1773 К адиабатическая температура постоянно повышалась и последние 200 К были не информативны, поэтому было принято решение изменить температурный интервал расчетов на 573-1573 К. Расчеты производились исходя из условий синтеза сплава состава (Al-5%Cu)-10%TiC. Конечная армирующая фаза образуется по реакции:

Количество порошка титана и углерода в СВС-шихте бралось в пропорции по молекулярной массе 48 c/monb: 12 c/monb = 4:1. Для приготовления сплава (Al-5%Cu) в лабораторных условиях замешивалось в расплав следующее количество алюминия и меди: Al – 180г, Cu – 9г. Весовое количество СВС-шихты состоящей из порошков титана и углерода составит 20г. Молекулярная масса 1 моль чушкового алюминия – 27г/моль, меди – 63,5г/моль.

Для термодинамических расчетов количество исходных компонентов пересчитывается в количество молей. В данном случае варьировали количеством

флюса в СВС-шихте. Количество алюминия и меди в расплаве и титана и углерода в шихте не менялось и бралось следующее количество:

Al(ж):
$$\frac{180 \epsilon}{27 \epsilon / MOЛb} = 6,667 MOЛb;$$

Cu(ж): $\frac{9 \epsilon}{63,5 \epsilon / MOЛb} = 0,1417 MOЛb;$
Ti(т): $\frac{16 \epsilon}{48 \epsilon / MOЛb} = 0,333 MOЛb;$

C(т):
$$\frac{42}{12 \, e/MOЛb} = 0,333MOЛb;$$

Для системы 90%(Al - 5%Cu) + 10%(Ti + C), в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180\varepsilon) + Cu(9\varepsilon) + (Ti(16\varepsilon) + C(4\varepsilon)) = 209\varepsilon$$

Для системы 90% $(Al - 5\%Cu) + 10\%(Ti + C) + 0,1\%Na_3AlF_6$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + Cu(9z) + (Ti(16z) + C(4z)) + Na_3AlF_6(0,2z) = 209,2z$$

Na₃AlF₆(T):
$$\frac{0,22}{3 \cdot 232 / \text{моль} + 272 / \text{моль} + 6*192 / \text{моль}} = 0,00095 \text{моль};$$

Для системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%(Ti + C) + 0.5\%Na_3AlF_6$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + Cu(9z) + (Ti(16z) + C(4z)) + Na_3AlF_6(1z) = 210z$$

Na₃AlF₆(T):
$$\frac{12}{3 \cdot 23 \, \epsilon / MOЛb} + 27 \, \epsilon / MOЛb} = 0,00476 MOЛb;$$

Для системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%(Ti + C) + 1\%Na_3AlF_6$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180r) + Cu(9r) + (Ti(16r) + C(4r)) + Na_3AlF_6(2r) = 211r$$

$$Na_3AlF_6(T): \frac{2r}{3 \cdot 23r/monb + 27r/monb + 6*19r/monb} = 0,00952monb;$$

В программе «ТНЕRMO» для термодинамического расчета вероятности протекания данной CBC-реакции выделялись компоненты: $Al(K, \mathcal{K}, \Gamma)$, $Al_3Ti(K)$, $Al_4C_3(K)$, $AlF(\Gamma)$, $AlF_2(\Gamma)$, $AlF_3(\Gamma)$, $NaF(\Gamma)$, $NaAlF_4(\Gamma)$, $Na_3AlF_6(K, \mathcal{K})$, $Na(\Gamma)$, $Cu(K, \mathcal{K})$. Результаты расчета системы AM5-10%TiC представлены на рисунках 3.20-3.23.



Рисунок 3.20 – График результатов термодинамического анализа системы 90%(Al - 5%Cu) + 10%(Ti + C)



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.21 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%(Ti + C) + 0,1\%Na_3AlF_6$



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.22 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%(Ti + C) + 0.5\%Na_3AlF_6$



0,010 0,06 (оличество фторсодержащих соединений в 0,009 Количество Na и AIF в расплаве, моль 0,05 0,008 0,007 0,04 pacnnage, monb 0.006 0,005 0,03 0,004 0,02 0,003 0,002 0,01 0,001 0 0,000 1000 1800 800 1200 1400 1600 Адиабатическая температура, Тад, К AIF2 (F) AIF3 (F) NaAIF4(F) NaF (F) AIF (F)

(а) Динамика изменения количества основных фаз системы

(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.23 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%(Ti + C) + 1\%Na_3AlF_6$

Сравнивая изменение основных фаз для системы 90%(Al-5%Cu)(ж) – 10%(Ti(т) – C(т)) без флюса криолит и с флюсом, можно отметить общий характер изменения количества фаз в зависимости от температуры (рисунок 3.20-3.23(а)). С добавлением флюса происходит понижение адиабатической температуры при одной и той же начальной температуре. Добавление избытка флюса приводит к значительному снижению T_{ad} , что приведет к тому, что реакция синтеза не начнется. Отмечается увеличение количество фторсодержащих газов (рисунок 3.21-3.23(б)). Как и в предыдущих расчетах превращение инициируется при начальной температуре в 673-873 K, когда адиабатическая температура около 933 K и в этот момент происходит плавление алюминия ($T_{nn} = 933,3$ K); интерметаллид Al₃Ti распадается и формируется TiC.

При добавлении криолита в количестве 0,1% от плавки мы наблюдаем небольшое количество побочных фторидных газов при разложении флюса по следующим реакциям:

$$Na_{3}AlF_{6} + 2 \cdot Al \rightarrow 2 \cdot Na + 2 \cdot AlF + NaAlF_{4}$$
$$NaAlF_{4} + 4 \cdot Al \rightarrow Na + 4 \cdot AlF$$

При добавлении криолита в количестве 0,5% и 1% отмечается не только понижение адиабатической температуры, но и увеличение фторсодержащих газов, таких как NaF, AlF₂, AlF₃ и возникновении промежуточной фазы хиолит (Na₅Al₃F₁₄).

3.4 Термодинамический анализ синтеза композиционного сплава (Al-5%Cu)-TiC с применением галоидной соли Na₂TiF₆

<u>90%(Al-5%Cu) (π) – 10%(Ti(τ) – C(τ)–Na₂TiF₆(τ)).</u>

Исходя из опыта предыдущей серии расчетов на чистом Al, в температурном интервале 773-1773 К адиабатическая температура постоянно повышалась и последние 200 К были не информативны, поэтому было принято решение изменить температурный интервал расчетов на 573-1573 К. Расчеты
производились исходя из условий синтеза сплава состава (Al-5%Cu)-10%TiC. Конечная армирующая фаза образуется по реакции:

Количество порошка титана и углерода в шихте бралось в пропорции по молекулярной массе $48 \epsilon / Monb : 12 \epsilon / Monb = 4:1$. Для приготовления сплава (Al-5%Cu) в лабораторных условиях замешивалось в расплав следующее количество алюминия и меди: Al – 180г, Cu – 9г. Весовое количество CBC-шихты состоящей из порошков титана и углерода составит 20г. Молекулярная масса 1 моль чушкового алюминия – 27г/моль, меди – 63,5г/моль. Галоидная соль в отличие от предыдущей серии расчетов на чистом Al, добавлялась в CBC-шихту с условием "сверх" количества порошка титана в количестве 10, 20 и 30%.

$$(Ti + C) + 10\% Na_2 TiF_6$$
$$(Ti + C) + 20\% Na_2 TiF_6$$
$$(Ti + C) + 30\% Na_2 TiF_6$$

Для термодинамических расчетов количество исходных компонентов пересчитывается в количество молей. В данном случае варьировали количеством галоидной соли в CBC-шихте. Количество алюминия и меди в расплаве и титана и углерода в шихте не менялось и бралось следующее количество:

Al(
$$\pi$$
): $\frac{180e}{27e/monb} = 6,667monb;$
Cu(π): $\frac{9e}{63,5e/monb} = 0,1417monb;$
Ti(τ): $\frac{16e}{48e/monb} = 0,333monb;$
C(τ): $\frac{4e}{12e/monb} = 0,333monb;$

Для системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%((Ti + C) + 10\%Na_2TiF_6)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + Cu(9z) + (Ti(16z) + C(4z) + Na_2TiF_6(2z)) = 211z$$

$$Na_2TiF_6(T): \frac{2z}{2 \cdot 23z/monb + 48z/monb + 6*19z/monb} = 0,00962monb;$$

Для системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%((Ti + C) + 20\%Na_2TiF_6)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + Cu(9z) + (Ti(16z) + C(4z) + Na_2TiF_6(4z)) = 213z$$

Na₂TiF₆(T):
$$\frac{42}{2 \cdot 232 / \text{моль} + 482 / \text{моль} + 6*192 / \text{моль}} = 0,01923 \text{моль};$$

Для системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%((Ti + C) + 30\%Na_2TiF_6)$, в соответствии с пропорциями для шихты бралось следующее количество реагентов:

$$Al(180z) + Cu(9z) + (Ti(16z) + C(4z) + Na_2TiF_6(6z)) = 215z$$

Na₂TiF₆(T):
$$\frac{62}{2 \cdot 232 / \text{моль} + 482 / \text{моль} + 6*192 / \text{моль}} = 0,02885 \text{моль};$$

В программе «ТНЕRMO» для термодинамического расчета вероятности протекания данной CBC-реакции выделялись компоненты: Al(K,Ж,Г), Ti(K,Ж), Cu(K,Ж), Na₂TiF₆(K), Al₃Ti(K), AlTi(K), Al₄C₃(K), AlF(Г), AlF₂(Г), AlF₃(K,Г), NaF(Г), NaAlF₄(Г), Na₅Al₃F₁₄(K), Na(Г). Результаты расчета системы AM5-10%TiC представлены на рисунках 3.24-3.26.



(а) Динамика изменения количества основных фаз системы



(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.24 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%((Ti + C) + 10\%Na_2TiF_6)$

111



0,0140 0,1200 Количество фторсодержащих соединений в 0,0120 Количество Na и AIF в расплаве, моль 0,1000 0,0100 0,0800 pacnnage, monb 0,0080 0,0600 0,0060 0,0400 0,0040 0,0200 0,0020 0,0000 0,0000 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 Адиабатическая температура, Т_{ад}, К AIF2 (F) -AIF3 (Г) NaAIF4(F) -NaF (Γ) ——— Na5AI3F14 (K) ——— AIF3 (K) AIF (F) ----- Na (F)

(а) Динамика изменения количества основных фаз системы

(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.25 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%((Ti + C) + 20\%Na_2TiF_6)$



0,2 0,03 Количество фторсодержащих соединений в 0,18 Количество Na и AIF в расплаве, моль 0,025 0,16 0,14 0,02 pacruage, monb 0,12 0,015 0,1 0,08 0,01 0,06 0,04 0,005 0,02 0 0 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 Адиабатическая температура, Тад, К AIF2 (F) NaAIF4 (F) NaF (F) ------Na(F) AIF (F)

(а) Динамика изменения количества основных фаз системы

(б) Динамика изменения количества фторсодержащих соединений системы Рисунок 3.26 – Графики результатов термодинамического анализа системы $90\%(Al - 5\%Cu) + 10\%((Ti + C) + 30\%Na_2TiF_6)$

Представленные расчеты повторяют данные систем Al-TiC с применением галоидных солей, а именно, при увеличении количества Na_2TiF_6 в CBC-шихте, повышается адиабатическая температура реакции. Можно так же отметить присутствие Фазы Al₃Ti (рисунок 3.24-3.26(а)) после формирования фазы TiC, это можно связать с избытком титана, который выделяется из галоидной соли. Алюминид титана согласно схеме на рисунке 3.10 не полностью распадается из-за того, что по стехиометрии весь углерод уже связывается с титаном. Согласно расчетам при $T_{an} = 1350^{\circ}$ C алюминид титана распадается по реакции:

$$Al_{3}Ti \xrightarrow{1350^{\circ}C} 2 \cdot Al + AlTi \xrightarrow{1500^{\circ}C} 3Al + Ti$$

Видно, что галоидная соль Na₂TiF₆ при взаимодействии с алюминием образует фторид, хиолит (Na₅Al₃F₁₄) и ион титана.

Реакция взаимодействия Na₂TiF₆ с алюминием представлена ниже:

$$5 \cdot Na_2 TiF_6 + 6\frac{2}{3} \cdot Al \rightarrow \frac{2}{3} \cdot AlF_3 + 2 \cdot Na_5 Al_3 F_{14} + 5 \cdot Ti$$

Как отмечается в работе [104] AlF₃ оказывает рафинирующее воздействие и способствует удалению оксидов алюминия и титана.

Во всех расчетах можно отметить, что хиолит (Na₅Al₃F₁₄) начинает распадаться после 1400 К и полностью распадается в промежутке 1600-1650К, это процесс можно описать следующими реакциями:

$$Na_{5}Al_{3}F_{14} \rightarrow 2 \cdot NaAlF_{4} \uparrow + Na_{3}Al F_{6} \uparrow$$
$$Na_{3}AlF_{6} \rightarrow 3 \cdot NaF + AlF_{3}$$
$$NaAlF_{4} \rightarrow NaF + AlF_{3}$$
$$AlF_{4} \rightarrow AlF + AlF_{3}$$

3.5 Выводы по разделу

1. В разделе приведены данные термодинамического расчета систем (100-x)%Al(ж)—x%(Ti(т)—C(т)—Na₂TiF₆(т)), (100-x)%Al(ж)—x%(Ti(т)—C(т)—

 $K_2TiF_6(T)$), 90%(Al-5%Cu)(ж) —10%(Ti(T) —C(T)) с флюсом х%Na₃AlF₆(T), 90%(Al-5%Cu)(ж) – 10%(Ti(T) —C(T)—х%Na₂TiF₆(T)).

2. Протекание СВС-реакции, согласно результатам приведенных расчетов, возможно во всех исследуемых системах, при этом фаза TiC формируется при адиабатических температурах 930-1000 K, что значительно ниже температур плавления чистых элементов (T_{nn} (Ti) = 1933 K и T_{nn} (C) = 3780 K соответственно). Формирование фазы TiC при низких температурах возможно при длительном контакте, с повышением температуры увеличивается скорость реакции и фаза формируется за меньшее время.

3. При увеличении количества CBC-шихты вводимой в расплав, а так же с увеличением количества галоидной соли в шихте, адиабатическая температура повышается при одинаковых начальных температурах расплава. Разница между адиабатическими температурами реакции в присутствии галоидных солей Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ при одинаковых начальных температурах расплава составляет не более чем 50°C.

4. Согласно расчетам механизм образования карбида титана в расплаве выглядит следующим образом: при адиабатической температуре ниже 973 К (700°С) образуется интерметаллид Al₃Ti, при повышении температуры алюминид титана распадается, свободный алюминий уходит в расплав, а свободный титан связывается с углеродом, образуя карбид титана.

5. При изменении матричного состава за счет добавления меди в расплав алюминия, согласно термодинамическим расчетам, следует повышение адиабатической температуры, что положительно сказывается на протекании синтеза TiC в расплаве.

6. Исходя из приведенных термодинамических расчетов, начальную температуру расплава для ввода СВС-шихты следует рекомендовать в диапазоне 1073-1373 К (700-1000°С).

115

4 ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТАДИЙНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ С ОКСИДАМИ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ

Предварительные исследования применения флюсов [104] показали, что в отличие от традиционного процесса послойного CBC, протекающего в «холодном» образце в режиме фронтального распространения волны горения от места зажигания, при введении CBC-смесей стехиометрического состава в расплав экзотермическая реакция начинается при последовательном повышении температуры во всем объеме реакционной системы в режиме объемного теплового взрыва. Температура в зоне экзотермической реакции, существенно превышающая температуры плавления компонентов шихты, обеспечивает высокие скорости образования армирующих фаз. Такие локальные разогревы в местах расположения частиц CBC-шихты снижают вязкость расплава, повышают смачиваемость кристаллизующихся после прохождения реакции целевых фаз и, как следствие, увеличивают равномерность их распределения в расплаве при его перемешивании.

4.1 Химическая стадийность взаимодействия галоидной соли Na₂TiF₆ с оксидами

Взаимодействие галоидной соли Na_2TiF_6 с алюминием начинается при контакте с расплавом, протекает обмен ионами титана на алюминий с образованием соединения хиолит ($Na_5Al_3F_{14}$). Свободный фтор, выделившийся при реакции замещения, соединяется с алюминием, образуя фторид алюминия.

$$5 \cdot Na_2 TiF_6 + 6\frac{2}{3} \cdot Al \rightarrow \frac{2}{3} \cdot AlF_3 + 2 \cdot Na_5 Al_3 F_{14} + 5 \cdot Ti$$

$$(4.1)$$

Хиолит нестабильное соединение по свойствам схожее с криолитом (Na₃AlF₆). Взаимодействие хиолита с оксидами алюминия и титана начинается при одной и той же адиабатической температуре (1137 °C), реакция начинается и интенсифицируется по мере распада криолита.

Первоначально хиолит, взаимодействуя с расплавом алюминия, разлагается на два продукта:

$$Na_{5}Al_{3}F_{14} + 8 \cdot Al \rightarrow 5 \cdot NaAlF_{4} + 6 \cdot AlF$$

$$(4.2)$$

Образовавшийся фторид NaAlF₄ при высоких температурах продолжает разлагаться:

$$NaAlF_4 \rightarrow NaF + AlF_3$$
 (4.3)

В случае оксида алюминия, основным компонентом, оказывающим рафинирующее воздействие, является фторид натрия:

$$Al_2O_3 + 6 \cdot NaF \to 3 \cdot Na_2O + 2 \cdot AlF_3 \tag{4.4}$$

Оксид титана также взаимодействует с фторидом натрия:

$$TiO_2 + 4 \cdot NaF \rightarrow 2 \cdot Na_2O + TiF_4$$
 (4.5)

Но основным компонентом, оказывающим рафинирующее воздействие, является фторид алюминия:

$$4 \cdot AlF_3 + 3 \cdot TiO_2 \rightarrow 2 \cdot Al_2O_3 + 3 \cdot TiF_4 \tag{4.6}$$

Одновременно с этим жидкий алюминий восстанавливает оксид титана:

$$4 \cdot Al + 3 \cdot TiO_2 \rightarrow 2 \cdot Al_2O_3 + 3 \cdot Ti \tag{4.7}$$

Образовавшийся в результате двух предыдущих реакций оксид алюминия вступает во взаимодействие с фторидом натрия:

$$Al_2O_3 + 6 \cdot NaF \to 3 \cdot Na_2O + 2 \cdot AlF_3 \tag{4.8}$$

Газообразный фторид титана образуется в небольших количествах и сразу поднимается на поверхность расплава, увлекая за собой мелкие примеси. Два других продукта (Na₂O, AlF₃) впоследствии переходят в газ, или частично поднимаются и удаляются в кристаллическом состоянии вместе со шлаком.

4.2 Химическая стадийность взаимодействия галоидной соли K₂TiF₆ с оксидами

Взаимодействие галоидной соли K_2TiF_6 с алюминием начинается при контакте с расплавом, протекает обмен ионами титана на алюминий с образованием соединения калиевого криолита (K_3AlF_6). Свободный фтор, выделившийся при реакции замещения, соединяется с алюминием, образуя фторид алюминия.

$$3 \cdot K_2 TiF_6 + 4 \cdot Al \rightarrow 2 \cdot AlF_3 + 2 \cdot K_3 AlF_6 + 3 \cdot Ti$$

$$(4.9)$$

Согласно термодинамическим расчетам, после достижения адиабатической температуры 800°С калиевый криолит начинает плавится с одновременным распадом на KAlF₄ и AlF.

$$K_3 AlF_6 + 6 \cdot Al \to 3 \cdot KAlF_4 + 6 \cdot AlF \tag{4.10}$$

При дальнейшем повышении температуры калиевый криолит полностью распадается, а фторид KAlF₄ начинает распадаться:

$$KAlF_4 + 3 \cdot Al \to KF + 3 \cdot AlF \tag{4.11}$$

Взаимодействие продуктов распада галоидной соли K₂TiF₆ и оксидов алюминия и титана начинается при очень высоких температурах, близких к температурам плавления оксидов компонентов системы.

На оксид алюминия основное влияние оказывает фторид калия по реакции:

$$6 \cdot KF + Al_2O_3 \rightarrow 3 \cdot K_2O + 2 \cdot AlF_3 \tag{4.12}$$

В случае оксида титана оба компонента выполняют рафинирующую функцию.

$$4 \cdot KF + TiO_2 \rightarrow TiF_4 + 2 \cdot K_2O \tag{4.13}$$

$$4 \cdot AlF_3 + 3 \cdot TiO_2 \rightarrow 2 \cdot Al_2O_3 + 3 \cdot TiF_4 \tag{4.14}$$

Общая реакция воздействия солей KF и AlF₃ на оксид титана выглядит следующим образом:

$$2 \cdot AlF_3 + 2 \cdot KF + TiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2 \cdot TiF_4 + K_2O \tag{4.15}$$

Конденсированный оксид алюминия в реальных условиях плавки всплывает в шлак. Фторид титана, поднимаясь через расплав к его зеркалу, оказывает рафинирующее действие, очищая расплав от оксидов, а легколетучий оксид калия покидает расплав алюминия, не загрязняя его. Таким образом, основное действие солей осуществляется за счет продувки алюминиевого расплава активными газами, образующимися в результате термической диссоциации компонентов галоидной соли.

4.3 Выводы по разделу

1. Построена феноменологическая модель взаимодействия галоидных солей Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ с оксидами компонентов шихты.

2. Показана положительная роль образующихся газов в процессе термической диссоциации компонентов галоидных солей. Фторид титана, поднимаясь через расплав к его зеркалу, оказывает рафинирующее действие, очищая расплав от оксидов. Легколетучие оксиды покидают расплав алюминия, не загрязняя его.

5 ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССА СВС В РАСПЛАВЕ, ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, АРМИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА ТИТАНА

В литературном обзоре данной диссертации (радел 1) было показано, что процесс CBC предоставляет большие традиционный возможности ДЛЯ регулирования размеров и морфологии синтезируемых керамических частиц. Несомненный интерес представляет также разработка приемов увеличения дисперсности армирующей фазы в расплаве, так как уменьшение размеров частиц TiC значительному повышению свойств должно приводить к уровня композиционных сплавов. В представленном разделе приводятся результаты исследований, полученные изучения воздействия В ходе различных процесса СВС в расплаве технологических приемов на протекание И формирование структуры композиционных сплавов Al-TiC, армированных наноразмерными частицами карбида титана.

5.1 Использование флюсов в составе исходной СВС-шихты

Проведенный анализ литературных источников показал, что рафинирование сплавов флюсами способствует активному удалению оксидов с поверхности порошковых компонентов, что в конечном итоге позволяет активизировать СВСреакцию и улучшить смачиваемость синтезируемой карбидной фазы. Так, в работах [104, 143] показано, что применение флюсов натриевый криолит (Na₃AlF₆) и Nocolok[™] (K₁₋₃AlF₄₋₆) в количестве 0,1 % от массы плавки, благоприятно сказывается на прохождении СВС-реакции при получении композиционного сплава Al-TiC и способствует более полному усвоению введенной СВС-шихты; размер синтезированной карбидной фазы при этом составляет не менее 2-4 мкм. Зарубежные ученые также практикуют использование флюсов, например, натриевого криолита. Например, в работе иранских ученых [61] показано, что при синтезе композиционного сплава Al-10%TiC с размером целевой карбидной фазы около 30 мкм обязательно использование флюса Na₃AlF₆.

По мнению некоторых авторов [144], при прочих равных условиях расплавленные хлориды лучше смачивают твердые (и, очевидно, жидкие) поверхности, нежели фториды соответствующих металлов. Это обусловливается большим размером радиуса Cl по сравнению с радиусом F, вследствие чего пограничный слой расплавленной соли в хлоридах не так прочно связан с внутренними частицами, как во фторидах. По возрастанию степени смачивания твердой поверхности фториды и хлориды щелочных металлов предлагается располагать в следующем порядке: LiF (LiCl) \rightarrow NaF (NaCl) \rightarrow KF (KCl). Поэтому в данной работе в качестве объекта исследования был выбран комплексный хлоридосодержащий флюс МХЗ состава 30-35% NaCl, 52-57% KCl, 10-13% Na₂SiF₆. Предварительные исследования показали, что в системе Al-Ti-C – флюс МХЗ высока вероятность образования большого количества легколетучих продуктов распада флюса, присутствие которых может оказать значительное рафинирующее и модифицирующее воздействие [145].

Поскольку предыдущие исследования показали наибольшую перспективность сплава с содержанием массовой доли керамической фазы в количестве 10% [104], то первоначально все исследования проводились на сплавах состава Al-10% TiC. Микроструктура образцов данного сплава с добавлением 0,1; 0,5, 1 и 2% флюса MX3 от массы плавки представлена на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 – Микроструктура образца Al-10% TiC, синтезированного с добавлением различного количества флюса МХЗ: а, б – 0,1%; в, г – 0,5%; д, е – 1%; ж, з – 2%

Важной и отличительной особенностью представленных на рисунке образцов является то, что с повышением количества флюса увеличивается количественное присутствие побочной фазы игольчатой формы, которая представляет собой, по данным рентгенофазового анализа, интерметаллид Al₃Ti.

В то же время фаза карбида титана при увеличении количества флюсов все более представляет собой не единичные дисперсные частицы, а спекшиеся агломераты из неразъединившихся керамических частиц.

Очевидно, подобная форма керамических частиц – следствие повышения реакционной способности компонентов и чрезвычайно быстротечной СВСреакции в расплаве, происходящей под воздействием большего количества флюса. Наименьший размер частиц (около 400 нм) был получен в образцах с минимальным добавлением флюса.

На рисунке 5.2 представлены результаты статистической обработки включений керамической фазы образцов, полученных с различным содержанием флюса (D – средний размер частиц, мкм; n – распределение частиц по размеру,



Статистика	
Количество измерений	25
Минимальная длина, мкм	0.68
Максимальная длина, мкм	1.77
Средняя длина, мкм	1.22



б

Рисунок 5.2 – Гистограммы распределения частиц при различных количествах флюса МХЗ: а – 0,1%; б – 0,5%

Принимая во внимание, что наличие интерметаллидной фазы является нежелательным фактором, а также учитывая размер образованных частиц керамической фазы, применение флюса МХЗ было признано нецелесообразным.

5.2 Исследование влияния дисперсности порошка титана в составе исходной СВС-шихты

В некоторых исследованиях [146] отмечается, что дисперсность исходного порошка титана оказывает значительное влияние на структурообразование и конечный размер керамической фазы в ходе СВС-реакции. Как установлено, уже в момент начала плавления на поверхности крупных частиц титана зарождаются первичные карбиды за счет взаимодействия с находящимся в зоне плавления углеродным материалом. Высокая скорость зарождения и быстрый рост карбидов приводят к образованию плотного слоя карбидных частиц вокруг не до конца перешедшей в расплав титановой частицы. Карбидный слой служит препятствием как дальнейшему переходу титана в расплав, так и транспорту к титановой частице углеродного материала, что приводит к торможению реакционного взаимодействия. Что касается порошка углерода, то его дисперсность, по мнению автора, не влияет на стационарность распространения волны горения и мало сказывается на величине максимальной температуры горения а, соответственно, и на конечной структуре карбидной фазы. Современные зарубежные исследователи [85,86] также уделяют особое внимание дисперсности шихты и предполагают, что уменьшение размера частиц исходного порошка титана должно способствовать более полному прохождению СВС-реакции в расплаве.

В данной работе с воздействия примесей, целью исключения присутствующих В разном количестве В различных марках порошка, использовался порошок титана только одной марки ТПП-7, который рассеивался на три фракции: 0-45, 45-100 и 100-240 мкм. Структура полученных образцов представлена на рисунке 5.3.

125



Рисунок 5.3 – Микроструктура образца Al-10%TiC, синтезированного с использованием порошка титана различной дисперсности: а, б – 0-45 мкм; в, г – 45-100 мкм; д, е – 100-240 мкм

Следует отметить, что все три образца характеризуются приблизительно одинаковой степенью распределения керамических частиц TiC, не совсем однородной, но все же без образования крупных и плотных скоплений. К тому же при более крупном увеличении нетрудно заметить большое количество «лунок», образовавшихся на поверхности образцов, очевидно, в результате выпадения мелких включений карбида титана в процессе полирования и травления, что

позволяет предположить наличие большего количества частиц внутри образца. Что касается размерного фактора, то наиболее благоприятная структура с размером частиц TiC от 250 до 1300 нм получена при использовании порошка титана с самой крупной фракцией (рисунок 5.4).



Количество измерений	24
Минимальная длина, мкм	0.25
Максимальная длина, мкм	1.32
Средняя длина, мкм	0.67



Рисунок 5.4 – Гистограммы распределения по размеру частиц фазы TiC, синтезированных с использованием порошка титана разного размера: а – 0-45 мкм; б – 100-240 мкм

Предположительно, данный факт связан с тем, что крупные частицы порошка титана ТПП-7, имеющего самую пористую структуру, беспрепятственно «поглощают» и насыщаются расплавленным алюминием и далее легко разрушаются на множество мелких частиц титана, каждая из которых вступает в реакцию с углеродом с образованием в результате карбидной фазы. Частицы же титана более мелких фракций, во-первых, склонны к образованию агломератов, что затрудняет их взаимодействие с расплавом алюминия, и, во-вторых, вследствие малых размеров быстрее образуют карбидную фазу, которая из-за локальных повышенных температур в зоне реакции успевает вырасти в размерах.

Несмотря на полученные промежуточные данные, все же главная цель – синтез наноразмерной армирующей фазы – не была достигнута, поэтому применение порошка титана различной дисперсности в дальнейших экспериментах было признано неактуальным.

5.3 Исследование добавок порошка алюминия в состав исходной СВС-шихты

В работах [85, 86] по исследованию горения шихт Ti+C+хAl отмечается, что повышение содержания массовой доли порошка алюминия в исходной шихте х с 10 до 40% приводит к снижению температуры горения и значительному уменьшению размера частиц карбида титана, а также изменению их формы – с блочной на октаэдрическую. Объясняется это тем, что алюминий, расплавляясь, облегчает процесс диффузии частиц углерода и титана в расплаве, кроме того, присутствие расплавленного алюминия вокруг частицы TiC подавляет тенденцию к росту карбидной фазы.

В работе [147] были проведены термодинамические расчеты по синтезу сплава Al-10%TiC при начальных температурах расплава 1173 и 1273К и при разных соотношениях Ti:C в шихте, а также с добавлением порошкового алюминия в шихту и без него. Согласно результатам расчетов, присутствие порошка алюминия в шихте ведет к значительному снижению адиабатической температуры T_{ad} системы Al-10%TiC (более чем на 200 К). Добавление порошка углерода свыше стехиометрического соотношения, хотя и повышает T_{ad} , однако приводит к образованию нежелательной для композиционного сплава фазы Al₄C₃.

С учетом этих данных в представленной работе были синтезированы образцы с добавлением 5, 10 и 15% порошка алюминия от массы исходной СВСшихты. Микроструктура полученных образцов представлена на рисунке 5.5, а гистограмма распределения частиц ТіС по размеру – на рисунке 5.6. Из рисунков видно, что заметного изменения формы частиц карбидной фазы не произошло. Наименьший размер частиц (170-350 нм) получен в сплаве с добавлением 5% порошка алюминия, тогда как большее количество порошка алюминия приводит лишь к укрупнению карбидной фазы и способствует образованию агломератов.



Рисунок 5.5 – Микроструктура композита Al-10% TiC, синтезированного с использованием добавок порошка алюминия в исходную порошковую CBC-шихту:

а, б – 5%; в, г – 10%; д, е – 15%



Рисунок 5.6 – Гистограммы распределения по размеру частиц фазы TiC, синтезированных при различных количествах порошка алюминия в CBC-шихте: а – 5%; б – 15%

Отмеченную закономерность можно связать с тем, что вследствие понижения температуры увеличивается вязкость расплава и затрудняется процесс распределения в нем уже образовавшихся частиц карбидной фазы. В случае же отсутствия порошка алюминия или присутствия его в небольших количествах, температура в местах нахождения СВС-шихты и протекания экзотермической реакции обеспечивает местные локальные разогревы, которые снижают вязкость расплава, повышают смачиваемость целевой фазы и, как следствие, увеличивают равномерность ее распределения в расплаве при перемешивании.

Как было выше сказано, минимальный размер частиц, зафиксированный при добавлении порошка алюминия в СВС-шихту, составил 170 нм, что не

129

позволяет отнести их к наноразмерным частицам, и поэтому данный технологический прием также признан неэффективным.

5.4 Использование галоидных солей взамен части металлического титана в СВС-шихте

Во многих CBC-процессах практикуется использование различных соединений галоидных солей для получения тугоплавких наноразмерных порошков [148-150]. В данном подразделе приводятся результаты исследования влияния добавки галоидных солей Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ в исходную CBC-смесь вместо части металлического титана.

5.4.1 Использование галоидной соли Na₂TiF₆ взамен части металлического титана в CBC-шихте

Выбранная для изучения соль Na₂TiF₆ достаточно часто используется в качестве компонента комплексных флюсовых препаратов и потому механизм ее распада в составе расплава алюминия исследован довольно подробно. В частности, по мнению В.И. Напалкова [151], после сближения включений с поверхностью флюса на расстояние 10-100 нм возможен переход включений во флюс под действием сил притяжения фаз. Неметаллические включения, присутствующие в расплаве, практически нерастворимы в хлоридно-фторидных флюсах, поэтому термодинамика процесса определяется межфазными явлениями в системе металл-флюс-включение. В этом процессе можно выделить отдельные стадии:

I – адгезия включений к границе раздела металл-флюс;

II – переход включений через границу раздела металл-флюс;

III – отрыв включений через границу раздела металл-флюс.

На рисунке 5.7 схематически показаны начальные и конечные состояния названных стадий. По данным В.С. Белеевского [151], с введением во флюс фторидов Na₃AlF₆ и K₂TiF₆ (аналогичных применяемой соли Na₂TiF₆), время перехода включений через межфазную границу уменьшается с 0,2 до 0,1 с, а при безводном флюсе – до 0,02-0,04 с.



Рисунок 5.7 – Стадии перехода неметаллического включения из металла во флюс

Если также принять во внимание, что соль Na_2TiF_6 распадается в расплаве алюминия при температурах 700-710°C, то очевидно, что она может рассматриваться еще и как источник атомарного титана.

Поскольку предварительные термодинамические расчеты проводились на системах с различным количеством керамической фазы, и во всех случаях была показана принципиальная возможность реализации синтеза карбида титана (раздел 3), то экспериментальные исследования проводились также с добавлением 5, 10 и 15 масс.% ТіС. При этом в СВС-шихте часть элементного металлического порошка Ті заменялась на титансодержащую галоидную соль Na₂TiF₆ в количестве, равноценном по содержанию Ti. Общая формула CBC-шихты была следующей: (100 - x) Ti + C + x Na₂TiF₆, где x – массовый процент (по титану)

галоидной соли, замещающей *х*% металлического порошка титана в исходной CBC-шихте (15, 20 или 25%).

Изломы и микроструктуры образцов сплава Al-5%TiC с различным количеством замещающей соли и рентгенограмма одного из образцов представлены на рисунках 5.8 – 5.11.

Первоначально следует отметить, что при проведении всех плавок по синтезу сплавов серии Al-5%TiC, наблюдалась слабая CBC-реакция, без активного искро- и газовыделения. Полученные изломы образцов – «грязные», с большим количеством остаточной непрореагировавшей СВС-шихты в виде черных включений, что является крайне нежелательным явлением. Микроскопический анализ структуры образцов свидетельствует о том, что целевая фаза карбида титана присутствует в небольшом количестве по границам зерен в виде вытянутых агломератов, которые, в свою очередь, состоят из скопления множества мелких наноразмерных частиц (от 64 нм). При анализе структуры всех образцов наблюдается еще одно общее явление –присутствие нежелательной интерметаллидной фазы Al₃Ti игольчатой формы значительных размеров. Проведенный для уточнения на одном из образцов рентгенофазовый анализ (рисунок 5.10) подтвердил присутствие побочных фаз Al₃Ti и Na₅Al₃F₁₄, что на основании данных термодинамических расчетов свидетельствует о том, что температура в системе была гораздо ниже требуемой для завершения процесса перехода алюминида титана в карбид титана и распада соединения хиолит (Na₅Al₃ F_{14}), которое должно происходить при температуре 1300°С. Совершенно очевидно, что низкая температура внутри системы является следствием недостатка тепла, выделяемого в процессе протекания СВС-реакции и, соответственно, добавка 5 масс.% керамической фазы является недостаточной для формирования требуемого фазового состава сплава. Поэтому, несмотря на то, что применение галоидной соли Na₂TiF₆ в количестве 15, 20 и 25% взамен части металлического титана в исходной СВС-шихте позволяет уменьшить размер синтезируемой карбидной фазы до наноуровня, все же получение

композиционного сплава с содержанием карбидной фазы в количестве 5 масс.%, следует признать нецелесообразным.







Рисунок 5.8 – Излом и микроструктура образца Al-5%TiC, полученного на составе CBC-шихты 85%Ti + C + 15%Na₂TiF₆



Рисунок 5.9 – Излом и микроструктура образца Al-5% ТiC, полученного на составе CBC-шихты
 $80\%{\rm Ti}+{\rm C}+20\%{\rm Na_2}{\rm TiF_6}$



Рисунок 5.10 – Рентгенограмма образца Al-5%TiC, полученного на составе CBC-шихты 80%Ti + C + 20%Na₂TiF₆





Рисунок 5.11 – Излом и микроструктура образца Al-5%TiC, полученного на составе СВС-шихты 75%Ti + C + 25%Na₂TiF₆

Следующим этапом работы по выявлению зависимости структуры полученного сплава от массовой доли вводимой карбидной фазы было проведение серии плавок состава Al-10%TiC с содержанием соли Na₂TiF₆ в количестве 10, 20 и 30% взамен металлического титана в CBC-шихте. Микроструктуры образцов представлены на рисунке 5.12.











96.83 nm 99.7 m 75.8 m 30kV x50,000 0.5 µm

Рисунок 5.12 – Микроструктура образца Al-10% TiC, полученного с использованием различного содержания галоидной соли Na₂TiF₆ вместо части *x* металлического Ti: а, б – 10%; в, г – 20%; д, е – 30%

Все проведенные плавки проходили интенсивно, со значительным искро- и газовыделением, что свидетельствует о более полном прохождении СВС-реакции Al-5%TiC. При ПО сравнению co сплавами серии замещении части металлического титана солью Na_2TiF_6 в количестве 10, 20 и 30%, во всех трех случаях происходило уменьшение синтезируемой карбидной фазы до значений менее 100 нм, т.е. наноразмеров. Однако наибольшее количество наночастиц зафиксировано в образцах с 20 и 30% галоидной соли. Из этих двух образцов оптимальным был признан образец с заменой 20% титана, поскольку его излом был наименее «грязным». Микроструктура и рентгенограмма данного образца приведены на рисунках 5.13 и 5.14.

Из рисунка 5.13 видно, что большая часть наночастиц ТіС располагается по границам зерен алюминиевой матрицы, образуя небольшие скопления, и лишь незначительное количество – в центре зерен. Количественный фазовый анализ показал наличие в данной системе следующих компонентов: чистый алюминий – 81,7%, карбид титана – 8,3%, хиолит Na₅Al₃F₁₄ – 10% (рисунок 5.14). Следует отметить, что в этом случае фаза Al₃Ti уже отсутствует, что является положительным фактором и прямо свидетельствует о более полном протекании CBC-реакции. Образование же соединения Na₅Al₃F₁₄ было обосновано в разделе 3 – термодинамические расчеты. В данном случае образование хиолита в столь значительном количестве связано с вводом в CBC-шихту галоидной соли, которая является источником компонентов для образования соединения Na₅Al₃F₁₄ по схеме:

$$3 \cdot Na_2 TiF_6 + 4 \cdot Al + 3 \cdot C \rightarrow Na_5 Al_3 F_{14} + AlF_3 + NaF + 3 \cdot TiC$$
(5.1)

Причем хиолит в дальнейшем при более высоких температурах терпит преобразование по следующей схеме:

$$Na_{5}Al_{3}F_{14} + 8 \cdot Al \rightarrow 5 \cdot NaAlF_{4} + 6 \cdot AlF$$

$$(5.2)$$

$$NaAlF_4 \rightarrow NaF + AlF_3$$
 (5.3)



д е Рисунок 5.13 – Излом и микроструктура образца Al-10%TiC, полученного на составе СВС-шихты 80% Ti + C + 20%Na₂TiF₆



Рисунок 5.14 — Рентгенограмма образца Al-10% ТiC, полученного на составе CBC-шихты
 80% Ti + C + 20% Na2TiF_6

Полученные продукты представляют собой газообразные фторидосодержащие соединения, такие как фториды алюминия и фторид натрия, и оказывают активное рафинирующее воздействие. Также при этом образуются легколетучие газообразные компоненты NaAlF4, AlF, Na. Таким образом, наличие соединения хиолит в составе полученного сплава можно рассматривать как источник рафинирующих газообразных продуктов или флюс.

Поскольку первые экспериментальные исследования, проведенные с добавлением 10-30% галоидной соли, показали положительный результат и увеличение содержания СВС-шихте приводило соли В К измельчению армирующих частиц, было принято решение получить и исследовать образец с содержанием 50% соли в СВС-шихте. Излом и микроструктура образца сплава с содержанием 50% Na₂TiF₆ приведены на рисунке 5.15. В этом случае процесс СВС протекал очень бурно, с выбросом части СВС-шихты и расплава из тигля, что привело к значительному уменьшению выхода годного продукта и получению «грязного» излома. Микроструктура представляет собой сплошную карбидную сетку по границам зерен, состоящую, тем не менее, из наночастиц. В связи с наличием значительных остатков непрореагировавшей СВС-шихты в изломе результаты эксперимента на образца, данном составе шихты признаны отрицательными.



Рисунок 5.15 – Излом и микроструктура образца Al-10% TiC, полученного на составе CBC-шихты 50% Ti + C + 50% Na₂TiF₆

Предварительные экспериментальные исследования с CBC-шихтой (xTi+C + (100-x)Na₂TiF₆) для получения сплавов состава Al-15%TiC, показали еще более бурное протекание процесса CBC с неудовлетворительной степенью усвоения CBC-шихты в очень малом количестве. Поэтому получение композиционного сплава с содержанием карбидной фазы в количестве 15 масс.%, было признано нецелесообразным.

Поскольку применение такого технологического приема, как замена части СВС-шихты галоидной солью, позволило получить наноразмерный уровень частиц карбидной фазы, данное направление в целом было признано перспективным.

5.4.2 Использование галоидной соли K₂TiF₆ взамен части металлического титана в CBC-шихте

На основании результатов проведенных ранее исследований с галоидной солью Na_2TiF_6 , были сформулированы приоритетные направления по изучению протекания процесса CBC и формирования структуры композиционного сплава с использованием соли K_2TiF_6 . Так, ввиду наибольшей перспективности, для исследования был выбран только сплав состава Al-10%TiC, в котором 10, 20 и 30% металлического титана в составе CBC-шихты также замещалось солью K_2TiF_6 . Изломы и микроструктуры образцов сплава Al-10%TiC представлены на рисунках 5.16 – 5.18.

В ходе проведения плавок с солью K_2TiF_6 во всех случаях отмечается, что первые навески, вводимые в расплав, инициируют весьма слабую CBC-реакцию, и только после ввода третьей и четвертой навесок наблюдалось интенсивное искро- и газовыделение, свидетельствующее о прохождении синтеза. Причем, задержка CBC-реакции наблюдалась тем дольше, чем больше доля соли в исходной CBC-шихте. Очевидно, в связи с тем, что реакция синтеза карбида титана проходила частично, вязкость расплава уменьшалась, и поэтому на изломах всех образцов присутствует значительное количество «грязных» включений непрорегировавшей CBC-шихты (наибольшее их количество в образце с 30% соли K_2TiF_6).

Из рисунков 5.16 – 5.18 также видно, что уменьшение размера частиц карбида титана до значений менее 100 нм, как и в случае с солью Na_2TiF_6 , происходит при замене 20-30% металлического титана солью K_2TiF_6 . Но по сравнению с натриевой солью, в данных сплавах армирующие частицы расположены не только по границам, но и внутри зерен. Вместе с тем, присутствует значительное количество частиц карбидной фазы микронного уровня и отмечается закономерность: чем больше доля добавленной соли, тем крупнее агломераты из карбидных частиц в конечном продукте. Проведенный рентгенофазовый анализ полученных образцов (рисунки 5.19 – 5.21)

подтверждает присутствие помимо алюминия только целевой фазы карбида титана. Однако следует отметить, что количество фазы TiC (пики красного цвета на рентгенограммах) заметно уменьшается при увеличении количества галоидной соли в CBC-шихте, что снова можно объяснить неполным прохождением реакции.







Рисунок 5.16 – Излом и микроструктура образца Al-10% ТiC, полученного на составе CBC-шихты 90% Ti + C + 10% K₂TiF₆



г д Рисунок 5.17 – Излом и микроструктура образца Al-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты 80% Ti + C + 20%K₂TiF₆



Рисунок 5.18 – Излом и микроструктура образца Al-10%TiC, полученного на составе СВС-шихты 70% Ti + C + 30%K₂TiF₆

В целом, результаты экспериментов показывают, что применение соли K_2TiF_6 является оправданным, поскольку позволяет уменьшить размер целевой фазы до наноуровня и, несмотря на сопутствующие недостатки структуры сплавов, данное направление может быть также перспективным для дальнейшей разработки.


Рисунок 5.19 – Рентгенограмма образца Al-10% TiC, полученного на составе CBC-шихты 90% Ti + C + 10%K₂TiF₆



Рисунок 5.20 – Рентгенограмма образца Al-10% ТiC, полученного на составе CBC-шихты 80% Ti + C + 20% K₂TiF₆



5.5 Добавление галоидных солей сверх стехиометрии в состав исходной СВС-шихты

В работе [152] было показано, что синтез фазы карбида титана в составе композиционного сплава возможен из чистого металлического порошка титана различной степени дисперсности и технического углерода. Размер частиц керамической фазы, получавшейся при этом, составлял не менее 2-4 мкм. Также автор отмечает, что при проведении плавок оптимальных составов, в ходе которых введение СВС-шихты в количестве 10 масс.% приводило к образованию карбидной фазы в количестве более 9 масс.%, все же в тигле после разливки сплава всегда оставался некоторый остаток, частично представляющий собой порошковую СВС-шихту. Bce дальнейшие осажденную исследования, представленные в подразделах 5.1-5.4 данной диссертации, также имели результатом «грязные» изломы и остатки в тигле. Т.е. можно сделать вывод о том, что даже несмотря на внешне интенсивно протекающую СВС-реакцию, не весь состав СВС-шихты вступает в реакцию. При этом титан, имеющий большую атомную массу по сравнению с углеродом (47,867 а.е.м. и 12,011 а.е.м. соответственно), с наибольшей вероятностью будет выпадать в осадок. Соответственно, если в составе СВС-шихты увеличить содержание титана, то можно предположить, что СВС-реакция произойдет более полноценно. Введение в состав СВС-шихты избыточного порошка металлического титана уже исследовалось в работе [152], и не дало положительных результатов. В ходе данного исследования на основании приведенных выше результатов, было решено добавлять в CBC-шихту галоидные соли Na₂TiF₆ и K₂TiF₆, которые, как уже было сказано, могут выступать и в качестве источника атомарного титана, и в качестве флюса.

5.5.1 Добавление галоидной соли Na₂TiF₆ сверх стехиометрии в состав исходной СВС-шихты

В данном случае галоидная соль Na_2TiF_6 добавлялась в состав CBC-шихты сверх стехиометрического состава, в количестве 10 и 20% от общей массы CBC-шихты. Излом и микроструктура образцов сплава Al-10%TiC с добавлением в CBC-шихту галоидной соли 10% Na_2TiF_6 представлены на рисунке 5.22.





Рисунок 5.22 – Излом и микроструктура образца Al-10%TiC, полученного на составе СВС-шихты (Ti + C) + 10%Na₂TiF₆

Несмотря на интенсивно проходившую CBC-реакцию, как видно из рисунка 5.22, излом все же содержит некоторую часть непрореагировавшей исходной CBC-шихты. В составе сплава присутствуют только целевые фазы Al и TiC, что подтверждено данными рентгенофазового анализа (рисунок 5.23). Однако при этом размер частиц карбидной фазы увеличился до 100-200 нм, и фиксируются агломераты значительных размеров.



Рисунок 5.23 – Рентгенограмма образца Al-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты $(Ti + C) + 10\%Na_2TiF_6$

Анализ результатов эксперимента с добавкой 20% Na₂TiF₆ (рисунок 5.24) показал более грубый и «грязный» излом. Также отмечается наличие в структуре частиц керамической фазы размером 100-150 нм, но преимущественно в составе небольших пограничных агломератов. Проведенный затем рентгенофазовый анализ (рисунок 5.25) показал еще и присутствие побочной интерметаллидной фазы Al₃Ti.

Таким образом, добавление к составу CBC-шихты галоидной соли Na₂TiF₆ сверх стехиометрического состава, хотя и позволило сохранить близкий к наноразмерному уровень синтезируемых частиц карбида титана, но не решило поставленной задачи – получения «чистого» излома и избавления от агломератов.



Рисунок 5.24 – Микроструктура образца Al-10% ТiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 20% Na₂TiF₆



Рисунок 5.25 – Рентгенограмма образца Al-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты $(Ti + C) + 20\%Na_2TiF_6$

5.5.2 Добавление галоидной соли K₂TiF₆ сверх стехиометрии в состав исходной СВС-шихты

Поскольку в предыдущем случае применения соли Na_2TiF_6 лучшие результаты были получены при добавлении 10% сверх массы CBC-шихты, то далее было принято решение вводить избыток соли K_2TiF_6 в количестве 5 и 10%.

Изломы и микроструктуры полученных образцов приведены на рисунках 5.26, 5.27, а рентгенограммы – на рисунках 5.28, 5.29.

При введении СВС-шихты с 5% галоидной соли наблюдалась проходившая СВС-реакция, но только при введении последних навесок было зафиксировано искровыделение. Как видно из рисунка 5.27, излом вязкий, частично наблюдаются области непрореагировавшей СВС-шихты, что говорит о плохом усвоении армирующей фазы. Данные рентгенофазового анализа (рисунок 5.28) показали присутствие целевых фаз Al и TiC и фазы Al₃Ti. Наличие последней фазы говорит также о том, что реакция прошла не полностью и часть титана осталась в составе интерметаллида. Однако при этом размер частиц карбидной фазы остался в диапазоне от наночастиц до крупных включений, и фиксируются небольшие агломераты.



Рисунок 5.26 – Излом и микроструктура образца Al-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 5%K₂TiF₆



Рисунок 5.27 – Микроструктура образца Al-10% ТiC, полученного на составе CBC-шихты $(Ti+C)+10\%K_2TiF_6$



Рисунок 5.28 – Рентгенограмма образца Al-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты $(Ti + C) + 5\% K_2 Ti F_6$



Рисунок 5.29 – Рентгенограмма образца Al-10% ТiC, полученного на составе CBC-шихты $(Ti + C) + 10\% K_2 TiF_6$

Анализ результатов эксперимента с добавкой 10% $K_2 TiF_6$ (рисунок 5.27) показал более «грязный» излом, хотя введение навески в расплав сопровождалось активной реакцией. Также в структуре отмечается наличие частиц керамической фазы размером 70-150 нм. Распределение армирующей фазы по объему, по сравнению с натриевой галоидной солью, более равномерное. Проведенный рентгенофазовый анализ (рисунок 5.29) показал присутствие только целевых фаз Al и TiC, отсюда можно сделать вывод, что реакция прошла полностью.

Таким образом, добавление к составу CBC-шихты галоидной соли K₂TiF₆ сверх стехиометрического состава, так же как и с натриевой солью, позволило сохранить близкий к наноразмерному уровень синтезируемых частиц карбида титана, агломератов стало меньше и распределение TiC – более равномерное. Однако использование калиевой соли не решило поставленной задачи – получения полностью «чистого» излома.

5.6 Влияние состава матричного сплава и флюсов на свойства АМКМ

По результатам представленных выше исследований, было выявлено, что присутствие галоидных солей позволяет измельчить карбидную фазу до наноразмерных значений, однако при этом сохраняется проблема неполного протекания процесса СВС в расплаве и неравномерности формирующейся структуры, отрицательно сказывающихся на прочностных свойствах полученных образцов сплава. Анализ механизма формирования сплава позволил сделать предположение: после ввода навески в расплав, полноценная СВС-реакция проходит только по границам, в местах непосредственного соприкосновения СВС-шихты с расплавом алюминия; далее в этих местах образуется плотный карбидный слой (агломерат), не пропускающий жидкий алюминий вглубь, поэтому внутри остается непрореагировавшая СВС-шихта, фиксируемая затем на изломе. Решением данной проблемы может стать присутствие в сплаве еще одной фазы, мелкодисперсной и прочной, выделение которой будет способствовать «расщеплению» карбидных скоплений. Однако от содержания легирующих элементов зависят литейные свойства сплавов, что в значительной мере определяет их технологичность [153]. В результате анализа характеристик двухкомпонентных системы на основе алюминия, было выявлено, что в наибольшей степени поставленной задаче соответствуют сплавы системы Al-Cu, при этом очень внимательно следует отнестись к концентрации меди, поскольку значительные ее количества могут привести к снижению коррозионной стойкости

и комплекса литейных свойств в целом. Анализ существующих литейных сплавов системы Al-Cu показал, что наиболее близкими характеристиками к требуемому набору свойств обладает сплав AM5. Прочность данного сплава обеспечивается в том числе за счет твердорастворного упрочнения, причем количество меди в сплаве составляет 4,5-5,3%, поскольку именно это количество может полностью раствориться в алюминиевой матрице с последующим выделением фазы CuAl₂, которая является устойчивой против процесса коагуляции (рисунок 5.30).



Рисунок 5.30 – Схема сплава Al + 4,5%Си в исходном состоянии (индексом показано содержание меди в α-твердом растворе)

Таким образом, было принято решение, вводить в расплав алюминия 5%Си с целью и твердорастворного упрочнения матричного алюминия, и более равномерного распределения частиц карбида титана.

5.6.1 Исследование формирования структуры композиционного сплава Al-5%Cu, армированного карбидом титана с использованием флюса криолит

Для последующего сравнения полученных микроструктур и свойств образцов, первоначально методом СВС в расплаве был синтезирован сплав Al-5%Cu. Для этого в расплав алюминия вводили порошок меди в количестве 5% от массы алюминия. Согласно диаграмме состояния алюминий-медь (рисунок 5.31), при температуре 548°C все введенное количество меди должно растворяться в алюминии, образуя α-твердый раствор меди в алюминии. И лишь при понижении температуры возможно выделение фазы CuAl₂ в небольшом количестве.



Рисунок 5.31 – Диаграмма состояния алюминий-медь

На рисунке 5.32 представлена микроструктура первоначально полученного чистого сплава Al-5%Cu.



Рисунок 5.32 – Микроструктура образца сплава Al-5%Cu

Структура полученного сплава Al-5%Cu представляет собой однородную структуру с четко выявленными границами зерен после травления, фаза CuAl₂ не зафиксирована (рисунок 5.33), что свидетельствует о ее полном растворении в алюминиевой основе. Для подтверждения этого факта была измерена прочность исходного алюминия и сплава Al-5%Cu, полученного методом CBC. Значения составили 81 и 136 МПа соответственно, что действительно свидетельствует о получении твердого раствора меди в алюминии.



Рисунок 5.33 – Рентгенограмма образца сплава Al-5%Cu

Далее была исследована возможность формирования тугоплавкой фазы карбида титана на основе сплава Al-5%Cu. Для этого в данный матричный сплав вводилась CBC-шихта из чистых порошков титана и углерода в количестве 10 масс.%. Излом и микроструктура сплава представлены на рисунке 5.34.

Следует отметить, что в ходе плавки наблюдалась достаточно слабая CBCреакция, но при этом впервые был зафиксирован равномерный, однородно-серый излом. Полученный сплав характеризуется равномерным распределением карбидной фазы по границам зерен, но без образования крупных агломератов. Размер частиц фазы карбида титана находится в нанометровых значениях и составляет в основной массе 70-160 нм. Для уточнения фазового состава полученного сплава, был проведен рентгенофазовый анализ образца (рисунок 5.35), который подтвердил наличие двух целевых фаз TiC и CuAl₂. Таким образом было подтверждено положительное воздействие фазы CuAl₂ на структуру сплава.

Далее в предположении, что присутствие флюса поможет еще более активизировать CBC-реакцию, исследования проводились также на чистых порошках титана и углерода, но уже с добавлением 0,1, 0,5 и 1% флюса криолит Na₃AlF₆.



Рисунок 5.34 – Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на чистых порошках титана и углерода в CBC-шихте



Рисунок 5.35 – Рентгенограмма образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на чистых порошках титана и углерода в CBC-шихте

Излом и микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 0,1%Na₃AlF₆ представлены на рисунке 5.36. В результате протекания достаточно интенсивной СВС-реакции был получен однородный серый и пористый излом. При этом фаза карбида титана представляет собой небольшое количество округлых частиц размером от 110 нм до 8-10 мкм, причем крупных частиц значительно больше. Проведенный рентгенофазовый анализ (рисунок 5.37) не показал наличия фазы TiC, что свидетельствует о том, что ее содержание в сплаве составляет менее 5%. Проведенный далее ренгеноспектральный микроанализ указанных частиш округлой формы (рисунок 5.38) подтвердил содержание в них титана и углерода, что позволяет отнести эти включения к фазе карбида титана. Таким образом, можно сделать вывод, что после синтеза карбида титана с добавлением 0,1% флюса Na₃AlF₆ армирующие частицы усвоились в небольшом количестве. Повторные плавки данный вывод подтвердили.



Рисунок 5.36 – Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 0,1%Na₃AlF₆



Рисунок 5.37 – Рентгенограмма образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 0,1% Na₃AlF₆

Следующим этапом было увеличение количества флюса в СВС-шихте. Изломы и микроструктуры образцов с 0,5 и 1% флюса криолит представлены на рисунках 5.39, 5.40. Обе СВС-реакции проходили чрезвычайно активно, с образованием в ходе плавки большого количества шлака. Излом образца, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 0.5%Na₃AlF₆ (рисунок 5.39, a) имеет пористую структуру с точечными включениями черного цвета непрореагировавшей СВС-шихты, а образец с содержанием флюса в количестве 1,0% отличается уже более значительным количеством черных включений (рисунок 5.40, а). Несмотря на изменившийся характер распределения частиц на более благоприятный – по всему объему сплава, размер их в обоих случаях составлял не менее 200 нм, что является отрицательным фактором. Проведенный далее рентгенофазовый анализ образцов показал, что при увеличении содержания криолита в шихте, увеличивается и усвоение карбидной фазы в сплаве, присутствие которой зафиксировано в обоих образцах (рисунки 5.41, 5.42). Очевидно, флюс криолит действительно способствует активизации СВС-реакции и ее более полному прохождению, но при этом возникает побочный эффект: значительное повышение температуры в зоне реакции приводит к существенному росту частиц карбидной фазы. В целом, применение флюсов на матричной основе Al-5%Си признано нецелесообразным.



Рисунок 5.38 – Рентгеноспектральный микроанализ образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 0,1% Na₃AlF₆

View002(1)

1/3



Рисунок 5.39 – Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 0.5%Na₃AlF₆



Рисунок 5.40 – Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 1,0%Na₃AlF₆



Рисунок 5.42 – Рентгенограмма образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 1,0%Na₃AlF₆

5.6.2 Исследование формирования структуры композиционного сплава Al-5%Cu, армированного карбидом титана с использованием галоидной соли Na₂TiF₆

Из опыта предыдущих исследований с применением галоидной соли Na₂TiF₆ в составе CBC-шихты было выделено четыре направления для продолжения эксперимента на матричном сплаве Al-5%Cu: добавление Na₂TiF₆ вместо металлического титана и дополнительно сверх стехиометрической массы CBC-шихты.

Первоначально исследовалась замена металлического титана в составе CBC-шихте в количестве 10% и 20% (рисунки 5.43, 5.44).



Рисунок 5.43 — Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты 90%Ti + C + 10%Na₂TiF₆



Рисунок 5.44 — Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты 80%Ti + C + 20%Na₂TiF₆

После интенсивной CBC-реакции на составе CBC-шихты 90%Ti + C + $10\%Na_2TiF_6$ (рисунок 5.43), был получен образец, имеющий однородный серый, с единичными черными точками излом. Анализ микроструктуры показал, что в составе присутствуют отдельные включения карбида титана размером от 100 нм до 7-8 мкм.

Образец с заменой 20% металлического титана на соль Na_2TiF_6 (рисунок 5.44) продемонстрировал еще более «грязный» излом и некрупные агломераты по всему объему из частиц карбидной фазы размером от 100 нм до 6-7 мкм. Таким образом, как было замечено и при исследованиях на алюминиевой основе, количество непрореагировавшей СВС-шихты в сплаве возрастает с увеличением количества замещающей титаносодержащей галоидной соли.

Изучив полученные результаты по добавлению галоидных солей вместо металлического титана в СВС-шихту, был сделан вывод, что данное направление неэффективно.

Далее, согласно плану, были проведены экспериментальные исследования добавки галоидной по изучению соли исходную СВС-шихту В сверх стехиометрии. На рисунке 5.45 представлены излом и микроструктура образца на составе CBC-шихты (Ti + C) + 10%Na₂TiF₆. В результате интенсивной CBCреакции был получен образец с чистым равномерно-серым ИЗЛОМОМ. Распределение армирующих наноразмерных частиц TiC (40-150 нм) – в виде небольших скоплений по всему объему сплава. Рентгенофазовый анализ показал присутствие целевых фаз TiC и CuAl₂ (рисунок 5.46).



Рисунок 5.45 – Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 10%Na₂TiF₆



Рисунок 5.46 – Рентгенограмма образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 10%Na₂TiF₆

В следующих экспериментах количество добавляемой соли Na_2TiF_6 было увеличено до 22,5% от массы CBC-шихты. Излом и микроструктура полученного образца представлены на рисунке 5.47. Очевидно, что излом по сравнению с предыдущим образцом более пористый и «грязный», а карбидная фаза представлена большей частью агломератами, состоящими из наноразмерных частиц (от 70 нм). Рентгенофазовый анализ показал наличие, кроме целевых фаз Al, TiC, CuAl₂ также и нежелательной фазы TiAl₃ (рисунок 5.48).

Сравнивая результаты двух последних экспериментов, можно отметить, что в условиях избытка галоидной соли Na_2TiF_6 удается получить «чистые» изломы сплавов и добиться более равномерного распределения карбидной фазы (отмечаются лишь небольшие агломераты по границам зерен) при сохранении наноразмерного уровня частиц в образце Al-5%Cu-10%TiC (из чистых порошков) с добавлением соли Na_2TiF_6 в количестве 10% от массы CBC-шихты.



Рисунок 5.47 – Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 22,5%Na₂TiF₆



Рисунок 5.48 – Рентгенограмма образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 22,5%Na₂TiF₆

5.6.3 Исследование формирования структуры композиционного сплава Al-5%Cu, армированного карбидом титана с использованием галоидной соли K₂TiF₆

На основании полученных ранее результатов было принято решение провести первоначально плавку с добавлением галоидной соли K_2TiF_6 сверх стехиометрического состава CBC-шихты в количестве 10%. В ходе эксперимента CBC-реакция была зафиксирована после некоторой временной задержки, что свидетельствует о позднем начале синтеза. Очевидно, по этой же причине излом содержит несколько темных включений CBC-шихты (рисунок 5.49). Дальнейший анализ микроструктуры показал, что, хотя размеры частиц карбидной фазы увеличились и составляют более 120 нм, характер их распределения по телу зерна более равномерный. Проведенный далее рентгенофазовый анализ подтвердил наличие трех целевых фаз: Al, TiC, CuAl₂ (рисунок 5.50).



Рисунок 5.49 – Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 10%K₂TiF₆



Рисунок 5.50 – Рентгенограмма образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 10%K₂TiF₆

В работе индийских ученых [90] показана возможность получения сплава Al-TiC методом CBC в расплаве путем реакции между солью K₂TiF₆ и порошком углерода, причем рекомендуемая температура синтеза составляет 1200°C.

Применение столь высоких температур отрицательно скажется на экономичности технологии CBC, поэтому в данном исследовании было принято решение провести плавку на предыдущем составе и повысить температуру расплава до 950°C. Излом и микроструктура полученного образца приведены на рисунке 5.51, рентгенограмма – на рисунке 5.52.

В целом, полученные результаты идентичны результатам, полученным ранее при температуре расплава 900°С, и, поскольку в составе присутствует наноразмерная армирующая фаза, сплавы на данном составе рекомендованы для дальнейшего изучения их свойств.



Рисунок 5.51 – Микроструктура образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 10%K₂TiF₆ при температуре расплава 950°C



Рисунок 5.52 – Рентгенограмма образца (Al-5%Cu)-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 10%K₂TiF₆ при температуре расплава 950°C

5.6.4 Исследование формирования структуры композиционного сплава на основе промышленного AM5, армированного карбидом титана с использованием галоидной соли Na₂TiF₆

Поскольку в предыдущих исследованиях была показана возможность синтеза карбида титана на основе сплава Al-5%Cu, в продолжение эксперимента было решено в качестве основы исследовать промышленный сплав AM5.

Сплав АМ5, содержащий, кроме алюминия и меди (4,5-5,3%), еще марганец (0,6-1,0%) и титан (0,15-0,35%), имеет высокие показатели прочности и жаропрочности и может использоваться при температурах до 300°С. В структуре этого сплава образуются фазы CuAl₂, Al₁₂Mn₂Cu и Al₃Ti, располагающиеся по границам зерен твердого раствора. Присутствие в твердом растворе марганца и образование по границам зерен твердого раствора зерен интерметаллидных фаз повышает жаропрочность сплава, а титан измельчает зерно.

В ходе эксперимента в расплав, полученный из отливки сплава AM5, вводили 10 масс.% CBC-шихты из чистых порошков титана и углерода, а также 10% галоидной соли Na₂TiF₆ сверх массы шихты. Излом и микроструктура сплава представлены на рисунке 5.53.



Рисунок 5.53 – Микроструктура образца AM5-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты $(Ti + C) + 10\%Na_2TiF_6$

Как видно из рисунка 5.53, в результате эксперимента был получен однородный серый излом, а также удалось полноценно синтезировать фазу карбида титана, которая равномерно распределена по всему объему сплава и представляет собой большей частью частицы размером 80-200 нм. Рентгенофазовый анализ показал наличие трех фаз – Al, TiC и CuAl₂ (рисунок 5.54), остальные фазы, присущие сплаву AM5, очевидно, присутствуют в незначительном количестве и поэтому на рентгенограмме не фиксируются.



Рисунок 5.54 – Микроструктура образца AM5-10%TiC, полученного на составе CBC-шихты (Ti + C) + 10%Na₂TiF₆

В целом, эксперимент по синтезу сплава AM5-10%TiC признан успешным и данный состав рекомендован для дальнейшего изучения технологических и эксплуатационных характеристик.

5.7 Выводы по разделу

Проведенные экспериментальные исследования по изучению протекания процесса CBC в расплаве и формирования структуры композиционных алюминиевых сплавов, армированных наноразмерными частицами карбида титана, показали:

1. Использование таких технологических приемов как использование хлоридосодержащего флюса МХЗ в количестве 0,1% от массы плавки, порошка титана марки ТПП-7 крупной фракции (100-240 мкм) и добавление порошка алюминия марки ПА-4 в количестве 5% в СВС-смесь позволяет на порядок уменьшить размер синтезируемых частиц карбидной фазы TiC: с 2-4 мкм до 170-350 нм, т.е. достичь уровня ультрадисперсной армирующей фазы в литом композите Al-10%TiC.

2. Замена 20-30% металлического титана в СВС-шихте на галоидные соли Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ дает возможность синтезировать наноразмерные частицы (70-130 нм) карбидной фазы. Однако при этом образцы характеризуются «грязным» изломом, а наноразмерные частицы образуют агломераты по границам зерен.

3. Добавление к составу CBC-шихты галоидных солей Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ сверх 10% стехиометрического состава В количестве позволяет сохранить уровень синтезируемых карбида наноразмерный частиц титана, но не способствует получению «чистого» излома и избавлению от агломератов.

4. Применение в качестве основы сплава системы Al-5%Cu совместно с солями Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 сверх стехиометрического состава в количестве 10% дает возможность получить «чистый» излом и добиться более равномерного распределения карбидной фазы. При этом присутствие соли Na_2TiF_6 позволяет сохранить наноразмерный уровень частиц (40-150 нм), присутствующих в виде отдельных частиц и небольших агломератов по границам зерен, а введение соли K_2TiF_6 приводит к укрупнению частиц фазы карбида титана (от 120 нм), равномерно распределенных по телу зерна.

5. Использование в качестве основы промышленного сплава AM5 для синтеза композита AM5-10%TiC позволяет полноценно синтезировать фазу карбида титана, которая равномерно распределена по всему объему сплава и представляет собой отдельные частицы нано- и ультрадисперсного уровня (80-200 нм).

6 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ АІ-ТІС

6.1 Исследование технологических (литейных) свойств композиционных алюминиевых сплавов

Одним из важнейших технологических свойств литых композиционных сплавов, позволяющим получать качественные отливки, является ИХ жидкотекучесть, которую в данной работе определяли на матричных сплавах и полученных композитах путем заливки расплава в пробу Нехендзи-Купцова. Условия эксперимента были следующие: форму подогревали до 150°С, температуру расплава выбирали на 50°С выше линии ликвидус для исходного сплава, в пробе использовалась диафрагма размером 8 мм. В виду того, что для экспериментальных композитов не существует диаграммы состояния, был выбран постоянный перегрев 750°С. Для чистоты эксперимента матричные сплавы также подверглись перегреву. Все исследуемые композиционные сплавы на матричных Al-5%Cu Al. СВС-шихты основах AM5 получены И на составе (Ti+C)+10%Na₂TiF₆. Фотографии залитых проб представлены на рисунке 6.1: в левой колонке пробы матричных материалов, в правой – пробы композиционных сплавов. Мерой жидкотекучести в данной пробе является высота залитого столба, причем максимальное значение составляет 400 мм, что характерно для чистого алюминия. Полученные численные результаты приведены в таблице 6.1.


Рисунок 6.1 – Залитые пробы: a – Al; б – Al-10%TiC; г – (Al-5%Cu)-10%TiC; в – AM5; д – AM5-10%TiC

Матричный	Температура	Жидко-	Композиционный	Температура	Жидко-
сплав	расплава, °С	текучесть,	сплав	расплава, °С	текучесть,
		ММ			ММ
Al	710	400	Al-10%TiC	750	390
Al	750	400	(Al-5%Cu)-10%TiC	750	400
AM5	700	345	AM5-10%TiC	750	400
AM5	750	400			

Таблица 6.1 – Жидкотекучесть матричных сплавов и композиционных сплавов, полученных на их основе

Анализ результатов позволяет сделать вывод, что в матричных сплавах отмечается образование горячих трещин во время кристаллизации, что связано с затрудненной усадкой. В тоже время все композиционные сплавы показали трещинообразованию, высокую стойкость К хорошую пластичность И максимальные значения жидкотекучести, что может быть связано с более значительным присутствием галоидной соли, как рафинирующего элемента. Также частицы карбида титана ультрадисперных размеров выступают в расплаве играют армирующим каркасом, a наноразмерные частицы роль модифицирования, центрами кристаллизации, это не препятствует свободному течению матричного сплава.

Таким образом, полученный композиционный сплав на алюминиевой основе демонстрирует лишь небольшое снижение жидкотекучести – на 2,5%, а сплавы на основе Al-5%Cu и промышленного AM5 – максимальную жидкотекучесть.

6.2 Исследование механических свойств композиционных алюминиевых сплавов

Как было отмечено в разделе 2, испытания на растяжение проводились на разрывной машине Inspekt 200. Образцы после изготовления поступали в лабораторию механических испытаний. Первоначально измерялся начальный диаметр и расчетная длина рабочей части образца, затем маркером отмечались риски, а данные вносились в программу испытательной машины. На рисунке 6.2 показан образец, находящийся в захватах машины.



Рисунок 6.2 – Установка образца в разрывной машине: а - общий вид; б - вид образца в захватах

Поскольку в ряде экспериментов наблюдалась неполноценная CBC-реакция и CBC-шихта не полностью усваивалась, первоначально было произведено сравнение влияния остатков непрореагировавшей CBC-шихты в образце на механические свойства конечного продукта. С этой целью были взяты два образца: с плохо усвоившимся карбидом титана - «грязным» изломом и образец с

хорошо усвоившимся карбидом титана – «чистым» изломом. Оба образца были получены на составе шихты (Al-5%Cu)-10%TiC с добавкой 10% соли Na_2TiF_6 ; их изломы представлены на рисунке 6.3.







Рисунок 6.3 – Изломы образцов сплава(Al-5%Cu)-10%TiC, полученных на составе CBC-шихты (Ti+C)+10%Na₂TiF₆: а – «грязный» излом; б – «чистый» излом

Полученные диаграммы растяжения образцов представлены на рисунке 6.4, а результаты испытаний – в таблице 6.2.

Очевидно, что значения твердости и прочности образца с «грязным» изломом по сравнению со свойствами матричного материала возросли мало и образец сильно потерял в пластичности, тогда как у образца с более «чистым» изломом эти значения гораздо выше. Сравнивая диаграммы, можно отметить одинаковый характер протекания процесса деформации; оба образца разрушились хрупко, без образования шейки. Очевидно, что включение непрореагировавшей СВС-шихты значительных размеров на образце с «грязным» изломом послужило концентратором напряжения при разрушении во время испытания. В то же время присутствие в оптимальном образце небольших включений не оказало столь сильного влияния на процесс разрушения, поскольку они расположены на незначительной площади в изломе, и прочность оказалась значительно выше.



a – «грязный» излом; б – «чистый» излом

Таблица 6.2 – Механические свойства матричного сплава (Al-5%Cu) и образцов композиционного сплава (Al-5%Cu)-10%TiC с «грязным» и «чистым» изломами

Состав	Предел прочности, _{סв} , МПа		Относительное удлинение, б.%	Относи- тельное сужение,	Твердость по Бринеллю	
		08, 11114	0, 70	Ψ, %	НВ, МПа	
Al-5%Cu		135	18	31	488	
(Al-5%Cu)-10%TiC CBC-шихта: (Ti+C)+10%Na ₂ TiF ₆	«грязный» излом	138	6	5	543	
	«чистый» излом	195	8	12	615	

Далее были изучены механические характеристики образцов, полученных на основе промышленного сплава AM5. Для этого также были взяты образцы с различным количеством остатков непрореагировавшей CBC-шихты на изломе (рисунок 6.4). На фрактограммах видно, что на первом образце (рисунок 6.4, а) присутствует одно включение непрореагировавшей CBC-шихты достаточно заметных рамеров, и его можно отнести к браку, а второй образец содержит небольшие точечные включения, и его можно назвать оптимальным (рисунок 6.4, б).





Рисунок 6.4 – Изломы образцов сплава AM5-10%TiC, полученных на составе CBC-шихты (Ti+C) + 10%Na₂TiF₆: а – «грязный» излом; б – «чистый» излом

Полученные диаграммы растяжения образцов представлены на рисунке 6.5, а результаты испытаний – в таблице 6.3.

Характер процесса деформации также был идентичным; образцы разрушились хрупко. Следует отметить, что значения прочности в обоих случаях были достаточно велики, поэтому есть основания предполагать, что разрушение произошло в местах наличия включений – концентраторов напряжений и, вероятно, это единственные включения по всей рабочей части образцов. Из этого небольшие можно сделать вывод. что относительно включения непрореагировавшей СВС-шихты не оказывают существенного влияния на механические свойства конечного сплава.



б Рисунок 6.5 – Диаграммы растяжения образца АМ5-10% TiC, полученного на составе СВС-шихты (Ti+C)+10%Na₂TiF₆: а – бракованный; б - оптимальный

композиционного сплава AM5-10% TiC с «грязным» и «чистым» изломами									
	Предел	Относительное	Относи-	Трерлості по					
	предел	Omoenenbioe	тельное						
Состав	прочности,	удлинение,	01/5/2011110	Бринеллю НВ,					

Таблица	6.3	-	Механические	свойства	матричного	сплава	AM5	И	образцов	
композиі	композиционного сплава AM5-10%TiC с «грязным» и «чистым» изломами									

Состав		Предел прочности, о _в , МПа	Предел Относительное относи прочности, удлинение, тельное $\sigma_{\rm B}$, МПа δ , % Ψ , %			
AM5 (в литом сос без термообраб	тоянии, отки)	188	7	8	617	
AM5-10%TiC	«грязный » излом 221		6	7	826	
$(Ti+C+10\%Na_2TiF_6)$	«чистый» излом	224	5	7	620	

187

Целью дальнейших испытаний было поставлено сравнение механических характеристик образцов матричных материалов и композиционных сплавов только с «чистыми» изломами, полученных на разных составах СВС-шихты. Результаты, представляющие собой среднеарифметическое значение по трем испытаниям, представлены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Механические свойства матричных материалов и композиционных сплавов, армированных наноразмерным карбидом титана

Состав	Предел прочности, σ _в , МПа	Относительно е удлинение, δ, %	Относи- тельное сужение, Ѱ, %	Твердость по Бринеллю НВ, МПа
Al (A7)	81	19	34	250
Al-10% TiC CBC-шихта: (80%Ti+C+20%Na ₂ TiF ₆)	206	4	2	849
Al-5%Cu	135	18	31	488
(Al-5%Cu)-10%TiC CBC-шихта: (Ti+C+10%Na ₂ TiF ₆)	194	6	9	653
(Al-5%Cu)-10%TiC СВС-шихта: (Ti+C+10%K ₂ TiF ₆)*	196	8	11	639
AM5 (в литом состоянии, без термообработки)	188	7	8	617
AM5-10%TiC СВС-шихта: (Ti+C+10%Na ₂ TiF ₆)	223	6	7	826

* - СВС-шихта вводилась при температуре расплава 950°С (во всех остальных случаях - 900°С)

Анализ результатов показывает, что введение в расплав чистого алюминия марки A7 CBC-шихты (80%Ti+C+20%Na₂TiF₆) позволило увеличить твердость и прочность более чем в два раза, но при этом наблюдается значительное падение значений характеристик пластичности, что является негативным фактором.

Результаты, полученные на основе Al-5%Cu с применением натриевой и калиевой титансодержащих галоидных солей, показали примерно одинаковые значения; их твердость и прочность увеличились более чем на 40%. Следует отметить, что полученные значения выше, чем у промышленного сплава AM5 в литом состоянии. При этом показатели пластичности хотя и уменьшились, но не столь значительно, как у образцов на алюминиевой основе.

Прочностные свойства и твердость армированного карбидом титана сплава АМ5 улучшились примерно на 18% при сопоставимых с матричным материалом значениях показателей относительного удлинения и сужения.

Положительные результаты по механическим характеристикам, полученные на основе сплавов, содержащих до 5% Си, дали основание рассматривать композиционные сплавы, содержащие наноразмерную фазу карбида титана, в качестве альтернативы промышленному сплаву АМ5. Однако данный сплав применяется в деталях, где требуется высокая прочность при повышенных температурах (до 300 °C). Поэтому далее была сформулирована задача по исследованию теплостойкости полученных композиционных сплавов. Для этого предварительно экспериментальные образцы, а также исходные матричные материалы подвергались термообработке. Из двух вариантов термообработки, предлагаемых ГОСТ 1583-93, был выбран режим Т4 (двухступенчатый нагрев до 530±5°С и 545±5°С по 6 часов и закалка в воду при 20°С), поскольку он предусматривает наибольшее сохранение пластичности ($\delta = 8\%$), что особенно важно для литейных сплавов. Прочностные характеристики исследовали путем измерения твердости до и после закалки, а также после выдержки при различных температурах. Полученные результаты представлены В таблице 6.5 И проиллюстрированы на рисунке 6.7.

Таблица 6.5 – Твердость образцов после выдержки в течение 4 часов при разных температурах, МПа

Состав	До	После	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
	закалки	закалки						
Al-5%Cu	696	838	574	543	543	605	790	641
Al-5%Cu-10%TiC CBC-шихта: (Ti+C+10%Na ₂ TiF ₆)	664	837	708	572	629	715	760	696
Al-5%Cu-10%TiC CBC-шихта: (Ti+C+10%K ₂ TiF ₆)	639	790	666	585	641	737	742	747
АМ5 промышленный	617	878	875	653	660	735	787	611
АМ5-10%ТіС СВС-шихта: (Ti+C+10%Na ₂ TiF ₆)	826	1036	950	753	779	852	911	871

189



Рисунок 6.7 – Изменение твердости после выдержки в течение 4 часов при разных температурах, МПа

Анализ результатов показывает, что в случае с матричным материалом Al-5%Cu повышение твердости обеспечивается за счет твердорастворного упрочнения, поскольку введенное количество меди полностью растворяется в алюминиевой матрице с последующим выделением фазы CuAl₂, которая является устойчивой против процесса коагуляции и тем самым способствует повышению теплостойкости (красная линия на рисунке 6.6). Показатели твердости композиционных сплавов на матрице Al-5%Cu с добавлением натриевой соли (голубая линия) и калиевой соли (оранжевая линия) до и после закалки незначительно ниже или на уровне исходного материала, что можно связать с тем, что в структуре сплавов присутствуют агломераты из твердых, но хрупких частиц карбидной фазы. Однако после выдержки при повышенных температурах у исследуемых образцов композиционного сплава наблюдается значительно

190

меньшее разупрочнение, а после 400°С более стремительное повышение твердости. Данный факт объясняется тем, что, как известно, при температурах выше 0,6-0,7Т_{пп} сохраняется лишь упрочнение, вызванное наличием более твердых (хотя и хрупких) включений второй фазы (в данном случае карбида титана), если эта вторая фаза настолько тугоплавка, что в ней самой не развиваются диффузионные процессы, и если между ней и основным металлом не идут в заметной степени процессы растворения и осаждения [154]. Кроме того, керамические частицы формируют барьеры на пути растущих кристаллов алюминиевых сплавов, тормозя их рост в охлаждающемся расплаве. Оба факта в наблюдаемому совокупности И приводят К повышению твердости композиционных сплавов при температурах выше 400°С. Особо следует отметить, что при температурах выше 550°С твердость матричного сплава Al-5%Си резко снижается, тогда как твердость композиционного сплава с натриевой солью падает незначительно, а с калиевой солью и вовсе возрастает. Очевидно, это связано с тем, что согласно диаграмме состояния Al-Cu (рисунок 5.31), при температурах выше 548°С матричный алюминий начинает плавиться и в структуре сплава появляется жидкая фаза алюминия, однако наличие в структуре тугоплавких частиц карбида титана (T_{пл} ≈3260 °C) позволяет сохранить «каркас» сплава. В образцах с натриевой солью, где частицы образуют небольшие агломераты керамической фазы по границам зерен, и, соответственно, имеются относительно большие площади неармированного α-твердого раствора алюминия центре зерен, переход матрицы в жидкое состояние приводит В К незначительному снижению твердости. Тогда как в образцах с калиевой солью, где распределение карбидных частиц по телу зерна более равномерно, твердость даже увеличивается. Наличие тугоплавких частиц также объясняет и тот факт, что при температуре 450°C твердость композиционных алюминиевых сплавов на основе Al-5%Cu доходит до значений твердости промышленного сплава AM5.

В структуре указанного сплава AM5 (зеленая линия на рисунке 6.6), как было сказано в разделе 5, образуются фазы CuAl₂, Al₁₂Mn₂Cu и Al₃Ti, располагающиеся по границам зерен твердого раствора. Присутствие в твердом

растворе марганца и образование по границам зерен твердого раствора зерен интерметаллидных фаз повышает жаропрочность сплава, а титан измельчает зерно. Синтез в составе данного сплава дополнительной тугоплавкой наноразмерной фазы карбида титана приводит к существенному повышению значений твердости во всем диапазоне исследуемых температур (синяя линия на рисунке 6.6).

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что присутствие карбида титана во всех исследуемых вариантах улучшает теплостойкость композиционных сплавов по сравнению с материалом матрицы.

6.3 Выводы по разделу

Проведенные экспериментальные исследования по изучению литейных и механических свойств композиционных алюминиевых сплавов, армированных наноразмерными частицами карбида титана, показали:

1. Композиционный сплав Al-10%TiC демонстрирует снижение жидкотекучести на 2,5% по сравнению с матричным алюминием, а сплавы Al-5%Cu-10%TiC и AM5-10%TiC - максимальную жидкотекучесть, без образования трещин из-за армирования ультрадисперсными частицами карбида титана, создающие прочный каркас и модифицирующих свойств наноразмерных частиц титана выступающие в роли центров кристаллизации.

2. Присутствующие в составе сплавов включения непрореагировавшей СВС-шихты малых размеров не оказывают существенного влияния на механические свойства конечного продукта.

3. Синтез композиционного сплава Al-10%TiC на основе чистого алюминия марки A7 позволяет увеличить прочность и твердость более чем в два раза, но при этом наблюдается значительное падение значений характеристик пластичности.

4. Синтез композиционного сплава Al-5%Cu-10%TiC на основе алюминиймедь приводит к увеличению прочности и твердости более чем на 40%, при несущественном падении пластичности.

5. Синтез композиционного сплава AM5-10% TiC на основе алюминий - медь-марганец - титан позволяет увеличить прочность и твердость на 18%, без потери пластичности.

6. В композиционных сплавах составов Al-5%Cu-10%TiC и AM5-10%TiC присутствие карбида титана повышает теплостойкость композиционных сплавов по сравнению с материалом матрицы при температурах выше 350 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследована возможность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) наноразмерных частиц карбида титана в расплаве алюминия и его сплавов из исходной смеси порошков различного состава на основе системы (Ti + C).

2. Проведенные термодинамические расчеты систем (100-х)%Al(ж) – х%(Ti(т) – C(т) – Na₂TiF₆(т)), (100-х)%Al(ж) – х%(Ti(т) – C(т) – K₂TiF₆(т)), 90%AM5(ж) – 10%(Ti(т) – C(т)) с флюсом х%Na₃AlF₆(т), 90%AM5(ж) – 10%(Ti(т) – C(т)–х%Na₂TiF₆(т)), показали, что протекание CBC-реакции возможно во всех исследуемых системах, при этом фаза TiC формируется при адиабатических температурах 930-1000 K, что значительно ниже температур плавления чистых элементов (T_{пл} (Ti) = 1933 K и T_{пл} (C) = 3780 K соответственно). Такое формирование фазы TiC при низких температурах возможно только при длительном контакте, с повышением температуры увеличивается скорость реакции и фаза формируется за меньшее время.

3. Согласно термодинамическим расчетам для различной начальной температуры механизм образования карбида титана в расплаве выглядит следующим образом: при адиабатической температуре ниже 973 К (700°С) образуется интерметаллид Al₃Ti, при повышении температуры алюминид титана распадается, свободный алюминий уходит в расплав, а свободный титан связывается с углеродом, образуя карбид титана.

4. Построена феноменологическая модель взаимодействия галоидных солей Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 с оксидами компонентов шихты. Показана положительная роль образующихся газов в процессе термической диссоциации компонентов галоидных солей. Фторид титана, поднимаясь через расплав к его зеркалу, оказывает рафинирующее действие, очищая расплав от оксидов. Легколетучие оксиды покидают расплав алюминия, не загрязняя его.

5. Проведенные экспериментальные исследования ПО изучению протекания процесса СВС в расплаве алюминия и формирования структуры алюмоматричных композитов, армированных наноразмерными частицами карбида титана, показали, что использование хлоридосодержащего флюса МХЗ в количестве 0,1% от массы плавки, порошка титана марки ТПП-7 крупной фракции (100-240 мкм) и добавление порошка алюминия марки ПА-4 в количестве 5% в СВС-смесь позволяет на порядок уменьшить размер синтезируемых частиц карбидной фазы TiC: с 2-4 мкм до 170-350 нм и достичь ультрадисперсного уровня армирующей фазы в литом композите Al-10%TiC.

Применение галоидных солей Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 взамен металлического титана в CBC-шихте или сверх стехиометрии дает возможность синтезировать наноразмерные частицы (70-130 нм) карбидной фазы. Однако при этом образцы характеризуются «грязным» изломом, а наноразмерные частицы образуют агломераты по границам зерен.

6. Применение в качестве основы не чистого алюминия, а сплава Al-5%Cu системы совместно с солями Na₂TiF₆ K_2TiF_6 И сверх стехиометрического состава в количестве 10% дает возможность получить «чистый» излом и добиться более равномерного распределения карбидной фазы. При этом присутствие соли Na₂TiF₆ позволяет сохранить наноразмерный уровень частиц (40-150 нм), а введение соли $K_2 TiF_6$ приводит к укрупнению частиц фазы карбида титана (от 120 нм), равномерно распределенных по телу зерна.

Использование в качестве основы промышленного сплава AM5 для синтеза композита AM5-10%TiC позволяет полноценно синтезировать фазу карбида титана, которая равномерно распределена по всему объему сплава и представляет собой отдельные частицы нано- и ультрадисперсного уровня (80-200 нм).

7. Проведенные экспериментальные исследования по изучению литейных свойств композиционных алюминиевых сплавов, армированных наноразмерными частицами карбида титана, показали что литейные характеристики полученных композиционных сплавов Al-10%TiC, Al-5%Cu10% TiC и AM5-10% TiC на различных составах шихт имеют удовлетворительные показатели:

Композиционный сплав Al-10%TiC демонстрирует снижение жидкотекучести на 2,5% по сравнению с матричным алюминием, а сплавы Al-5%Cu-10%TiC и AM5-10%TiC - максимальную жидкотекучесть, без образования трещин из-за армирования ультрадисперсными частицами карбида титана, создающие прочный каркас и модифицирующих свойств наноразмерных частиц титана выступающие в роли центров кристаллизации.

8. Проведенные экспериментальные исследования по изучению механических свойств композиционных алюминиевых сплавов, армированных наноразмерными частицами карбида титана, показали, что присутствующие в составе сплавов включения непрореагировавшей СВС-шихты малых размеров не механические свойства существенного оказывают влияния на конечного продукта.

Синтез композиционного сплава Al-10%TiC на основе чистого алюминия марки A7 позволяет увеличить прочность и твердость более чем в два раза, но при этом наблюдается значительное падение значений характеристик пластичности. Применение в качестве матрицы сплава на основе алюминий-медь привело к увеличению прочности и твердости композиционного сплава Al-5%Cu -10%TiC более чем на 40%, при несущественном падении пластичности. Полученный композиционный сплав AM5-10%TiC на основе алюминий - медь-марганец- титан позволяет увеличить прочность и твердость на 18%, без потери пластичности.

В композиционных сплавах составов Al-5%Cu-10%TiC и AM5-10%TiC присутствие карбида титана способствует повышению их теплостойкости при температурах эксплуатации выше 350°C.

9. Армирование алюмоматричных композиционных сплавов наноразмерным карбидом титана, синтезируемым методом СВС в расплаве алюминия и его сплавов, позволяет получать высокопрочные и теплостойкие образцы нанокомпозитов, а также улучшает жидкотекучесть и формозаполняемость, что важно при производстве готовых деталей из них.

Технология изготовления не требует сложного дорогостоящего оборудования, а использует обычное оборудование, применяемое в литейном производстве. Затраты в случаи модернизации производства под применяемую технологию на основе процесса СВС будут минимальны, что выгодно отличает от других технологий получения АМКС.

10. Таким образом, впервые реализован процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наноразмерного карбида титана в расплаве алюминия и его сплавах и этот процесс применен для получения литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных наночастицами карбида титана.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Портной К.И. Структура и свойства композиционных материалов [Текст] К.И. Портной, С.Е. Салибеков, И.Л. Светлов, В.М. Чубаров. — М.: Машиностроение, 1979. – 255 с., ил.
- 2. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. А,А. Батаев, В.А. Батаев.- Новосибирск:: НГТУ, 2002.- 384 с.
- Амосов, А.П. Научно-технические основы применения процессов СВС для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами. А.П. Амосов, В.И. Никитин, К.В. Никитин, С.А. Рязанов, А.А. Ермошкин [Текст]/ Наукоемкие технологии в машиностроении. – 2013, №8 (26). – С. 3-9.
- Бобович, Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы [Текст] Б.Б. Бобович. М.: МГИУ, 2009. 384 с.
- Белов, А.Ф. Строение и свойства авиационных материалов / А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктова, А.С. Висков и др. – М.: Металлургия, 1989. – 368 с.
- COMPOSITE MATERIALS HANDBOOK VOLUME 4. METAL MATRIX COMPOSITES/ DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK. USA. 17 JUNE 2002.
- Минаев, А.А. Инновационный анализ развития литых металлокомпозитов [Текст]/ А.А. Минаев, О.Т. Алимова, М.С. Гришанова // Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров: Сб. научн. тр. 77 Междунар. конф. Москва: МГТУ – МАМИ, 2010.
- Вашуков, Ю. А. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композитных материалов [Электронный ресурс] Мультимедийный образовательный модуль / Ю.А. Вашуков Минобрнауки Росиии, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (Нац. исслед. ун-т). – Электрон. текстовые и граф. Дан. (3766 Кбайт, печатный аналог 185 с.). – Самара, 2012. – 1 эл. опт. диск (CD-R)

- 9. BBC Research (USA); <u>http://www.bccresearch.com</u>
- 10.Global Industry Analysts, Inc. (USA); http://www.strategyr.com
- 11.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, pp. 471-480.
- 12.Панфилов, Ал.А. Алюмоматричные композиционные материалы: структура, свойства и применение [Текст] / Ал.А. Панфилов, А.В. Панфилов, В.А. Кечин [и др.] // Известия Международной Академии наук высшей школы. №4(46), 2008. С. 155-162. ISSN 1815-0624.
- 13.DURALCAN[™]Aluminum Metal Matrix Composites for Shape Casting/ Alcan Engineered Cast Products, Usine Dubuc. 2011.
- 14.Darrell R. Herling, Joseph A. Carpenter, Philip S. Sklad. Low-cost cast aluminum metal matrix composites/ Automotive Lightweighting Materials. FY 2004. Progress Report. – pp.62-67.
- 15.Панфилов А.В. Современное состояние и перспективы развития литых дискретно-армированных алюмоматричных композиционных материалов // Литейщик России. 2008. №7. С. 23-28.
- 16.Surappa M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities/ Sadhana. – Vol.28, Parts1&2, February/April 2003. – pp. 319–334;
- 17.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. pp.72-78;
- 18.Froyen L., Verlinden B. Aluminium Matrix Composites Materials/ European Aluminium Association: TALAT Lecture 1402. – 1994. – 28 p.
- 19.Семенов, Б.И. Освоение композитов путь к новому уровню качества материалов и отливок [Текст] / Б.И. Семенов // Литейное производство. – 2000. – №8. – С. 6-9.

- 20.Найдек, В.Л. Новые нетрадиционные материалы основа современной наукоемкой техники [Текст] / В.Л. Найдек, С.С. Затуловский, А.С. Затуловский // Металлургия машиностроения. – 2005. – №6. – С.18-28.
- 21.Косников, Г.А. Литейные наноструктурные композиционные алюмоматричные сплавы [Текст] / Г.А. Косников, В.А. Баранов, С.Ю. Петрович, А.В. Калмыков // Литейное производство.-2012.-№ 2.- С. 4-9.
- 22.Никитин, К.В. Литые Аl-композиты, армированные и модифицированные нано-размерными неметаллическими частицами [Текст] / Никитин К.В., Никитин В.И., Амосов А.П.//Металлургия машиностроения. 2013. № 4. С. 035-040.
- 23.Анисимов, А.В. Разработка металлокомпозитов на основе алюминия, упрочненных наночастицами тугоплавких соединений [Текст] / О.В. Анисимов, В.И. Костиков, Е.В. Лобачева [и др.]// Известия ВУЗов (ПМ и ФП).-№3, 2011. – С. 33-39.
- 24.Хрусталев, А.П. Структура и физико-механические свойства литых композитов на основе алюминия, упрочненных наночастицами детонационных алмазов [Текст] / А.П. Хрусталев, С.А. Ворожцов, С.Н. Кульков //Мат всерос. конф. молод. ученых «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, ч.4, С. 219-222, 21-24 ноября 2013 г.
- 25.Михеев, Р.С. Дискретно армированные композиционные материалы системы Al-TiC (обзор) [Текст] / Р.С. Михеев, Т.А. Чернышова // Заготовительные производства в машиностроении. №11, 2008. С. 44-53.
- 26.Tong, X.C. Al-TiC Composites In Situ-Processed by Ingot Metallurgy and Rapid Solidification Technology [Text]/ X.C. Tong, Fang H.S.//Metallurgical and Materials Transactions. – 1998. – Vol.29A. – P.875-902.
- 27.Kennedy, A.R. Reaction in Al-TiC metal matrix composites [Text]/ A.R. Kennedy, D.P. Weston, M.I. Jones // Materials Science and Engineering.- 2001.-Vol.316A.- P.32-38.

- 28.Padney, A.B. Effect of isothermal heat treatment on the creep behavior of an Al-TiC_p composite [Text]/ A.B. Padney, R.S. Mishra, Y.R. Mahajan // Materials Science and Engineering.-1996.- Vol.206A.- P.270-278.
- 29.Albiter, A. Microstructure and heat-treatment response of Al-2024/TiC composites [Text]/A. Albiter, C.A. Leon, R.A.L. Drew, E. Bedolla//Materials Science and Engineering. 2000. Vol.289A. P.109-115.
- 30.Jiang, W.H. Synthesis of TiC/Al composites in liquid aluminum [Text]/ W.H. Jiang, G.H. Song, X.L. Han, C.L. He, H.C. Ru // Materials Letters.-1997.-Vol.32-P.63-65.
- 31.Yang, Bin. Effect of Ti/C additions on the formation of Al₃Ti of in situ TiC/Al composites [Text] /Bin Yang, Guoxiang Chen, Jishan Zhang//Materials & Design.-2001.- Vol.22.- P.645-650.
- 32.Гзовский, К.Ю. Микролегирование алюминиевых сплавов Al-Ti-Cлигатурой [Текст]/К.Ю. Гзовский, О.М. Бялик, Л.В. Голуб, А.А. Кулинич // Литейное производство.-2001.- №4.- С. 15-20.
- 33.Крушенко, Г.Г. Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов [Текст]/ Г.Г. Крушенко // Металлургия машиностроения.- 2011.- №1.- С.20-24.
- 34. Махов, С.В. Научное и технологическое обоснование разработки и применения модифицирующих лигатур [Текст]/ С.В. Махов // Металлургия машиностроения.- 2012.- №1.- С.10-15.
- 35.Чернышова Т.А., Болотова Л.К., Калашников И.Е., Кобелева Л.И., Быков П.А. Влияние тугоплавких наночастиц на модификацию структуры металломатричных композитов // Металлы. 2007. №3. С. 79-84.
- 36.Луц А.Р. Алюминиевые композиционные сплвавы сплавы будущего: Учебное пособие / А.Р.Луц, И.А. Галочкина. – Самара: Самар. гос. техн. унт, 2013 – 82 с.
- 37.Попов, В.А. Теоретическая оценка возможности получения металломатричных композитов с малым размером упрочняющих частиц

[Текст]/ В.А. Попов, А.В. Мармулев, М.Ю. Кондратенков //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – №1, 2005.- С. 52 -56.

- 38.Sie Chin Tjong, Novel Nanoparticle-Reinforced Metal Matrix Composites with Enhanced Mechanical Properties/ Advanced Engineering Material, Vol.9, 8 (2007), pp.639-652.
- 39.Ren Z., Chen S. Mechanical properties of nanometric particulates reinforced aluminum composites// http://www.materials.unsw.edu.au/NanoWeb.
- 40.Yang Y., Li X. Ultrasonic Cavitation Based Nanomanufacturing of Bulk Aluminum Matrix Nanocomposites//Journal of Manufacturing Science and Engineering. Vol.129. 2007. – pp.497-501.
- 41.Yang Y., Li X., Weiss D. Theoretical and Experimental Study on Ultrasonic Cavitation Based Solidification Processing of Bulk Aluminum Matrix Nanocomposite// American Foundry Society Copyright. 2007.
- 42. Angeliu T.M. Method for making materials having artificially dispersed nanosized phases and articles made therewith// United States Patent US 6,939,388 B2, Sept.6, 2005.
- 43. Yang Y., Lan J., Li X. Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy// Material Science and Engineering. A380. 2004. – pp. 378-383.
- 44.Riccardo, Casatti. Metall Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles A Review [Text]/ Riccardo Casatti, Maurizio Vedani /Metals, 2014. – 4. – p.p. 65-83.
- 45.Патент РФ 2012146420. Способ получения поликристаллического композиционного материала [Текст]/ М.А. Андрианов, О.В. Игнатенко, В.В. Мельчуков, В.В. Ткаченко // Зарег. 28.02.2011, опубл. 10.05.2014 г Патентообладатель: ЗАО «Микробор нанотех».
- 46.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.

- 47.Kim, C.W. Combustion Synthesis and Densification of the TiC-Al₂O₃-Al Composites [Text]/ 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.
- 48.Ko, S.H. In-situ production and microstructures of iron aluminid/TiC composites [Text]/ S.H. Ko, S.Hanada // Intermetallics.-1999.- №7.- p. 947-955.
- 49.Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering. Edited by Karl U. Kainer. Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-31360-5.
- 50.Liquid pressure forming of aluminium matrix composites/ Cast Metal & Diecasting Times. September 2006.
- 51.Bernd Arthur Huchler. Pressure Infiltration Behaviour and Properties of Aluminium Alloy – Oxide Ceramic Preform Composites: A thesis submitted to the School of Metallurgy and Materials College of Engineering and Physical Sciences of The University of Birmingham for the degree of Doctor of Philosophy [Text]/ Bernd Arthur Huchler, 2009. – 248 p.
- 52.Patent CN 102260814 B. In situ nano TiC ceramic particle based composite material and preparation method thereof / 09.01.2013.
- 53.Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Перспективы применения алюмоматричных композиционных сплавов в машиностроении // Литейщик России. – 2012. – №9. – С.16 – 19.
- 54.Долматов, А.В. Карбидообразование при кавитационном воздействии на расплавы Al-Ti для получения композитов [Текст]/ 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.
- 55.Знаменский, Л. Подготовка лигатур в электроимпульсном поле [Текст]/ Л. Знаменский, О.Ивочкина // Технический альманах .- 2005.-№4.- С.83-85.
- 56.Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов [Текст]/ сб.науч.трудов.- М.: Наука.- 1973.- 258 с.

- 57.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.
- 58.Bonollo, F. Cilinder liners in aluminium matrix composite by centrifugal casting [Text]/ Bonollo F., Moret A., Gallo S., Mus C. // La metallurgia Italiana, 2004. №6. Р. 49-55.
- 59.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.
- 60.A. Lekatou. Aluminium reinforced by WC and TiC nanoparticles (ex-situ) and aluminid particles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behavior [Text]/
 A. Lekatou, A.E. Karantzalis, A. Evangelou, V. Gousia, G. Kaptay, Z. Gacsi, P.Baumali, A. Simon // Materials and Design, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.040.
- 61.Mazaheri, M. Comparison of microstructural and mechanica properties of Al– TiC,Al–B₄C and Al–TiC–B₄C [Text]/ M. Mazaheri, R Meratian, A .Emadi, R.Najarian // Materials Science and Engineering, 2013.- Vol.A 560.- P.278-287.
- 62.Курганова, Ю.А. Особенности получения литых композиционных ДУ частицами керамики материалов на основе алюминиевых сплавов [Текст] / Ю.А. Курганова, К.О. Байкалов // Материалы XIII Межд. симпозиума «Динамические и технологические проблемы в механики конструкций и сплошных сред», Ярополец, 2007.- С. 34-36.
- 63.Курганова, Ю.А. Металломатричные нанокомпозиты, упрочненные частичами керамики [Текст] / Ю.А. Курганова, Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева // Сборник тезисов международного семинара «Нанаструктурные материалы – 2007», Новосибирск, 2007.- С. 62.

- 64.Курганова, Ю.А. Повышение механических свойств дискретноармированных КМ с алюминиевой матрицей [Текст] / Ю.А. Курганова // Заготовительные производства в машиностроении, 2007.- № 5.- С. 46-48.
- 65.Курганова, Ю.А. Универсальные триботехнические материалы на основе алюминиевых сплавов [Текст] / Ю.А. Курганова // Технология металлов, 2007, №8.- С. 29-32.
- 66.Курганова, Ю.А. Литейные методы изготовления дисперсно упрочненных КМ на основе алюминиевых сплавов и особенности технологических операций при производстве изделий [Текст] / Ю.А. Курганова // Технология металлов, 2007.- №9.- С. 40 – 43.
- 67.Курганова, Ю.А. Перспективность разработки материалоемких литых изотропных композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов [Текст] / Ю.А. Курганова, С.В. Курганов // Материалы XIV Межд. симпозиума «Динамические и технологические проблемы в механики конструкций и сплошных сред», Ярополец, 2008.- С. 140-141.
- 68.Патент № 67902 РФ. Устройство для механического легирования материалов на основе цветных сплавов частицами керамики [Текст] / Курганова Ю.А., Байкалов К.О. – Опубл. 10.11.2007.
- 69.Михеев, Р.С. Влияние импульсного лазерного излучения на структуру и свойства алюмоматричных композиционных материалов, армированных частицами SiC [Текст] / Р.С. Михеев, Н.В. Коберник, Г.Г. Чернышов, Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева // Физика и химия обработки материалов, 2006. №6. С. 17-22.
- 70.Михеев, Р.С. Разработка композиционных материалов системы Al-Ti-TiC [Текст] / Р.С. Михеев, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, Т.А. Чернышова // Физика и химия обработки материалов, 2009. – №3. – С. 85-90.
- 71. Михеев, Р.С. Обработка поверхности алюминиевого сплава дуговым оплавлением в магнитном поле [Текст] / Р.С. Михеев, А.М. Рыбачук, Т.А.

Чернышова, Л.И. Кобелева, Г.Г. Чернышов, Н.В. Коберник // Заготовительные производства в машиностроении, 2009. – №5. – С. 13-16.

- 72.Михеев, Р.С. Обработка поверхности пластин силумина высококонцентрированным источником энергии [Текст] / Р.С. Михеев, Т.А. Чернышова // Металлы, 2009. – №6. – С. 53-59.
- 73.Патент №2361710 РФ. МПК В23К 35/28, С22С 21/00. Прутки из алюмоматричного композиционного материала для наплавки износостойких композиционных покрытий [Текст] / Р.С. Михеев, Н.В. Коберник, Г.Г. Чернышов, Т.А. Чернышова, А.В. Панфилов, А.А. Панфилов, А.А. Панфилов, А.В. Петрунин, – Заявлено 12.02.2008. – Опубл. 20.07.2009. – Бюл. №20.
- 74.Mikheev, R.S. Development of the Al-SiC composite filler material for deposition of wear resistant coatings [Text]/ R.S. Mikheev, T.A. Chernyshova // Rare metals, 2009. – Vol. 28. -Spec. Issue (october). – P. 879-882.
- 75.Крушенко, Г.Г. Модифицирование доэвтектического алюминиевокремниевого сплавов нанопорошком нитрида титана при литье сложнонагруженных деталей транспортных средств [Текст] /Г.Г. Крушенко // Технология машиностроения.- 2008.- № 11.- С.5-7.
- 76.Крушенко, Г.Г. Средства и технологии увеличения содержания нанопорошков в алюминиевых модифицирующих прутках [Текст] /Г.Г. Крушенко // Нанотехника.-2011.- № 3.- С.55-64.
- 77. Манолов, В. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства сплава AlSi7Mg [Текст] / В. Манолов, А. Черепанов, Р. Лазарева, С.Константинова // Литейное производство.- 2011.-№4.- С.17-20.
- 78.Амосов А.П. Литые СВС-композиты/ Литейное производство. 1999. №1.
 С. 36-37.
- 79.Xiangfa, Liu. The relationship between microstructure and refining performance of Al-Ti-C master alloys [Text]/ Liu Xiangfa, Wang Zhenqing, Zhang Zuogui, Bian Xiufang// Materials Science and Engineering.- 2002.- Vol.332A.- p.70-74.

- 80.Premkumar, M.K. Al-TiC particulate composite produced by a liquid state in situ process [Text]/ M.K. Premkumar, M.G. Chu // Materials Science and Engineering. -1995. Vol.202A. – p.172-178.
- 81.Sahoo, P. Microstructure-property relationships of in situ reacted TiC/Al-Cu metal matrix composites [Text]/ P. Sahoo, M.J.Koczak // Materials Science and Engineering. – 1991. – Vol.F131. – p. 69-76.
- 82.Гаврилин И.В. САМ-процесс метод композиционного литья/Литейное производство. 1996. №9. С. 28-29.
- 83.Кандалова Е.Г. Разработка технологии получения модифицирующих лигатур Al-Ti и Al-Ti-B на основе процесса CBC [Текст]/ Диссертация на соиск. уч. степени кандидата наук.- Самара.- 2000.- 190 с.
- 84.Lu, L. In situ synthesis of TiC composite for structural application [Text]/ L. Lu, Lai M.O., Yeo J.L. // Composite Structures, 1999.- Vol.47.- P.613-618.
- 85.Guoqing, Xiao. Microstructural evolution during the combustion synthesis of Al-TiC cermet with larger metallic particles [Text]/ Xiao Guoqing, Fan Quncheng, Gu Meizhuan, Jin Zhihao // Materials Science and Engineering, 2006.- Vol. 425. – P.318-325.
- 86.Song, M.S. Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by selfpropagating high-temperature synthesis from Ai-Ti-C elemental powders [Text]/ M.S. Song, B. Huang, M.X. Zhang, J.G. Li // Int. J. Refractory Met. Hard. Mater., 2009. – vol.27.- P.584-589.
- 87.Patent US 20140219861 A1. Method of produsing particulate-reinforced composites prodused thereby [Text] / Qingyou Han, Zhiwei Liu// 07.08.2014.
- 88.Ding, Hai-min. Influence of Si on stability of TiC in Al melts [Text]/ Hai-min Ding, Xiang-fa Liu // Trans. Nonterrrous Met. China, 2011.- № 21.- P. 1465-1472.
- 89.Tong, X.C. Fabrication of in situ TiC reinforced aluminum matrix composites [Text]/X.C. Tong, A.K. Ghosh // Journal of material science, 2001.- №36.- P. 4059-4069.

- 90.Ram Naresh Rai. Forming Behavior of Al-TiC In-situ Composites [Text]/ Ram Naresh Rai, A.K. Prasada Rao, G.L. Dutta, M. Chakraborty // Materials Science Forum.-2013.-Vol. 765.- P.418-422.
- 91.D.Sai Chaitanya Kishore. Investigation of cutting force, surface roughness and flank wear in turning of in situ Al6061-TiC metal matrix composite [Text]/ D.Sai Chaitanya Kishore, K. Prahlada Rao, A. Mahamani // Procedia Materials Science. - 2014. – Vol. 6. – P. 1040-1050.
- 92.Петрунин, А.В. Исследование структуры наноструктурированных алюмоматричных композиционных материалов [Текст] / А.В. Петрунин, А.В. Панфилов, А.А. Панфилов // Труды Междунар. научно-техн. конф. «Высокие технологии и перспективы интеграции образования, науки и производства».- Ташкент: МАН ВШ, 2006.- С. 346-348.
- 93.Петрунин, А.В. Исследование структуры и свойств литых алюмоматричных композиционных материалов с микро- и наноразмерными упрочняющими фазами [Текст] / А.В. Петрунин, А.В. Панфилов, А.А. Панфилов, Ал.А. Панфилов // Труды VIII съезда литейщиков России. Т.1, «Черные и цветные сплавы».- Ростов-на-Дону, 2007.- С.220-228.
- 94.Панфилов, Ал.А. Трибологические характеристики алюмоматричных композиционных материалов, полученных in-situ процессом [Текст] / Ал.А. Панфилов, А.В. Панфилов, В.А. Кечин // Литейщик России, 2007.- №10.- С.22-24.- ISSN 1684-1085.
- 95.Панфилов, Ал.А. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы, армиованные эндогенными и экзогенными керамическими и интерметаллидными фазами [Текст] / Ал.А. Панфилов, А.В. Панфилов, В.А. Кечин // Литейщик России, 2008.-№7.- С.60-64.- ISSN 1684-1085.
- 96.Калашников, И.Е. Изготовление высокоармированного алюмоматричного композиционного материала [Текст] / И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Л.И. Кобелева, И.В. Катин, Т.А. Чернышова // Физика и химия обработки материалов, 2009. – №6. – С. 48-54.

- 97.Калашников, И.Е. Структура литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных интерметаллидными фазами и наноразмерными тугоплавкими порошками [Текст] / И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Т.А. Чернышова // Цветные металлы, 2010. №9. С. 67-71.
- 98.Nikitin, V.I. SHS Usage for Aluminum Master Alloy Production with High Modification Property [Text]/ V.I Nikitin, A.I. Chmelevskich, A.P. Amosov, A.G. Merzhanov // Self-Propogating High-Temperture Synthesis. The 1st International Symposium. – Alma-Ata, 1991. – P.196.
- 99.Хмелевских, А.И. О возможности получения СВС-лигатуры Al-Zr [Текст] /А.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.
- Nikitin, V.I. Reserch and Production of SHS Master Alloy for Manufacture Aluminum Alloys [Text]/ V.I Nikitin, A.P. Amosov, A.G. Merzhanov, G.S. Lukjanov // Self-Propogating High-Temperture Synthesis. The 3rd International Symposium. – Wuhan, 1995. – P 54-55.
- 101. Макаренко, А.Г. Термодинамический анализ процесса СВС при получении композиционных алюминиевых сплавов [Текст] /А.Г. Макаренко, В.И. Никитин, Е.Г. Кандалова // Литейное производство, 1999. – №1. – С. 37-39.
- Kandalova, E.G. In situ synthesis of Al/TiC in aluminum melt [Text]/ E.G.
 Kandalova, Li Peijie, V.I. Nikitin //Materials Letters, 2003. P. 1434-1436.
- 103. A.P.Amosov. SHS Of Composition Alloys in Aluminum Melt [Text]/ A.P.Amosov, A.R.Luts, A.G.Makarenko, E.A. Yakubovich // IX Int. Symposium on Self-propogating High-temperature Synthesis (Dijon, France), 1-5 July 2007.
- 104. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов [Текст]/ А.Р. Луц, А.Г. Макаренко // Самара: СамГТУ, 2008. – 175 с.

- 105. Патент РФ № 2448178. Способ получения литейного композиционного сплава алюминий-карбид титана [Текст]/А.П. Амосов, А.Р. Луц, А.В. орлов, И.О.Герасимов // Опубл. 20.04.2012 г.
- 106. А.с. №255221 СССР. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская (СССР), 1967.
- 107. Мержанов, А.Г. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций: Открытия СССР [Текст]/ А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро // Бюл. изобр., 1984.- №32.- С.3.
- Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неогранических соединений [Текст]/ А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Доклады АН СССР, 1972. – т.204, №2.- С.336-339.
- 109. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов [Текст]/
 Черноголовка: ИСМАН, 1999. 512 с.
- 110. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез [Текст]/ А.Г. Мержанов // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983.- с.6-44.
- 111. Боровинская, И.П. Образование тугоплавких соединений при горении гетерогенных конденсированных систем [Текст]/ И.П. Боровинская // Горение и взрыв. М.: Наука, 1977. – с.138-148. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение [Текст]/ А.Г. Мержанов, А.С. Мукасьян // М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007.- 336 с.
- 112. Левашов, Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст]/ Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская // М.: Бином, 1999.-176 с.
- 113. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособ. [Текст] / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов: Под научной редакцией В.Н. Анциферова// М.: Машиностроение–1, 2007. – 567 с.

- 114. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика: сборник статей [Текст] / под ред. А.Е. Сычева // Черноголовка: Территория, 2001.- 432 с. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса: сборник статей [Текст] / Отв. ред. Мержанов А.Г // Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
- 115. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристальных зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов. Цветная металлургия. 2006. №5. С. 9-22.
- 116. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 416 с.
- 117. Рязанов С.А. Метастабильные состояния гетерогенных систем // Вестник СамГТУ, сер. техн. науки. 2006. №40. С. 120-128.
- 118. Chrysanthou, A. Self-propogating High-temperature Synthesis of TiC in molten aluminium [Text]/ A.Chrysanthou, Z. Zhang, O.P. Modi, P. Egizabal // IX Int. Symposium on Self-propogating High-temperature Synthesis (Dijon, France), 2007.- 1-5 July.
- Patent EP 2526214 A2. Particulate aluminium matrix nano-composites and a process for producing the same [Text]/ Vivek Srivastava, Anirban Gin// 28.11.2012.
- 120. Patent US 2013/0189151 A1. Particulate aluminium matrix nanocomposites and a process for producing the same [Text]/ Vivek Srivastava, Anirban Gin// 25.07.2013.
- 121. Панфилов, А.В. О получении и свойствах комплексно-армированных композиционных материалов с алюминиевой матрицей [Текст] / А.В. Панфилов, Е.С. Прусов // Литейное производство, 2008. №8. С. 2-6.
- 122. Прусов, Е.С. Технология получения и свойства комплексно армированных алюмоматричных композиционных материалов [Текст] / Е.С. Прусов // Перспективные материалы, 2008. – №5 (спец. выпуск). – С. 93-95.

- 123. Прусов, Е.С. Термодинамический анализ и модель взаимодействия компонентов при синтезе композиционных материалов на основе систем Al-TiO2-B-SiC и Al-TiO2-C-SiC [Текст] / Е.С. Прусов, А.В. Панфилов, А.А. Панфилов // Литейщик России, 2009. – №9. – С. 30-33.
- 124. Прусов, Е.С. Исследование свойств литых композиционных сплавов на основе алюминия, армированных эндогенными и экзогенными фазами [Текст] / Е.С. Прусов, А.А. Панфилов // Металлы, 2011. – №4. – С. 79-84.
- 125. Прусов Е.С. Современные методы получения литых композиционных сплавов / Е.С. Прусов, А.А. Панфилов, В.А. Кечин // Литейщик России, 2011 – №12. – С. 35-40.
- 126. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ [Текст] / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев // М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
- 127. Русаков, А.А. Рентгенография металлов [Текст] / А.А. Русаков // Атомиздат, 1977. 280 с.
- 128. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений [Текст] / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко // Томск: Томский унт, 1989.-с.212.-500 экз.
- 129. Алемасов, В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов [Текст]/ В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин, В.А. Худяков. – Т.1. Методы расчета// М.: ВИНИТИ, 1971.- 243 с.
- 130. Морачевский, А.Г. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (Экспериментальные данные и методы расчета) [Текст]/ А.Г. Морачевский, И.В. Сладков //Л.: Химия, 1987. –192 с.
- 131. Ширяев, А.В. Инструкция по программе THERMO□ [Текст]/ инструкция по применению/ А.В.Ширяев, Е.А. Петрова// М.: ИСМРАН, 1995. – 36 с.
- 132. Бирюков, А. С. Элементарные процессы при термическом разложении азида натрия [Текст] / А. С.Бирюков, Е. Д. Булатов, С. А. Гридин // Химическая физика, 1985. – Т. 4. – № 1. – С. 79-87.

- 133. Valker, R. F. Thermal Decomposition of Sodium Azide [Text] / R. F. Valker // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1968. v. 9. P. 985-1000.
- Fox, P. C. Slow Thermal Decomposition (Physics and Chemistry of the Inogranic Azides) [Text] / P. C.Fox, R. W. Hunchinson // Energetic Materials, 1977. - v.1. - P.251-284.
- 135. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Состояние и перспективы: Обзор составлен на основе отчетов из фондов ВНТИЦентра и публикаций за 1971-1986 гг. [Текст] / Мержанов А.Г., Каширенинов О.Е. – Инв.№ 02880004530. – М.: ВНТИЦ, 1987. – вып. 20. – 115 с.244. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение [Текст]: Монография / А. Г. Мержанов. Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 240 с.
- 136. Синтез боридов в режиме горения: Отчет «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений» [Текст] / ОИХФ АН СССР: Исп. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Новиков Н. А. // Черноголовка, 1974. – 88 с.
- 137. Термодинамический анализ возможности образования карбидов и нитридов титана, циркония и тантала методом СВС в режиме горения: Препринт [Текст] / Мамян С. С., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. // Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977. – 20 с. 439
- 138. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст]: Справочник в 2-х т.- под ред. В. П. Глушко // М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- 139. Термодинамические свойства неорганических веществ [Текст]: Справочник / Под ред. А. П. Зефирова // М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
- 140. Карапетьянц, М. Х. Основные термодинамические константы неорганических веществ [Текст]: Справочник / М. Х. Карапетьянц, М. А. Карапетьянц // М.: Химия, 1968. – 471с.
- 141. Химическая наука и образование в России [электронный ресурс]. –
 Режим доступа:

http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html

- 142. Determination of the enthalpy of fusion of K₂TiF₆ K. / Adamkovičová, L.
 Kosa, I. Nerád, I. Proks, J. Strečko // Thermochimica Acta/ 1995. 258. C.15-18
- 143. Кандалова Е.Г. In situ технологии получения композита Al-TiC [Текст]
 / Е.Г. Кандалова, В.И. Никитин, А.Г. Макаренко, Ли Пыцзе // Вестник СамГТУ, сер. «техн. науки», 2005.- №32.- С.95-101.
- 144. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния [Текст] / В.И. Напалков, Махов С.В. М.: МИСИС, 2002.–376с.
- 145. Амосов А.П. Термодинамическое исследование влияния флюсов при СВС литого композита Al-TiC [Текст] /А.П. Амосов, А.Р. Луц, Анд.А. Ермошкин, Ант.А. Ермошкин, И.Ю. Тимошкин // Взаимод. науки и литейно-металлург. произ-ва: Мат.5-го Всерос. науч.-техн. совещания [Электронное издание] Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. - 302 с.
- 146. Вольпе, Б.М. Особенности СВС в сложной системе на основе титана [Текст] / Б.М. Вольпе, В.В. Евстигнеев // Физика горения и взрыва.-1993.-№4.- с.37-41. ISSN0430-6228.
- 147. Kandalova, E.G. In situ synthesis of Al/TiC in aluminum melt [Text]/
 E.G. Kandalova, Li Peijie, V.I. Nikitin //Materials Letters, 2003. P. 1434-1436.
- 148. Amosov, A.P. Principles and methods for regulation of dispersed structure of SHS powders: from monocrystallites to nanoparticles [Text]/ A.P. Amosov, I.P. Borovinskaya, A.G. Merzhanov, A.E Sytchev // Int. J. of SHS, 2005. vol. 14, no.3.- P.165-186.
- 149. Y. Birol. In situ synthesis of Al-TiCp composites by reacting K2TiF6 and particulate graphite in molten aluminum [Text]/ Y. Birol // J. of Alloys and Compounds, 454 (2008) 110-117.
- 150. Амосов А.П. О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов [Текст] / А.П. Амосов, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.А. Ермошкин, И.Ю. Тимошкин // Известия вузов. Цветная металлургия. 2015.- № 1.- с. 68-74.

- 151. Напалков В.И. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов [Текст] /В.И. Напалков, С.В. Махов, Б.Л. Бобрышев, В.С. Моисеев // М: Теплотехник.- 2011.- 496 с. ISBN: 978-5-98457-097-8
- 152. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез модифицирующих лигатур и композиционных сплавов в расплаве алюминия с применением флюсов [Текст]: дисс. ...канд. техн. наук.-Самара.- 2006.- 176 с.
- 153. Белов, Н.А. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам [Текст] / Н.А. Белов, А.Н. Белов // Арматуростроение.- 2010.-№2.- с. 50-54.
- 154. Алюминиевые сплавы типа дуралюмин [Текст] : научное издание / Φ.
 И. Квасов, И. Н. Фридляндер. М. : Металлургия, 1984. 240 с..

Приложение 1. Таблицы расчета термодинамики

K	773,2	873,2	973,2	1073,2	1173,2	1273,2	1373,2	1473,2	1573,2	1673,2	1773,2
K	933,6	933,9	1156,0	1247,3	1346,1	1445,6	1544,1	1643,3	1733,5	1826,5	1924,7
(KJ)	93,0	117,5	218,1	239,4	262,5	285,9	309,0	334,9	357,9	380,0	403,0
(Γ)								0,0045	0,0070	0,0075	0,0076
(Γ)						0,000508	0,000793	0,0104	0,0202	0,0226	0,0229
(Γ)									0,000104		
(Γ)								0,000103			
(Γ)						0,000601	0,000554	0,0030	0,000568		
(Γ)								0,000103	0,000132		
(Ж)	0,6349	2,9216	7,0143	7,0143	7,0143	7,0140	7,0138	7,0059	6,9985	6,9967	6,9964
(K)	5,7128	3,4260									
(K)	0,0557	0,0557	0,0044	0,0044	0,0044	0,0044	0,0044	0,0044	0,0044	0,0044	0,0044
(K)	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0014	0,0014				
(K)	0,000513	0,000513	0,000513	0,000513	0,000513						
(K)			0,1539	0,1538	0,1538	0,1538	0,1538	0,1538	0,1538	0,1538	0,1538
(K)	0,1539	0,1539									
	К (KJ) (Г) (Г) (Г) (Г) (Г) (К) (K) (K) (K) (K) (K) (K)	K 773,2 K 933,6 (KJ) 93,0 (Γ) (Γ) (Γ) (Γ) (Γ) (Γ) (Γ) (Γ) (Γ) (Γ) (Γ) (Γ) (Κ) 0,6349 (K) 0,0557 (K) 0,0015 (K) 0,000513 (K) 0,1539	K773,2873,2K933,6933,9(KJ)93,0117,5(Γ)	K773,2873,2973,2K933,6933,91156,0(KJ)93,0117,5218,1(Γ)	K773,2873,2973,21073,2K933,6933,91156,01247,3(KJ)93,0117,5218,1239,4(Γ) </td <td>K773,2873,2973,21073,21173,2K933,6933,91156,01247,31346,1(KJ)93,0117,5218,1239,4262,5(Γ)<!--</td--><td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 (Γ) 0,000508 0,000508 (Γ) 0,000508 0,000508 (Γ) 0,000508 0,000508 (Γ) 0,000508 (Γ) 0,000508 (Γ) 0,000501 (Γ) 0,000501 (Γ) 0,000601 (Γ) 0,000601 (Κ) 0,6349 2,9216 7,0143</td><td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 (Γ) 0,000508 0,000793 (Γ) 0,000501 0,000793 (Γ) 0,000501 0,000554 (Γ) 0,00051 0,0015 0,0014 0,0044 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 (K)</td><td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000103 0,000103 0,000103 (Γ) 0,000103 0,000103 0,000103 0,000103 (Γ) 0,000513 0,00013 0,00013 <!--</td--><td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 1573,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 1733,5 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 357,9 (Г) 0,0045 0,0070 0,0045 0,0070 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,000103 (Г) 0,000103 0,000103 0,00013 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 7,0059 6,9985 (K) 0,00557 0,0044<!--</td--><td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 1573,2 1673,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 1733,5 1826,5 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 357,9 380,0 (Г) 0,0045 0,0070 0,0075 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 0,0226 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,00020 0,0226 (Г) 0,000601 0,000554 0,0030 0,000568 (Г) 0,0044 0,00013 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 7,0059 6,9985 6,9967 (K) 0,0557</td></td></td></td>	K773,2873,2973,21073,21173,2K933,6933,91156,01247,31346,1(KJ)93,0117,5218,1239,4262,5(Γ) </td <td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 (Γ) 0,000508 0,000508 (Γ) 0,000508 0,000508 (Γ) 0,000508 0,000508 (Γ) 0,000508 (Γ) 0,000508 (Γ) 0,000501 (Γ) 0,000501 (Γ) 0,000601 (Γ) 0,000601 (Κ) 0,6349 2,9216 7,0143</td> <td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 (Γ) 0,000508 0,000793 (Γ) 0,000501 0,000793 (Γ) 0,000501 0,000554 (Γ) 0,00051 0,0015 0,0014 0,0044 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 (K)</td> <td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000103 0,000103 0,000103 (Γ) 0,000103 0,000103 0,000103 0,000103 (Γ) 0,000513 0,00013 0,00013 <!--</td--><td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 1573,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 1733,5 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 357,9 (Г) 0,0045 0,0070 0,0045 0,0070 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,000103 (Г) 0,000103 0,000103 0,00013 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 7,0059 6,9985 (K) 0,00557 0,0044<!--</td--><td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 1573,2 1673,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 1733,5 1826,5 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 357,9 380,0 (Г) 0,0045 0,0070 0,0075 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 0,0226 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,00020 0,0226 (Г) 0,000601 0,000554 0,0030 0,000568 (Г) 0,0044 0,00013 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 7,0059 6,9985 6,9967 (K) 0,0557</td></td></td>	K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 (Γ) 0,000508 0,000508 (Γ) 0,000508 0,000508 (Γ) 0,000508 0,000508 (Γ) 0,000508 (Γ) 0,000508 (Γ) 0,000501 (Γ) 0,000501 (Γ) 0,000601 (Γ) 0,000601 (Κ) 0,6349 2,9216 7,0143	K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 (Γ) 0,000508 0,000793 (Γ) 0,000501 0,000793 (Γ) 0,000501 0,000554 (Γ) 0,00051 0,0015 0,0014 0,0044 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 (K)	K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000508 0,000793 0,0104 (Γ) 0,000103 0,000103 0,000103 (Γ) 0,000103 0,000103 0,000103 0,000103 (Γ) 0,000513 0,00013 0,00013 </td <td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 1573,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 1733,5 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 357,9 (Г) 0,0045 0,0070 0,0045 0,0070 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,000103 (Г) 0,000103 0,000103 0,00013 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 7,0059 6,9985 (K) 0,00557 0,0044<!--</td--><td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 1573,2 1673,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 1733,5 1826,5 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 357,9 380,0 (Г) 0,0045 0,0070 0,0075 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 0,0226 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,00020 0,0226 (Г) 0,000601 0,000554 0,0030 0,000568 (Г) 0,0044 0,00013 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 7,0059 6,9985 6,9967 (K) 0,0557</td></td>	K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 1573,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 1733,5 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 357,9 (Г) 0,0045 0,0070 0,0045 0,0070 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,000103 (Г) 0,000103 0,000103 0,00013 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 7,0059 6,9985 (K) 0,00557 0,0044 </td <td>K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 1573,2 1673,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 1733,5 1826,5 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 357,9 380,0 (Г) 0,0045 0,0070 0,0075 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 0,0226 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,00020 0,0226 (Г) 0,000601 0,000554 0,0030 0,000568 (Г) 0,0044 0,00013 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 7,0059 6,9985 6,9967 (K) 0,0557</td>	K 773,2 873,2 973,2 1073,2 1173,2 1273,2 1373,2 1473,2 1573,2 1673,2 K 933,6 933,9 1156,0 1247,3 1346,1 1445,6 1544,1 1643,3 1733,5 1826,5 (KJ) 93,0 117,5 218,1 239,4 262,5 285,9 309,0 334,9 357,9 380,0 (Г) 0,0045 0,0070 0,0075 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,0202 0,0226 (Г) 0,000508 0,000793 0,0104 0,00020 0,0226 (Г) 0,000601 0,000554 0,0030 0,000568 (Г) 0,0044 0,00013 (K) 0,6349 2,9216 7,0143 7,0143 7,0143 7,0140 7,0138 7,0059 6,9985 6,9967 (K) 0,0557

Таблица 3.1 – Термодинамический анализ системы $95\% Al + 5\% ((90\% Ti + 10\% Na_2 TiF_6) + C)$
Т _{н.р}	Κ	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Тад	Κ	933,9	933,9	1200,0	1285,5	1380,1	1481,5	1578,8	1677,0	1752,5	1842,5	1939,8
Н	(KJ)	94,4	117,3	218,0	238,1	260,2	284,5	307,4	337,6	357,8	379,3	402,1
Na	(Γ)							0,000125	0,0111	0,0144	0,0151	0,0152
AlF	(Γ)						0,0012	0,0019	0,0292	0,0423	0,0453	0,0457
AlF ₂	(Γ)								0,000177	0,000203	0,000153	0,000107
AlF ₃	(Γ)						0,000142		0,000224	0,000139		
NaAlF ₄	(Γ)						0,0012	0,0011	0,0039	0,000680	0,000188	0,000132
NaF	(Γ)								0,000247	0,000254		
Al	(Ж)	1,7175	3,8592	6,9917	6,9917	6,9917	6,9909	6,9904	6,9684	6,9585	6,9563	6,9559
Al	(K)	4,6646	2,5228									
Al ₄ C ₃	(K)	0,0557	0,0557	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0031	0,0031	0,0031	0,0031	0,0031	0,0028	0,0028				
AlF ₃	(K)	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010						
Al ₃ Ti	(K)	0,1407	0,1407									
TiC	(K)			0,1407	0,1407	0,1407	0,1407	0,1407	0,1407	0,1407	0,1407	0,1407

Таблица 3.2 – Термодинамический анализ системы $95\% Al + 5\% ((80\% Ti + 20\% Na_2 TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Тад	Κ	933,9	933,9	1236,2	1321,5	1420,4	1516,3	1613,6	1661,6	1776,4	1858,1	1955,2
Н	(KJ)	94,2	117,1	216,1	236,2	260,1	282,8	306,4	326,8	359,1	378,5	401,3
Na	(Γ)							0,0010	0,0152	0,0221	0,000135	0,000362
AlF	(Γ)					0,0013	0,0021	0,0046	0,0378	0,0657	0,0227	0,0228
AlF ₂	(Γ)								0,000235	0,000288	0,0682	0,0687
AlF ₃	(Γ)					0,000348	0,000157		0,000331	0,000159	0,000216	0,000153
NaAlF ₄	(Γ)					0,0018	0,0017	0,0022	0,0074	0,000520		
NaF	(Γ)								0,000345	0,000356	0,000266	0,000188
Al	(Ж)	2,6753	4,8124	6,9703	6,9703	6,9694	6,9689	6,9669	6,9399	6,9190	6,9171	6,9165
Al	(K)	3,7380	1,6009									
Al ₄ C ₃	(K)	0,0557	0,0557	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0043	0,0043	0,0040				
AlF ₃	(K)	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015							
Al ₃ Ti	(K)	0,1285	0,1285									
TiC	(K)			0,1285	0,1285	0,1285	0,1285	0,1285	0,1285	0,1285	0,1285	0,1285

Таблица 3.3 – Термодинамический анализ системы $95\% Al + 5\% ((70\% Ti + 30\% Na_2 TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Тад	Κ	933,8	978,8	1326,7	1418,1	1519,9	1618,2	1714,3	1785,6	1879,9	1978,1	2076,4
Н	(KJ)	94,8	115,6	209,9	231,5	255,2	278,7	309,2	326,9	349,0	371,7	394,6
Na	(Γ)						0,0011	0,0132	0,0148	0,0151	0,0152	0,0153
AlF	(Γ)				0,000868	0,0014	0,0038	0,0375	0,0442	0,0455	0,0458	0,0459
AlF ₂	(Γ)							0,000207	0,000186	0,000133		
AlF ₃	(Γ)				0,000236	0,000101		0,000196				
NaAlF ₄	(Γ)				0,0012	0,0011	0,0018	0,0018	0,000267			
NaF	(Γ)							0,000267	0,000230	0,000164	0,000116	
Al	(Γ)									0,000113	0,000299	0,000720
Al	(Ж)	5,2897	5,8808	6,6230	6,6224	6,6220	6,6201	6,5935	6,5885	6,5874	6,5870	6,5866
Al ₄ C ₃	(K)	0,1110	0,0655	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0031	0,0031	0,0031	0,0028	0,0028	0,0025					
AlF ₃	(K)	0,0010	0,0010	0,0010								
Al ₃ Ti	(K)	0,3077	0,1713									
TiC	(K)		0,1364	0,3077	0,3077	0,3077	0,3077	0,3077	0,3077	0,3077	0,3077	0,3077

Таблица 3.4 – Термодинамический анализ системы $90\% Al + 10\% ((90\% Ti + 10\% Na_2 TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	Κ	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	Κ	978,7	1010,0	1410,5	1492,3	1591,0	1653,9	1744,7	1818,2	1911,8	2008,6	2104,5
Н	(KJ)	92,6	114,2	209,8	229,0	252,4	279,1	307,4	325,7	347,5	370,0	392,6
Na	(Γ)					0,000398	0,0193	0,0284	0,0300	0,0304	0,0305	0,0305
AlF	(Γ)			0,0017	0,0025	0,0042	0,0466	0,0833	0,0900	0,0913	0,0917	0,0919
AlF ₂	(Γ)						0,000290	0,000412	0,000333	0,000237	0,000171	0,000126
AlF ₃	(Γ)			0,000497	0,000259	0,000107	0,000431	0,000301	0,000129			
NaAlF ₄	(Γ)			0,0024	0,0023	0,0023	0,0108	0,0017	0,000211			
NaF	(Γ)						0,000441	0,000517	0,000410	0,000292	0,000210	0,000156
Al	(Γ)								0,000116	0,000315	0,000793	0,0018
Al	(Ж)	5,7802	6,5790	6,5779	6,5773	6,5761	6,5414	6,5138	6,5087	6,5076	6,5068	6,5057
Al ₄ C ₃	(K)	0,0783	0,0169	0,0169	0,0169	0,0169	0,0169	0,0169	0,0169	0,0169	0,0169	0,0169
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0062	0,0062	0,0057	0,0057	0,0056						
AlF ₃	(K)	0,0021	0,0021									
Al ₃ Ti	(K)	0,1843										
TiC	(K)	0,0980	0,2824	0,2824	0,2824	0,2824	0,2824	0,2824	0,2824	0,2824	0,2824	0,2824

Таблица 3.5 – Термодинамический анализ системы 90% $Al + 10\%((80\%Ti + 20\%Na_2TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	Κ	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	Κ	1010,0	1096,4	1509,0	1570,6	1630,0	1686,7	1775,7	1848,9	1942,8	2037,9	2130,9
Н	(KJ)	92,4	114,8	213,3	228,0	257,0	278,5	306,2	324,0	345,9	368,2	390,3
Na	(Γ)				0,000280	0,0248	0,0352	0,0442	0,0453	0,0456	0,0458	0,0459
AlF	(Γ)			0,0041	0,0054	0,0533	0,0949	0,1314	0,1361	0,1373	0,1377	0,1379
AlF ₂	(Γ)					0,000334	0,000564	0,000576	0,000447	0,000319	0,000233	0,000175
AlF ₃	(Γ)			0,000335	0,000190	0,000569	0,000666	0,000321	0,000134			
NaAlF ₄	(Γ)			0,0035	0,0033	0,0206	0,0099	0,0011	0,000135	0,000393	0,000288	0,000217
NaF	(Γ)					0,000569	0,000767	0,000714	0,000550			
Al	(Γ)							0,000106	0,000245	0,000641	0,0015	0,0034
Al	(Ж)	6,5337	6,5337	6,5309	6,5299	6,4897	6,4584	6,4310	6,4274	6,4262	6,4250	6,4229
Al ₄ C ₃	(K)	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0092	0,0092	0,0085	0,0085							
AlF ₃	(K)	0,0031	0,0031									
TiC	(K)	0,2561	0,2561	0,2561	0,2561	0,2561	0,2561	0,2561	0,2561	0,2561	0,2561	0,2561

Таблица 3.6 – Термодинамический анализ системы $90\% Al + 10\% ((70\% Ti + 30\% Na_2 TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	K	1010,0	1116,5	1479,7	1589,1	1667,3	1759,9	1841,5	1937,2	2036,2	2130,4	2221,0
Н	(KJ)	88,2	113,6	197,7	223,1	251,1	277,1	296,4	318,5	341,3	363,3	384,7
Na	(Γ)				0,000276	0,0158	0,0218	0,0226	0,0228	0,0229	0,0229	0,0230
AlF	(Γ)			0,0018	0,0031	0,0400	0,0644	0,0679	0,0686	0,0688	0,0689	0,0690
AlF ₂	(Γ)					0,000246	0,000300	0,000230	0,000163	0,000117		
AlF ₃	(Γ)			0,000217		0,000335	0,000192					
NaAlF ₄	(Γ)			0,0018	0,0017	0,0068	0,000830	0,000283	0,000200	0,000144	0,000108	
NaF	(Γ)					0,000356	0,000374					
Al	(Γ)							0,000113	0,000304	0,000762	0,0017	0,0035
Al	(Ж)	6,2293	6,2293	6,2281	6,2272	6,1973	6,1790	6,1763	6,1756	6,1750	6,1740	6,1722
Al ₄ C ₃	(K)	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0046	0,0046									
AlF ₃	(K)	0,0015	0,0015	0,0043	0,0042							
TiC	(K)	0,4615	0,4615	0,4615	0,4615	0,4615	0,4615	0,4615	0,4615	0,4615	0,4615	0,4615

Таблица 3.7 – Термодинамический анализ системы $85\% Al + 15\% ((90\% Ti + 10\% Na_2 TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	Κ	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	Κ	1156,0	1240,5	1622,0	1636,4	1718,3	1806,5	1890,3	1984,8	2078,8	2169,7	2250,3
Н	(KJ)	91,4	111,0	205,5	220,6	250,8	274,8	294,4	316,3	338,2	359,9	379,6
Na	(Γ)			0,0069	0,0258	0,0401	0,0449	0,0455	0,0457	0,0458	0,0459	0,0459
Na ₂	(Γ)					0,000107						
AlF	(Γ)			0,0183	0,0574	0,1146	0,1344	0,1368	0,1375	0,1378	0,1380	0,1381
AlF ₂	(Γ)			0,000122	0,000360	0,000623	0,000521	0,000385	0,000277	0,000205	0,000156	0,000124
AlF ₃	(Γ)			0,000229	0,000593	0,000572	0,000223					
NaAlF ₄	(Γ)			0,0082	0,0195	0,0050	0,000442					
NaF	(Γ)			0,000168	0,000593	0,000801	0,000642	0,000473	0,000341	0,000253	0,000193	0,000154
Al	(Γ)						0,000152	0,000379	0,000956	0,0022	0,0046	0,0086
Al	(Ж)	6,1627	6,1627	6,1481	6,1156	6,0726	6,0577	6,0557	6,0547	6,0532	6,0506	6,0466
Al ₄ C ₃	(K)	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256	0,0256
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0092	0,0092	0,0062								
AlF ₃	(K)	0,0031	0,0031									
TiC	(K)	0,4231	0,4231	0,4231	0,4231	0,4231	0,4231	0,4231	0,4231	0,4231	0,4231	0,4231

Таблица 3.8 – Термодинамический анализ системы 85% $Al + 15\%((80\%Ti + 20\%Na_2TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	Κ	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Тад	Κ	1285,2	1376,5	1642,9	1677,8	1763,7	1849,5	1938,3	2030,6	2120,3	2198,0	2303,6
Н	(KJ)	90,4	111,9	202,2	218,3	250,1	271,6	292,3	313,8	335,2	354,2	381,8
Na	(Γ)			0,0404	0,0503	0,0656	0,0680	0,0684	0,0686	0,0688	0,0689	0,0690
Na ₂	(Γ)			0,000138	0,000153	0,000151	0,000123					
AlF	(Γ)			0,0928	0,1323	0,1942	0,2042	0,2059	0,2065	0,2068	0,2070	0,2072
AlF ₂	(Γ)			0,000582	0,000800	0,000893	0,000669	0,000487	0,000358	0,000271	0,000216	0,000160
AlF ₃	(Γ)			0,000922	0,0010	0,000553	0,000199					
NaAlF ₄	(Γ)			0,0275	0,0174	0,0022	0,000199	0,000599	0,000441	0,000335	0,000267	0,000198
NaF	(Γ)			0,000929	0,0011	0,0011	0,000823					
Al	(Γ)					0,000136	0,000370	0,000921	0,0022	0,0047	0,0087	0,0191
Al	(Ж)	6,0960	6,0960	6,0204	5,9906	5,9442	5,9366	5,9348	5,9331	5,9304	5,9262	5,9155
Al ₄ C ₃	(K)	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385	0,0384
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0138	0,0138									
AlF ₃	(K)	0,0046	0,0046									
TiC	(K)	0,3846	0,3846	0,3846	0,3846	0,3846	0,3846	0,3846	0,3846	0,3846	0,3846	0,3846

Таблица 3.9 – Термодинамический анализ системы 85% $Al + 15\%((70\%Ti + 30\%Na_2TiF_6) + C)$

T _{H.p}	Κ	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	Κ	933,3	933,9	1156,0	1240,8	1341,8	1439,4	1538,1	1635,9	1734,0	1828,9	1923,3
Н	(KJ)	94,5	117,5	219,9	239,7	263,3	286,1	309,6	332,9	357,1	380,9	403,2
К	(Γ)						0,000276	0,0019	0,0024	0,0041	0,0060	0,0064
AlF	(Γ)						0,000268	0,0011	0,0033	0,0102	0,0180	0,0195
KAlF ₄	(Γ)			0,0033	0,0033	0,0033	0,0035	0,0047	0,0041	0,0023	0,000371	
KF	(Γ)								0,00014	0,000252	0,000286	0,00021
Al	(K)	5,7195	3,5848									
Al	(Ж)	0,6304	2,7651	7,0143	7,0143	7,0143	7,0141	7,0130	7,0113	7,0061	7,0003	6,9991
Al ₄ C ₃	(K)	0,0557	0,0557	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046
K ₃ AlF ₆	(Ж)					0,0011	0,000965					
K ₃ AlF ₆	(K)	0,0022	0,0022	0,0011	0,0011							
AlF ₃	(K)	0,0022	0,0022									
Al ₃ Ti	(K)	0,1533	0,1533									
TiC	(K)			0,1533	0,1533	0,1533	0,1533	0,1533	0,1533	0,1533	0,1533	0,1533

Таблица 3.10 – Термодинамический анализ системы $95\%Al + 5\%((90\%Ti + 10\%K_2TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	K	933,4	934,0	1200,0	1274,7	1373,6	1469,3	1566,8	1662,4	1757,3	1845,4	1936,4
Н	(KJ)	94,4	117,3	221,6	239,2	262,3	284,9	308,7	332,3	357,8	380,8	402,4
К	(Γ)					0,000162	0,0010	0,0039	0,0054	0,0093	0,0123	0,0129
AlF	(Γ)					0,000274	0,000759	0,0030	0,0091	0,0254	0,0372	0,0392
AlF ₂	(Γ)									0,000107	0,000122	
KAlF ₄	(Γ)			0,0066	0,0066	0,0067	0,0073	0,0092	0,0076	0,0034	0,000483	
KF	(Γ)							0,000189	0,000329	0,000559	0,0006	0,000399
Al	(Γ)											0,000173
Al	(K)	4,9671	2,8372									
Al	(Ж)	1,4193	3,5492	6,9916	6,9916	6,9914	6,9908	6,9884	6,9838	6,9716	6,9627	6,9610
Al ₄ C ₃	(K)	0,0557	0,0557	0,0091	0,0091	0,0091	0,0091	0,0091	0,0091	0,0091	0,0091	0,0091
K ₃ AlF ₆	(Ж)				0,0022	0,0022	0,0016					
K ₃ AlF ₆	(K)	0,0044	0,0044	0,0022								
AlF ₃	(K)	0,0044	0,0044									
Al3Ti	(K)	0,1397	0,1397									
TiC	(K)			0,1397	0,1397	0,1397	0,1397	0,1397	0,1397	0,1397	0,1397	0,1397

Таблица 3.11 — Термодинамический анализ системы $95\% Al + 5\% ((80\% Ti + 20\% K_2 Ti F_6) + C)$

T _{H.p}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	Κ	933,1	933,2	1200,0	1307,8	1403,2	1499,0	1594,1	1688,3	1778,6	1859,6	1949,6
Η	(KJ)	94,2	117,1	212,9	238,5	260,9	284,2	307,7	332,3	358,8	380,2	401,6
К	(Γ)					0,000418	0,0035	0,0063	0,0093	0,0155	0,0187	0,0194
AlF	(Γ)				0,000210	0,000553	0,0018	0,0062	0,0186	0,0443	0,0567	0,0589
AlF ₂	(Γ)									0,000179	0,000177	0,000134
KAlF ₄	(Γ)			0,0100	0,0100	0,0101	0,0126	0,0133	0,0101	0,0035	0,000497	
KF	(Γ)						0,000140	0,000329	0,000580	0,000883	0,000789	0,000570
Al	(Γ)										0,000116	0,000295
Al	(K)	4,1924	2,0578									
Al	(Ж)	2,2276	4,3622	6,9703	6,9702	6,9698	6,9680	6,9641	6,9548	6,9355	6,9261	6,9243
Al ₄ C ₃	(K)	0,0557	0,0557	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133
K ₃ AlF ₆	(Ж)			0,0033	0,0033	0,0031	0,0013					
K ₃ AlF ₆	(K)	0,0067	0,0067									
AlF ₃	(K)	0,0067	0,0067									
Al3Ti	(K)	0,127	0,127									
TiC	(K)			0,127	0,127	0,127	0,127	0,127	0,127	0,127	0,127	0,127

Таблица 3.12 — Термодинамический анализ системы $95\% Al + 5\% ((70\% Ti + 30\% K_2 Ti F_6) + C)$

Т _{н.р}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	Κ	935,0	978,5	1312,7	1405,8	1508,3	1604,2	1700,5	1792,8	1879,5	1974,0	2072,1
Н	(KJ)	98,4	115,6	210,3	231,9	256,4	279,2	303,5	328,5	349,8	371,9	394,7
К	(Γ)				0,000293	0,0033	0,0043	0,0066	0,0110	0,0126	0,0130	0,0131
AlF	(Γ)			0,000147	0,000379	0,0015	0,0046	0,0142	0,0320	0,0384	0,0394	0,0396
AlF ₂	(Γ)								0,000124	0,000112		
KAlF ₄	(Γ)			0,0066	0,0068	0,0093	0,0088	0,0063	0,0018	0,000195		
KF	(Γ)					0,000129	0,000232	0,000417	0,000596	0,000492	0,000348	0,000245
Al	(Γ)										0,000248	0,000600
Al	(Ж)	5,2941	5,7041	6,6229	6,6226	6,6209	6,6185	6,6113	6,5980	6,5930	6,5921	6,5916
Al ₄ C ₃	(K)	0,1110	0,0795	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088
K ₃ AlF ₆	(Ж)			0,0022	0,0021	0,000213						
K ₃ AlF ₆	(K)	0,0044	0,0044									
AlF ₃	(K)	0,0044	0,0044									
Al ₃ Ti	(K)	0,3067	0,2121									
TiC	(K)		0,0946	0,3067	0,3067	0,3067	0,3067	0,3067	0,3067	0,3067	0,3067	0,3067

Таблица 3.13 – Термодинамический анализ системы $90\% Al + 10\% ((90\% Ti + 10\% K_2 TiF_6) + C)$

T _{H.p}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Тад	Κ	963,7	979,0	1410,0	1471,3	1567,1	1658,5	1748,4	1826,2	1906,5	2000,0	2096,1
Н	(KJ)	88,3	113,6	216,1	230,8	255,0	278,5	305,5	328,6	348,3	370,2	392,7
К	(Γ)			0,000632	0,0022	0,0079	0,0106	0,0177	0,0239	0,0255	0,0260	0,0262
AlF	(Γ)			0,000791	0,0016	0,0060	0,0174	0,0469	0,0717	0,0778	0,0789	0,0793
AlF ₂	(Γ)							0,0002	0,000252	0,000205	0,000151	0,000112
AlF ₃	(Γ)							0,000123				
KAlF ₄	(Γ)			0,0136	0,0148	0,0184	0,0154	0,0078	0,0016	0,000189		
KF	(Γ)					0,000379	0,000641	0,0011	0,0012	0,000892	0,000632	0,000452
Al	(Γ)								0,000103	0,000255	0,000633	0,0015
Al	(Ж)	5,3642	6,5790	6,5783	6,5772	6,5724	6,5638	6,5417	6,5230	6,5183	6,5170	6,5159
Al ₄ C ₃	(K)	0,1110	0,0176	0,0176	0,0176	0,0176	0,0176	0,0176	0,0176	0,0176	0,0176	0,0176
K ₃ AlF ₆	(Ж)			0,0041	0,0032							
K ₃ AlF ₆	(K)	0,0089	0,0089									
AlF ₃	(K)	0,0089	0,0089									
Al ₃ Ti	(K)	0,2803										
TiC	(K)		0,2803	0,2803	0,2803	0,2803	0,2803	0,2803	0,2803	0,2803	0,2803	0,2803

Таблица 3.14 — Термодинамический анализ системы $90\% Al + 10\% ((80\% Ti + 20\% K_2 TiF_6) + C)$

T _{H.p}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	K	979,2	1058,1	1438,1	1527,5	1618,4	1708,1	1785,4	1850,0	1932,2	2025,0	2118,8
Η	(KJ)	95,1	113,3	206,2	229,9	253,2	280,3	307,7	326,7	346,7	368,5	390,6
К	(Γ)			0,0016	0,0110	0,0135	0,0208	0,0320	0,0370	0,0386	0,0391	0,0393
AlF	(Γ)			0,0016	0,0057	0,0163	0,0465	0,0922	0,1122	0,1175	0,1186	0,1190
AlF ₂	(Γ)						0,000201	0,000366	0,000362	0,000283	0,000209	0,000157
AlF ₃	(Γ)						0,000154	0,000176	0,000106			
KAlF ₄	(Γ)			0,0208	0,0284	0,0256	0,0178	0,0062	0,0013	0,000144		
KF	(Γ)				0,000463	0,000756	0,0013	0,0018	0,0016	0,0012	0,000866	0,000629
Al	(Γ)								0,000207	0,000497	0,0012	0,0027
Al	(Ж)	6,5337	6,5337	6,5321	6,5262	6,5182	6,4956	6,4613	6,4462	6,4419	6,4403	6,4385
Al ₄ C ₃	(K)	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267
K ₃ AlF ₆	(Ж)			0,0058								
K ₃ AlF ₆	(K)	0,0133	0,0133									
AlF ₃	(K)	0,0133	0,0133									
TiC	(K)	0,253	0,253	0,253	0,253	0,253	0,253	0,253	0,253	0,253	0,253	0,253

Таблица 3.15 – Термодинамический анализ системы $90\% Al + 10\% ((70\% Ti + 30\% K_2 TiF_6) + C)$

T _{H.p}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Т _{ад}	K	1019,9	1082,8	1478,2	1586,4	1674,2	1764,4	1845,2	1932,0	2027,7	2124,2	2215,6
Н	(KJ)	95,3	109,6	202,4	228,8	251,0	276,7	298,4	318,9	341,0	363,4	384,9
К	(Γ)			0,0019	0,0062	0,0086	0,0145	0,0184	0,0193	0,0195	0,0197	0,0198
AlF	(Γ)			0,0013	0,0056	0,0157	0,0402	0,0557	0,0588	0,0593	0,0595	0,0596
AlF ₂	(Γ)						0,000167	0,000183	0,000142	0,000104		
KAlF ₄	(Γ)			0,0113	0,0135	0,0109	0,0046	0,000730				
KF	(Γ)				0,000316	0,000531	0,000857	0,000825	0,000609	0,000429	0,000309	0,000230
Al	(Γ)								0,000248	0,000610	0,0014	0,0029
Al	(Ж)	6,2293	6,2293	6,2278	6,2235	6,2159	6,1976	6,1859	6,1834	6,1826	6,1817	6,1801
Al ₄ C ₃	(K)	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133	0,0133
K ₃ AlF ₆	(Ж)			0,0022								
K ₃ AlF ₆	(K)	0,0067	0,0067									
AlF ₃	(K)	0,0067	0,0067									
TiC	(K)	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46

Таблица 3.16 – Термодинамический анализ системы $85\% Al + 15\% ((90\% Ti + 10\% K_2 TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	Κ	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
T _{ад}	Κ	1100,7	1200,0	1564,0	1653,9	1746,6	1814,0	1884,5	1972,4	2066,0	2158,3	2240,7
Н	(KJ)	85,9	112,2	200,4	224,4	254,9	277,6	296,0	316,7	338,5	360,3	380,2
К	(Γ)			0,0117	0,0156	0,0263	0,0349	0,0380	0,0388	0,0392	0,0394	0,0395
AlF	(Γ)		0,000140	0,0087	0,0248	0,0692	0,1041	0,1156	0,1182	0,1188	0,1192	0,1193
AlF_2	(Γ)					0,000295	0,000380	0,000330	0,000248	0,000184	0,000139	0,000110
AlF ₃	(Γ)					0,000184	0,000148					
KAlF ₄	(Γ)		0,0199	0,0277	0,0234	0,0120	0,0032	0,000511				
KF	(Γ)			0,000560	0,000936	0,0016	0,0018	0,0015	0,0010	0,000752	0,000553	0,000425
Al	(Γ)						0,000132	0,000304	0,000734	0,0017	0,0037	0,0069
Al	(Ж)	6,1627	6,1626	6,1530	6,1409	6,1076	6,0814	6,0725	6,0701	6,0686	6,0663	6,0629
Al ₄ C ₃	(K)	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267
K ₃ AlF ₆	(K)	0,0133	0,0067									
AlF ₃	(K)	0,0133										
TiC	(K)	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200

Таблица 3.17 – Термодинамический анализ системы $85\% Al + 15\% ((80\% Ti + 20\% K_2 TiF_6) + C)$

T _{H.p}	K	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16	1673,16	1773,16
Тад	Κ	1200,0	1299,6	1643,9	1726,7	1757,0	1838,1	1924,3	2011,6	2102,3	2189,4	2288,5
Н	(KJ)	86,3	110,4	199,9	230,0	242,8	272,0	293,8	314,3	335,7	356,8	381,9
К	(Γ)		0,000180	0,0223	0,0350	0,0419	0,0547	0,0578	0,0585	0,0589	0,0592	0,0594
AlF	(Γ)	0,000210	0,000577	0,0330	0,0854	0,1137	0,1653	0,1760	0,1778	0,1785	0,1788	0,1792
AlF ₂	(Γ)			0,000129	0,000369	0,000478	0,000557	0,000436	0,000327	0,000247	0,000191	0,000145
AlF ₃	(Γ)			0,000126	0,000258	0,000280	0,000179					
KAlF ₄	(Γ)	0,0299	0,0299	0,0362	0,0227	0,0155	0,0026	0,000267				
KF	(Γ)			0,0013	0,0022	0,0025	0,0025	0,0019	0,0014	0,000996	0,000750	0,000549
Al	(Γ)						0,000270	0,000688	0,0016	0,0035	0,0070	0,0148
Al	(Ж)	6,0959	6,0956	6,0664	6,0272	6,0060	5,9671	5,9586	5,9562	5,9538	5,9499	5,9418
Al ₄ C ₃	(K)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
K ₃ AlF ₆	(Ж)		0,01									
K ₃ AlF ₆	(K)	0,01										
TiC	(K)	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38

Таблица 3.18 – Термодинамический анализ системы $85\% Al + 15\% ((70\% Ti + 30\% K_2 TiF_6) + C)$

Т _{н.р}	Κ	573,16	673,16	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16
Т _{ад}	Κ	900,0	933,8	933,9	942,9	1236,1	1333,8	1440,5	1533,9	1641,5	1741,4	1841,4
Н	(KJ)	53,2	73,1	95,0	119,2	213,3	236,2	263,1	285,0	310,2	333,7	357,2
Al	(Ж)		1,1121	3,1503	5,2240	6,6670	6,6670	6,6670	6,6666	6,6646	6,6627	6,6623
Al	(K)	5,2240	4,1119	2,0737								
Al ₄ C ₃	(K)	0,1110	0,1110	0,1110	0,1110							
Al ₃ Ti	(K)	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330							
TiC	(K)					0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330
Cu	(K)	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417					
Cu	(Ж)							0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417

Таблица 3.19 – Термодинамический анализ системы 90%AM5 + 10%(Ti + C)

Т _{н.р}	K	573,16	673,16	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16
Тад	Κ	900,0	933,9	933,9	944,1	1235,7	1331,9	1438,2	1531,7	1638,9	1736,5	1834,8
Н	(KJ)	50,2	70,0	91,9	116,5	210,3	233,0	259,8	282,0	307,9	331,4	354,6
Na	(Γ)								0,00085	0,0020	0,0027	0,0028
AlF	(Γ)								0,00012	0,0026	0,0051	0,0056
NaAlF4	(Γ)									0,00075	0,00012	
Al	(Ж)		1,1049	3,1455	5,2240	6,6670	6,6670	6,6670	6,6666	6,6646	6,6627	6,6623
Al	(K)	5,2240	4,1191	2,0785								
Al4C3	(K)	0,1110	0,1110	0,1110	0,1110							
Na3AlF6	(K)	0,00095	0,00095	0,00095	0,00095	0,00095	0,00095	0,00095	0,00038			
Al3Ti	(K)	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330							
TiC	(K)					0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330
Cu	(K)	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417				
Cu	(Ж)								0,1417	0,1417	0,1417	0,1417

Таблица 3.20 — Термодинамический анализ системы $90\%AM5 + 10\%(Ti + C) + 0,1\%Na_3AlF_6$

Т _{н.р}	Κ	573,16	673,16	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16
Тад	Κ	900,0	933,3	933,3	944,3	1234,0	1325,0	1429,3	1523,1	1628,6	1718,0	1809,7
Н	(KJ)	38,2	57,7	79,7	104,6	198,3	220,3	246,7	269,9	298,3	321,9	344,3
Na	(Γ)								0,0042	0,0098	0,0130	0,0139
AlF	(Γ)								0,000512	0,0114	0,0239	0,0278
AlF ₂	(Γ)										0,000115	
NaAlF ₄	(Γ)								0,000287	0,0041	0,000982	
NaF	(Γ)									0,000189	0,000228	0,000175
Al	(Ж)		1,0864	3,1371	5,2240	6,6670	6,6670	6,6670	6,6652	6,6561	6,6467	6,6437
Al	(K)	5,2240	4,1376	2,0869								
Al ₄ C ₃	(K)	0,1110	0,1110	0,1110	0,1110							
Na ₃ AlF ₆	(K)	0,0048	0,0048	0,0048	0,0048	0,0048						
Na ₃ AlF ₆	(Ж)						0,0048	0,0048				
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)								0,0019			
Al ₃ Ti	(K)	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330							
TiC	(K)					0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330
Cu	(K)	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417				
Cu	(Ж)								0,1417	0,1417	0,1417	0,1417

Таблица 3.20 – Термодинамический анализ системы $90\%AM5 + 10\%(Ti + C) + 0.5\%Na_3AlF_6$

Т _{н.р}	K	573,16	673,16	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16
Тад	Κ	900,0	933,4	933,4	944,6	1233,0	1317,3	1418,7	1512,4	1622,0	1696,9	1781,8
Н	(KJ)	23,2	42,4	64,5	89,7	183,5	204,5	230,5	252,9	287,5	309,7	332,1
Na	(Γ)									0,0192	0,0247	0,0277
Na ₂	(Γ)									0,000110		
AlF	(Γ)									0,0212	0,0429	0,0546
AlF ₂	(Γ)									0,000111	0,000217	0,000208
AlF ₃	(Γ)									0,000164	0,000208	
NaAlF ₄	(Γ)									0,0087	0,0032	0,000345
NaF	(Γ)									0,000366	0,000459	0,000387
Al	(Ж)		1,0495	3,1124	5,2240	6,6670	6,6670	6,6670	6,6670	6,6464	6,6300	6,6212
Al	(K)	5,2240	4,1745	2,1116								
Al ₄ C ₃	(K)	0,1110	0,1110	0,1110	0,1110							
Na ₃ AlF ₆	(K)	0,0095	0,0095	0,0095	0,0095	0,0095						
Na ₃ AlF ₆	(Ж)						0,0095	0,0095	0,0095			
Al ₃ Ti	(K)	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330							
TiC	(K)					0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330
Cu	(K)	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417					
Cu	(Ж)							0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417

Таблица 3.21 – Термодинамический анализ системы $90\%AM5 + 10\%(Ti + C) + 1\%Na_3AlF_6$

Т _{н.р}	K	573,16	673,16	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16
Тад	K	933,4	933,4	955,4	986,5	1352,8	1444,7	1540,3	1637,4	1719,5	1802,0	1892,6
Н	(KJ)	52,6	73,3	91,0	124,1	211,8	236,1	258,9	289,6	313,8	335,6	357,3
Al	(Γ)											0,000160
Cu	(Γ)											0,000113
Na	(Γ)								0,0107	0,0166	0,0185	0,0188
AlF	(Γ)						0,0013	0,0019	0,0239	0,0475	0,0551	0,0563
AlF ₂	(Γ)								0,000150	0,000257	0,000217	0,000157
AlF ₃	(Γ)						0,000239	0,000103	0,000246	0,000234		
NaAlF ₄	(Γ)						0,0015	0,0014	0,0080	0,0020	0,000205	
NaF	(Γ)								0,000246	0,000330	0,000269	0,000193
Al	(Ж)	2,0736	4,0093	5,1827	6,6257	6,6257	6,6249	6,6244	6,6252	6,6074	6,6113	6,6103
Al	(K)	3,1091	1,1734									
Al ₄ C ₃	(K)	0,1110	0,1110	0,1110								
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0038	0,0038	0,0038	0,0038	0,0038	0,0035	0,0035				
AlF ₃	(K)	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013						
Al ₃ Ti	(K)	0,3425	0,3425	0,3425	0,0095	0,0095	0,0095	0,0095				
AlTi	(K)								0,0095	0,0095		
TiC	(K)				0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330
Cu	(K)	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417						
Cu	(Ж)						0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1416
Ti	(K)										0,0094	0,0095

Таблица 3.22 – Термодинамический анализ системы $90\% AM5 + 10\% ((Ti + C) + 10\% Na_2 TiF_6)$

Т _{н.р}	K	573,16	673,16	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16
Тад	K	934,4	979,1	1010,0	1088,4	1471,1	1547,1	1623,4	1681,9	1777,0	1848,0	1941,8
Н	(KJ)	54,3	73,6	97,9	118,6	213,9	232,5	260,4	285,7	316,7	334,3	356,9
Al	(Γ)										0,000202	0,000530
Cu	(Γ)										0,000140	0,000376
Na	(Γ)						0,000109	0,0127	0,0286	0,0369	0,0377	0,0380
AlF	(Γ)					0,0029	0,0040	0,0280	0,0761	0,1091	0,1131	0,1142
AlF ₂	(Γ)							0,000178	0,000457	0,000475	0,000372	0,000266
AlF ₃	(Γ)					0,000389	0,000196	0,000319	0,000559	0,000261	0,000112	
NaAlF ₄	(Γ)					0,0030	0,0028	0,0123	0,0090	0,000843	0,000114	
NaF	(Γ)							0,000295	0,000630	0,000590	0,000458	0,000327
Al	(Ж)	5,1407	5,6357	6,5837	6,5837	6,5817	6,5809	6,5991	6,5617	6,5562	6,5531	6,5520
Al ₄ C ₃	(K)	0,1110	0,0729									
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0077	0,0077	0,0077	0,0077	0,0071	0,0071	0,0026				
AlF ₃	(K)	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026							
Al ₃ Ti	(K)	0,3522	0,2380	0,0192	0,0192	0,0192	0,0192					
AlTi	(K)							0,0192	0,0192			
TiC	(K)		0,1142	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330
Cu	(K)	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417							
Cu	(Ж)					0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1416	0,1416	0,1413
Ti	(K)									0,0190	0,0191	0,0191

Таблица 3.23 – Термодинамический анализ системы $90\% AM5 + 10\% ((Ti + C) + 20\% Na_2 TiF_6)$

Т _{н.р}	K	573,16	673,16	773,16	873,16	973,16	1073,16	1173,16	1273,16	1373,16	1473,16	1573,16
Тад	Κ	982,3	1033,0	1118,1	1200,0	1595,1	1624,8	1655,0	1724,1	1821,3	1896,1	1988,0
Н	(KJ)	60,0	74,9	95,7	115,7	217,0	244,5	257,1	285,3	315,4	333,8	356,7
Al	(Γ)									0,000226	0,000503	0,0012
Cu	(Γ)									0,000156	0,000354	0,000885
Na	(Γ)					0,000887	0,0300	0,0365	0,0510	0,0564	0,0569	0,0571
AlF	(Γ)					0,0082	0,0625	0,0884	0,1467	0,1684	0,1707	0,1716
AlF ₂	(Γ)						0,000391	0,000551	0,000782	0,000615	0,000469	0,000341
AlF ₃	(Γ)					0,000196	0,000685	0,000811	0,000683	0,000231		
NaAlF ₄	(Γ)					0,0043	0,0267	0,0201	0,0054	0,000359		
NaF	(Γ)						0,000685	0,000833	0,000998	0,000759	0,000578	0,000420
Al	(Ж)	6,5420	6,5420	6,5420	6,5420	6,5362	6,5478	6,5283	6,4845	6,4972	6,4952	6,4938
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	(K)	0,0115	0,0115	0,0115	0,0115	0,0105						
AlF ₃	(K)	0,0038	0,0038	0,0038	0,0038							
Al ₃ Ti	(K)	0,0288	0,0289	0,0288	0,0288	0,0288						
AlTi	(K)						0,0288	0,0288	0,0288			
TiC	(K)	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330	0,3330
Cu	(K)	0,1417	0,1417	0,1417	0,1417							
Cu	(Ж)					0,1417	0,1417	0,1417	0,1417	0,1415	0,1413	0,1408
Ti	(K)									0,0286	0,0287	
Ti	(Ж)											0,0287

Таблица 3.24 — Термодинамический анализ системы $90\% AM5 + 10\% ((Ti + C) + 30\% Na_2 TiF_6)$

Приложение 2. Акт использования материалов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ Проректор по учебной работе ФГБОУ ВПО СамГТУ, д.т.н., профессор Д.А. Деморецкий » cereme 发 2015г.

использования материалов диссертационной работы ЕРМОШКИНА Антона Александровича в учебном процессе

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Ермошкина Антона Александровича «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных наночастицами карбида титана» использовались в учебном процессе кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Факультета машиностроения, металлургии и транспорта Самарского государственного технического университета.

Материалы диссертационной работы использовались при подготовке 22.03.01 бакалавров направлению 22.04.01 И магистров И ПО «Материаловедение И технологии материалов» дисциплинах B «Материаловедение и технология композиционных материалов», «Процессы получения наноматериалов», а также при выполнении курсовых и дипломных работ.

Декан Факультета машиностроения, металлургии и транспорта СамГТУ, д.т.н., доцент

К.В. Никитин

Зав. кафедрой «Металловедение, Порошковая металлургия, наноматериалы», д.ф.-м.н. профессор