

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи



ГУТЕМА Ендалкачеу Мосиса

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ, АРМИРОВАННЫХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫМИ
ЧАСТИЦАМИ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, доц.
Бажин Владимир Юрьевич

Санкт-Петербург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ.....	11
1.1. Перспективные технологии производства алюмо-матричных композиционных сплавов.....	11
1.2. Характерные особенности получения композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов с магнием	16
1.3. Проблемы упрочнения алюминиевой матрицы и выбор легирующего комплекса	21
1.4. Роль и использование флюсов в технологиях получения композиционных сплавов на основе алюминия.....	30
1.5. Технологические особенности и способы производства металлических матричных композитов.....	32
Выводы по главе 1.....	37
ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1. Обоснование выбора материалов алюмоматричного сплава.....	40
2.2. Измерение площади поверхности карбидокремниевых частиц	48
2.3. Определение технологических параметров	49
2.4. Пробоподготовка для металлографического и механического исследования .	54
Выводы по главе 2.....	57
ГЛАВА 3 СИНТЕЗ АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫМИ ЧАСТИЦАМИ.....	59

3.1. Получение магний-карбидокремниевой промежуточной лигатуры из отходов катодной футеровки электролизеров	59
3.2. Анализ плотности композитов	70
Выводы по главе 3.....	71
ГЛАВА 4 ОБОСНОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ СПЛАВОВ С КАРБИДОКРЕМНИЕВЫМИ ЧАСТИЦАМИ	73
4.1. Влияние структурных особенностей алюмоматричных сплавов на механические свойства литых заготовок.....	73
4.2. Рентгеноструктурный анализ алюмоматричного сплава.....	79
4.3. Исследование распределения частиц и их влияния на свойства алюминиевых композитов	81
4.4. Исследование механических свойств литых заготовок	82
Выводы по главе 4.....	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	94

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время активно развиваются технологии производства высокопрочных алюминиевых сплавов со встроенными композиционными соединениями и керамическими материалами, которые при армировании матрицы приобретают улучшенные механические характеристики при заданном уровне пластичности. "Существующие технологии модифицирования сплавов керамическими материалами и такими соединениями, как B_4C , AlC_3 , Al_2O_3 , не обеспечивают необходимые эксплуатационные характеристики для литейной продукции и заготовок". При получении композиционных лигатур и сплавов возникают определенные трудности, такие как высокий уровень ликвации встроенных (армирующих) частиц в алюминиевой матрице, неоднородность поверхности частиц композита, и их низкая смачиваемость расплавом при образовании оксидной пленки и другие факторы, которые резко ухудшают свойства сплавов и, как следствие, приводят к уменьшению выхода годной продукции при снижении качества самих отливок и деталей.

Значительный вклад в развитие теории и практики разработки технологий получения алюмо-матричных композиционных материалов и армированных лигатур на основе алюминия внесли известные российские специалисты Гаврилин И.В., Панфилов А.В., Кечин В.А., Панфилов А.А., Чернышева Т.А., Калашников И.Е., Косников Г.А., Крушенко Г.Г., Амосов А.П., Добаткин В.И, Напалков В.В., Казаков А.А., а также зарубежные ученые Кавалла Р., Гупта М., Уильямс Ж.А., Томас А.Т.

Особенностями технологии производства "композиционных сплавов на основе алюминия, разработанных специалистами различных университетов (НИТУ МИСИС (г. Москва) и ВГТУ (г. Владимир) является получение многокомпонентных армированных алюмо-матричных сплавов, с встроенными частицами

карбидокремния титана, нитридами" [25-45], оксидами различных металлов. Существуют запатентованные решения для композиционных сплавов, разработанные специалистами российских институтов ОАО «РУСАЛ ВАМИ», институт «ВИАМ», ОАО «ВИЛС», а также комплексные исследования зарубежных крупных компаний Alcoa, Century Aluminum, Kaiser Aluminum. Признанным мировым лидером по производству изделий из армированных алюминиевых сплавов является компания Alcan (США-Канада-Австралия).

В соответствии со Стратегией развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года (Распоряжение №2914-р Правительства РФ от 22.12.18) приоритетным является решение вопросов снижения экологической нагрузки и влияния техногенных отходов при применении новых типов материалов на стыке отраслей. К инновационным технологиям относятся методы и способы получения сплавов и лигатур с использованием отходов кремниевого, алюминиевого и магниевоего производства, которые неэффективно используются в различных отраслях. Одним из перспективных решений для армирования алюминиевых сплавов является использование карбидокремниевоего наполнителя в виде предварительно обработанных отходов футеровки электролизного производства, когда одновременно решаются вопросы, связанные со снижением экологической нагрузки.

При использовании частиц карбида кремния (SiC) появляется возможность за счет тетраэдрических атомов кремния и кремния рационально встроить их в алюминиевую матрицу при участии флюсовой композиции фторидов, входящих в состав отходов отработанной футеровки. В данном случае, чтобы частица стала центром кристаллизации и формировала вокруг себя равномерную мелкодисперсную структуру, она должна иметь оптимальную форму и размер. Кроме этого, при вводе карбидокремниевых частиц возникают трудности по их смачиваемости алюминиевым сплавом, при этом сохраняется высокий уровень ликвации и затрудняется их равномерное распределение в матрице. Также

недостатком подобных технологий является необходимое использование многокомпонентного дорогостоящего флюса и материалов для рационального ввода порошков в расплав. Решение широкого круга неизученных вопросов, связанных с использованием для армирования сплавов частиц карбида кремния, полученных из отходов боковой футеровки алюминиевых электролизеров, может способствовать повышению уровня механических свойств и качества литых изделий из алюминиевых сплавов.

Представляет научно практический интерес и является актуальной разработкой технология модифицирования алюминиевых сплавов лигатурами, содержащими карбидокремниевые частицы, полученные после переработки отходов боковой футеровки алюминиевых электролизеров, для обеспечения получения изделий с уникальными механическими свойствами.

Цель работы. Повышение эффективности технологии производства алюмоматричных сплавов с высоким уровнем механических свойств и пластичности, модифицированных лигатурами, содержащими частицы карбида кремния, из переработанных отходов боковой футеровки алюминиевых электролизеров.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решаются следующие **задачи исследования:**

– Выявление закономерностей для обеспечения рациональных условий ввода предварительно обработанных в магниевом расплаве карбидокремниевых частиц при сохранении максимального уровня смачиваемости для их равномерного распределения в алюминиевой матрице лигатуры и в сплаве Al-Mg-SiC.

– Изучение влияния композиции фтористых солей, находящихся в смеси с порошковыми отходами карбидокремниевой футеровки электролизеров, на режимы плавления и кристаллизации алюмо-матричного сплава.

– Определение параметров и условий формирования однородной мелкозернистой структуры при получении алюмо-матричного сплава в зависимости от химического состава и механических свойств материала.

– Исследование комплекса механических свойств (предел прочности, пластичность, твердость, ударная вязкость, изгиб) литых заготовок Al-Mg-SiC, полученных из сплавов, модифицированных лигатурами, содержащими карбидокремниевые частицы в зависимости от условий литья и содержания карбидокремниевых частиц в алюминиевом расплаве.

– Обоснование технологии и алгоритма производства, высококачественных алюмо-матричных алюминиевых лигатур армированных частицами SiC, предварительно покрытых магнием.

Объект исследования: Алюмо-матричные сплавы Al-Mg-SiC со встроенными карбидокремниевыми частицами, обладающими улучшенными механическими характеристиками при заданном уровне пластичности в соответствии с их структурными характеристиками.

Предмет исследования: Научное обоснование технологических особенностей и технических решений для получения алюмо-матричных сплавов с заданными механическими свойствами, предварительно модифицированных подготовленными магниевыми лигатурами с карбидокремниевыми частицами, полученными из отходов футеровки алюминиевых электролизеров.

Методология и методы исследования.

Для упорядочивания размерности карбидокремниевых частиц и фтористых солей после подготовки, измельчения и дробления отходов карбидокремниевой футеровки алюминиевых электролизеров проводили классификацию частиц при контроле размерности частиц в диапазоне измерений 100-1000 μm , при помощи Mastersizer 2000 ver 5.60.

Для определения химического состава частиц, лигатур и сплавов использовался рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный анализ, спектральный анализ (PANalytical® Epsilon3).

Анализ формы и площади поверхности частиц карбида кремния до и после их обработки в магниевом расплаве, проводили с помощью анализатора площади поверхности Quantachrome Nova 3200e, при использовании метода БЭТ.

Механические испытания полученных образцов алюмо-матричных сплавов (σ_B , σ_0 , ϵ , $\Psi_{\text{твердость}}$, относительное удлинение) при согласовании со структурными изменениями на макро и микроуровне были выполнены в лаборатории Эфиопского технического университета на разрывных машинах и динамическом микротвердомере DUH-211S (SHIMADZU, Япония).

Электронно-рентгеноскопическое и структурное исследование образцов алюмо-матричных сплавов для анализа распределения карбидокремниевых частиц в объеме алюминиевой матрицы выполнено при использовании сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 LMN с цифровой приставкой.

Теоретические исследования основаны на изучении физико-химических закономерностей взаимодействия частиц алюминия и композиционных материалов.

Экспериментальное исследование проведено на специальном лабораторном стенде в варьируемых технологических условиях. Технические измерения осуществлялись стандартными термометрами, манометрами, диафрагмами и камерами прессования. Математическое моделирование и обработка результатов опытов выполнено с применением современных программных пакетов ANSYS.15, Statistica.6, MatCad.12.

Научная новизна работы:

1. Получены закономерности распределения по крупности зерна для частиц фторидов и частиц SiC после их механической обработки и активации,

произведенных из дробленой карбидокремниевой футеровки алюминиевых электролизеров до и после сплавления с магнием.

2. Определен необходимый уровень смачиваемости (не менее 75%), и площадь покрытия частиц, а также состояние поверхности до и после обработки частиц SiC магниевым расплавом, и обоснованы условия для их последующего ввода в алюминиевую матрицу.

3. Выявлено влияние содержания магния и карбида кремния на структуру и механические свойства заготовок, а также выявлен уровень анизотропии лигатур, армированных фторированными частицами SiC, предварительно покрытых магнием.

4. Обоснованы рациональные технологические параметры (температура литья, скорость кристаллизации, скорость подачи порошковой смеси в расплав) в соответствии с алгоритмом производства сплава Al-Mg-SiC.

Основные защищаемые положения:

1. Максимальная смачиваемость и покрытие поверхности частиц карбидокремния магниевым расплавом на уровне 75-85% обеспечивается при их размере 400-600 мкм, при содержании фторида натрия – 1,5%, фторида кальция – 0,5%, фторида алюминия – 2,2%, при температуре процесса 620-650°C.

2. Равномерное распределение предварительно обработанных SiC частиц в алюминиевой матрице лигатуры достигается при их концентрации в расплаве 12-16 мас.%, что обеспечивает высокий уровень механических свойств как твердость, пористость и т.д.

Практическая значимость работы: Разработка и внедрение технологии производства высокопрочных алюминиевых сплавов с заданным уровнем свойств, модифицированных карбидокремниевыми частицами, выполненными из предварительно обработанных магниевым расплавом порошковой смеси карбидокремниевых частиц SiC и фтористых солей ($AlF_3 + CaF_2 + NaF + MgF_2$).

Апробация работы: Неделя науки-2016 в рамках VI-ой Международной научно-практической конференции (Санкт- Петербург, 2016); VII Всероссийская научно-практическая конференции с международным участием, посвященная 55-летию кафедры автоматизации производственных процессов, Иркутск, 19–20 апреля 2017 г; ⁵⁸ VI International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management (Международная конференция, Греция, 2018); 10-ый Российско-Германский Форум (Потсдам, Германия, 2018).

Публикации: Основные положения диссертационной работы опубликованы в печатных работах в количестве 8 публикаций, в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus опубликовано 3 статьи; в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России опубликовано 4 работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 102 источника. Работа изложена на 103 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц и 35 рисунок.

Личный вклад автора заключается в определении, и постановке цели и задач исследования, выборе и обосновании направления аналитических исследований научно-технической и патентной литературы, теоретической и методической проработке выбранного направления исследований, выполнении экспериментальных лабораторных исследований, обработке и анализе полученных результатов исследования, разработке технических решений для получения уникальных свойств алюминиевых композиционных сплавов, и подготовке материалов к публикации в ведущих российских и зарубежных изданиях.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ

1.1. Перспективные технологии производства алюмо-матричных композиционных сплавов

В настоящее время перспективы прогресса в цветной металлургии связываются с разработкой и широким применением композиционных материалов. Разрабатываются новые материалы с улучшенными свойствами и характеристиками, материалы с привлекательными свойствами для замены некоторых стальных изделий.

Придание прочностных свойств конструкционных материалов является главной задачей в различных отраслях промышленности. Известно, по словам авторов, что мере изменения мехсвойств металлических "материалов, таких как прочность и предел прочности, происходит снижение их пластичности, увеличивается склонность к разрушению. Необходимо отметить, как утверждают авторы в работах" [1-4], что особенно "в производстве алюминиевых сплавов всегда существует противоречие по различным механическим свойствам, когда при увеличении одного показателя, происходит резкое снижение другого, что является фактором ограничения для использования прочных отливок в качестве конструкционных материалов. Создание материалов, представляющих собой различные композиции из алюминиевой матрицы и распределенных в высокопрочных соединений второй фазы, более прочной, чем матрица, значительно повышает их эксплуатационные характеристики" [5-6].

Металломатричные композитные материалы на основе алюминия имеют широкое применение во многих областях техники, таких как автомобилестроение, машиностроение, и электротехническом секторе. Из сплавов, изготовленных на

основе алюминия, производят детали не только для автомобильных двигателей и прочих узлов, но и важные для авиастроения узлы и агрегаты.

Такое использование алюминиевых композиционных сплавов обусловлено тем, что изделия из них обладают улучшенными свойствами по сравнению с неармированными монолитными металлическими аналогами, имеют высокую степень обработки давлением при широком температурном интервале (до 0,7-0,8 от плавления матрицы) [6].

В последнее время разрабатываются наполненные частицы карбида кремния и другими композитами алюминиевые сплавы. Эти композиционные материалы делают различными способами [6,7]. Металлические композиты, в первую очередь, перспективны для применения в качестве барьерных покрытий для двигателей, криогенных элементов, работающих при высоком давлении в жидкостных двигателях, а также для трубопроводов в авиационной технике, статических и движущихся деталей электроники [7-8].

Также, проводится разработка технологий легких радиационных защитных материалов на основе алюминиевых сплавов и композитов с различными керамическими наполнителями, в зависимости от типа излучения. Такие конструкционные металлические изделия обладают высокими мехсвойствами, но при режиме повышенного излучения подвержены значительному термическому и химическому расширению, в том числе за счет структурных изменений. Изменения структуры на микро и макроуровне могут быть исключены путем использования металлов, мало подверженных расширению (такими как карбиды) и модифицированием различными наноструктурными наполнителями [9].

Как правило, композиционные изделия и узлы на основе "легких сплавов, в том числе алюминия, являются весьма перспективными материалами для пар трения судовых конструкций, вертолетов, нефтедобывающего оборудования, прокатных станов и станков" [10].

При высоком уровне объемной доли армирования частицами композиционные материалы с алюминиевой матрицей имеют наиболее высокую прочность при трении и контакте, благодаря которой, как сообщают авторы, из них могут быть созданы опорные детали грузовых устройств и механизмов гидроаппаратов [11].

Отмечается, что "за последние годы был создан ряд искусственных композитов на металлической и неметаллической основе, армированных неорганическими волокнами высокой прочности и жёсткости, нитевидными кристаллами, неорганическими частицами. Обычно, в качестве волокон используют нитевидные части различных кристаллов, т.е. тонкие субмикронные кварцевые волокна из SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , полученные методом направленной кристаллизации или при осаждении из паров на тонкую проволоку и др." [12-13].

Инновационные решения и разработка технологий получения композиционных сплавов на основе алюминия, открывают возможности для реализации новых конструкционных решений и технологических процессов. Алюминиевые матричные композиционные материалы (АМКМ) обладают большим преимуществом по сравнению с другими, и отличающихся от традиционных конструкционных материалов и изделий из стали. В последние годы проявляется повышенный интерес к пористым материалам на основе алюминия, обладающим уникальными свойствами. Применение таких композиционных материалов на основе алюминиевых композитов сосредоточены на трех конкретных областях: автомобильной промышленности, авиакосмической промышленности, и строительная отрасль [14]. Интерес к изделиям из АМКМ растет и в области механического оборудования, в основном для износостойких или высокоточных установок, а также в электрической и электронной отрасли в качестве токопроводов и шинпроводов.

Запатентованные технические и технологические решения в области алюмоматричных сплавов (АМС) разработаны специалистами таких институтов как ОАО

РУСАЛ ВАМИ, ВИАМ, ВИС, а также зарубежными компаниями Alcoa, Century aluminum, Kaiser aluminum и т.д. "Установленным мировым лидером по изготовлению сплавов на основе алюминия представляет подразделение предприятия Alcan Aluminum Corporation – DURALCAN (TM). Компания представила широкую номенклатуру АМС для фасонного литья различными методами: литьем в песчаные формы, оболочковые и кокили, жидкое выдавливание, литьем под давлением, и корковое ритье. Разработы строгий регламент по химическому составу и свойствам алюмоматричных комбинированных сплавов, армированным частицами SiC и предназначенным для литья под давлением внесены в стандарт NADCA. В качестве алюминиевой основы сплава, как правило, используются матрицу в виде Al-Si или Al-Si-Cu" [15, 16].

Известно, что "обычно по типу матрицы и ее основы композиты делятся на керамические (ККМ), полимерные (ПКМ), металлические (МКМ), углерод-углеродные (УУКМ) и гибридные (ГКМ), а по геометрическим размерам армирующего элемента на порошковые (дисперсно-армированные), волокнистые и слоистые" [17].

Повышенные технологические свойства при сочетании высоких температур, авторы утверждают, что эти и многие другие факторы предоставляют конструкционным материалам, полученных с использованием металлических сплавов, ряд важных технологических преимуществ, что предопределяет их повсестное использование [18-20].

Дисперсно-армированные композитные материалы по своим свойствам, по мнению авторов, резко отличаются от слоистых. Это, в первую очередь, анизотропность, универсальность и технологичность их изготовления, что приводит к тому, что дисперсно армированные металлические конструкционные материалы применяются в машиностроении, причем лидером в этом секторе являются композиционные материалы на основе алюминия. Уникальные механические

свойства, такие как стойкость при воздействии высоких температур, небольшой удельный вес, конструкционных материалов на основе алюминия становятся результатом прямого ввода в структуру сплавов алюминия, по словам авторов, для тугоплавких высокопрочных частиц карбидов кремния, титана и бора у которых температура плавления превышает 2000 °С оксида алюминия, борида титана [21,22].

Частицы имеют температуру плавления на несколько сотен градусов выше (более 2000 °С), чем температура ликвидуса алюминия, поэтому они становятся в матрице центрами кристаллизации вокруг, при вводе которых из-за большого температурного градиента и формируется мелкодисперсная структура. Если частица имеет высокую удельную поверхность, то становится решающим фактором изменения свойств за счет срастания межзеренного пространства [23].

Известно, что "дисперсно-армированные алюмо-матричные композиты могут изготавливаться как твердофазными методами порошковой металлургии, так и жидкофазными методами литья. Хорошо известные алюмоматричные композиты типа САП, в которых функцию упрочняющей фазы выполняют частицы оксида алюминия Al_2O_3 , которые могут быть произведены из фракционного глинозема, способом центробежного окисления алюминия до наноразмера, или путем твердофазного спекания гидроксида алюминия" [24].

Для изготовления качественных и энергоэффективных алюмо-матричных композиционных материалов при армировании частицами карбидов титана, кремния или бора [25]. В кристаллизующемся расплаве, как указано авторами работ [24-25], особенно в жидко-твердом состоянии (ЖТС), керамические наночастицы при небольшой миграции, и колебаний в ближнем порядке матрицы. Все эти эффекты приводят к повышению механических свойств изделий и заготовок, даже при очень незначительных объемах вводимых частиц.

Необходимо отметить из анализа литературных данных, что объемы промышленного применения АМКМ пока не нашли широкого распространения в

виду своих технико-экономических недостатков. В значительной степени это связано с несовершенством научно-технических способов и глубины проработки явлений и превращений для производства композитов, с устойчивыми структурными показателями, при низком уровне ликвации частиц в матрице.

"Известно, что литые АМКМ уже сейчас перспективны для широкого практического применения в различных областях машиностроения антифрикционных и других материалов, как указано авторами работ, которые позволяют снизить массу изделий, повысить эксплуатационные характеристики, создать принципиально новые конструкции" [26].

Таким образом, анализ показал, что не существует рациональных способов, которые бы позволили прогнозировать выбор состава композитного сплава, и "обеспечить устойчивую технологию получения, чтобы реализовать заданный уровень физико-механических и эксплуатационных характеристик, при низкой их себестоимости" [27].

1.2. Характерные особенности получения композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов с магнием

Известно, что алюминиевые сплавы, как правило, содержат в своем составе переходные металлы, например марганец, которые вводятся в виде лигатур для формирования мелкой зеренной структуры полуфабрикатов [28].

Эффективность таких добавок зависит от размера самих дисперсных частиц (менее 0,5-9,0 мкм), образующихся в результате пересыщенного твердого раствора особенно для переходных металлов. Стабильность перед обжигом структуры изделий, и при их последующей термической обработке определяется параметрами распределения (плотностью, формой и размерами) дисперсных частиц [29-30].

Характер распределения частиц d в а матрице, зависит от природы вводимого композита, его концентрации в сплаве, а также условий кристаллизации и др. В

нескольких работах показано, что дисперсные частицы особенно переходных металлов влияют на трещиностойкость и качество поверхности изделий алюминиевых сплавов [31, 32-34].

Производство материалов из легированных алюминиевых сплавов зависит от химического состава применяемых лигатур, и количества модификаторов. В случае использования композитов на основе алюминий-магниевого сплава системы Al-Mg, как правило, укрепляющей фазой, как указано авторами работ, они служат различные комбинации тугоплавких соединений (карбиды, бориды, нитриды, интерметаллиды и др.). Другие алюминиевые сплавы, применяемые в различных направлениях промышленности, подразделяются на литейные и деформируемые [1,4, 23].

Для исследования выбраны коррозионностойкие сплавы системы Al-Mg-Mn, которые имеют высокий уровень механических свойств: прочности, пластичности, ударной вязкости, изгиб, свариваемости. Повышение эксплуатационных свойств и технологичности литейных алюминиевых сплавов зависит, кроме совершенствования технологических процессов производства литых и деформированных деталей, от всех операций, включая плавку, рафинирование расплава, термическую обработку или обжиг [35].

"Известно, что заготовки из алюминиевых сплавов (с магнием и марганцем), легированных скандием, обладают более высокими прочностными характеристиками по сравнению с другими изделиями из аналогичных алюминиевых сплавов, но без добавки скандия в расплав алюминия" [36-37]. Это различие наблюдается для термически неупрочняемых сплавов на основе системы алюминий-магний-марганец (Таблица 1.1), которые и представляют интерес для данного исследования. Повышенное сродство алюминия и магния по нашему мнению может стать решающим фактором для внедрения частиц карбидокремния в матрицу.

Таблица 1.1 – Механические свойства деформированных полуфабрикатов из новых сплавов и традиционных алюмо-магниевого сплавов

Система	Сплав	Среднее содержание основных легирующих компонентов, % (масс.)	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al-Mg	AMr2	Al – 2,2 Mg – 0,4 Mn	190	90	23
Al-Mg-Sc	1523	Al – 2,1 Mg – 0,3 Sc – 0,15 Zr	270	200	16
Al-Mg	AMr4	Al – 4,2 Mg – 0,65 Mn – 0,06 Ti	270	140	23
Al-Mg-Sc	1535	Al – 4,2 Mg – 0,3 Sc – 0,1 Zr	360	280	20
Al-Mg	AMr5	Al – 5,3 Mg – 0,55 Mn – 0,06 Ti	300	170	20
Al-Mg-Sc	1545	Al – 5,2 Mg – 0,3 Sc – 0,1 Zr	380	290	16
Al-Mg	AMr6	Al – 6,3 Mg – 0,65 Mn – 0,06 Ti	340	180	20
Al-Mg-Sc	1570	Al – 5,8 Mg – 0,4 Mn – 0,25 Sc – 0,1 Zr	400	300	15

Повышения характеристик металлических изделий традиционным методом прямого сплавления компонентов уже не актуальны, поэтому в научной среде идет активный поиск новых технологических процессов и технических решений для получения конечных изделий с необходимыми свойствами, удовлетворяющим задачам промышленности. Одним из таких процессов, как утверждают авторы, является метод порошковой металлургии (ПМ), но с другой стороны имеются высокие производственные затраты, а также высокая себестоимость на продукцию, которые и стали причиной ограниченного использования подобных технологий в промышленности.

Также, известно из литературы [38-40], что композиты объединяют в себе улучшенные свойства исходных металлов матрицы или соединений. При этом, в качестве матрицы в большинстве случаев используются в основном алюминий-магниевого сплавы, а упрочняющей фазой выступают разные материалы (карбиды, бориды, оксиды, нитриды, и др.). Таким образом, использование композиционных сплавов наиболее рационально в тех случаях, когда требуется замена другими материалами, которые должны выполнить заданные сложные функциональные

особенности изделия [41].

Согласно работам, в зависимости от технологического регламента существуют два типа композиционных материалов синтезированные композиционно-матричные материалы, образующиеся при механическом смешении двух и более фаз, с последующим объединением при нагреве с экструзией или прокаткой экструзией. Отмечается, что "часто смешиваемые фазы не находятся в термодинамическом равновесии и поэтому возможны химические реакции в процессе литья и прокатки" [42, 43]. С другой стороны, синтезированные композиционно-матричные материалы более многообразны по соотношению компонентов, но поверхность фаз имеют постоянную пористость и оксиды, при пониженных механических характеристиках, в частности по удлинению.

При этом необходимо отметить, что любые композиты имеют ряд недостатков, и решение этих проблем является актуальным, так как производство композиционных изделий является многостадийным, а себестоимость изделий значительно выше, чем у неармированных материалов. Из анализа литературных данных выявлено, что главной технологической проблемой является термическая и химическая совместимость арматуры и алюминиевой матрицы, поскольку, алюминий плохо смачивает композиционные частицы, что приводит к отрицательным результатам в производстве изделий путем прямого сплавления исходных компонентов шихты.

Анализ проведенных ранее исследований показал, что институте еще в 80-ых годах ВАМИ был разработан способ СИНТАЛКО (прямой синтез алюминиевых композитов), согласно которому "могут быть получены материалы композиционного типа, по свойствам приближающиеся к материалам, полученным методами порошковой металлургии ПМ. При этом, относительно невысокие производственные затраты на их производство создают предпосылки об экономической целесообразности широкого использования материалов в машино-

строении, в том числе в производстве практически всех видов традиционной техники" [44, 45].

Композиционно-матричные материалы, получаемые с помощью метода СИНТАЛКО, различаются по нескольким группам:

- композиты на металлической основе, выявлено, что они представляют собой новый тип сплавов, в том числе алюминиевых, упрочняемых тугоплавкими частицами наноразмеров (КММНР).

- материалы композиционного типа нового поколения, представляющие алюминиевые и магниевые сплавы, упрочненные частицами интерметаллидов микронных размеров эндогенного происхождения.

При этом, существует возможность изготовления материалов из различных сплавов, 2-й и 3-й групп.

Синтез таких сплавов выполняется при инъекции в расплав с помощью плазменного оборудования твердых металлических компонентов заданного состава, соответствующую термодинамическим условиям температуру. В ходе взаимодействия веществ добавляемых твердых компонентов и матричного алюминиевого расплава при определенных температурных условиях образуются центры интерметаллидных фаз, по утверждениям авторов они образуют центры кристаллолизации, создавая каркас.

Таким образом, способ ВАМИ - СИНТАЛКО позволяет синтезировать и получать материалы на основе алюминия с содержанием до 20% интерметаллидов и частиц эндогенного происхождения.

В последнее время интенсивно исследуются и разрабатываются жидкофазные методы изготовления литых композиционных сплавов (ЛКМ), армированных дисперсными высокомодульными компонентами. Литых композиционных сплавов на основе алюминиевых сплавов с дисперсными частицами, волокнами графита обладают комплексом уникальных свойств (высоким удельным модулем упругости,

размерной метастабильностью, жаропрочностью, низкими коэффициентами термического расширения и трения, высокой износостойкостью, коррозионностойкостью и демпфирующей способностью).

Из анализа литературных источников определено, что наиболее распространенным способом получения литых композиционных сплавов является способ механического внедрения дисперсных компонентов в расплаве, который отличается высокой экономичностью и управляемостью технологическими режимами литья.

1.3. Проблемы упрочнения алюминиевой матрицы и выбор легирующего комплекса

Известно, что "композиционные сплавы на основе алюминия способны в определенных условиях без разрушения воспринимать нагрузки и другие внешние воздействия (высокие и низкие температуры, коррозионные среды, магнитные и электрические поля и др.). Такие сплавы применяются для изготовления деталей машин и механизмов, приборов и аппаратов, транспортных средств и других технических объектов. Способность к восприятию внешних нагрузок в определенных условиях эксплуатации определяется механическими характеристиками сплава, важнейшими из которых являются прочностные и пластические свойства" [46].

Также доказано, что "во многих случаях наиболее прочные сплавы являются сложными многокомпонентными системами, которые включают легирующие элементы это специально вводимые в сплав добавки (металлы и неметаллы), обеспечивающие требуемый комплекс свойств. Легирующие элементы, в свою очередь, можно разделить на основные, дополнительные и микролегирующие добавки" [47].

Основные легирующие элементы внедряют в состав алюминиевых композитных материалов в повышенных количествах (от 0,5 до 12,0%) и обеспечивают основной вклад в требуемые механические свойства. Также изучено, что дополнительные модифицирующие компоненты внедряют, в "алюминиевые сплавы в количествах от нескольких десятых долей до одного процента и укрепляют основные свойства материалам или передают ему новые (особые) свойства. Модифицирующие добавки специально вводимые элементы, в тех же количествах, предназначены для измельчения макро- или микроструктуры сплавов [48].

Примесные элементы, как правило, "неизбежно присутствуют в шихтовых материалах и переходят далее в сам композиционный сплав, и являются постоянными. Часть из них оказывают вредное воздействие на структуру и являются контролируемыми, поэтому количество их строго ограничивается. Но как утверждают исследователи "другая часть постоянных примесей не определяется, и входит в группу примесных элементов в виде случайных примесей, которые переходят в сплав в результате взаимодействия расплава с газами, флюсами, футеровкой печи" [48].

В проектировании и подборе новых инженерных материалов и изделий важнейшими параметрами и механическими свойствами являются прочность при сохранении высокого уровня пластичности. Эти свойства в металлических матричных композитах усиливаются различными механизмами и способами укрепления. Существующие механизмы отвечают за усиливающее воздействие при добавлении наночастиц композита в алюминиевую матрицу [49].

Так, критерий упрочнения Петча-Холла оценивает передачу нагрузки, при несоответствии температурных коэффициентов расширения при сдвиге частиц в матрице. "Препятствиями для перемещения дислокаций являются дефекты строения кристаллической решетки: границы зерен, неметаллические включения, избыточные

интерметаллидные фазы. Качественно влияние перечисленных факторов на величину предела текучести" [50-52] (σ_T) определяется уравнением Петча-Холла:

$$\sigma_T = \sigma_3 + Kd^{1/2}, \quad (1.1)$$

где σ_3 – напряжение, необходимое для создания "движения дислокаций через кристаллическую решётку;

K – коэффициент, отражающий прочность блокирования дислокаций границами зёрен;

d – размер зерна" [50-52].

Известно, что равновесным положением частиц в кристаллической решетке алюминиевой матрицы считается "такое положение, при котором равнодействующая приложенных к нему сил равна нулю, или когда атомы обладают минимальной потенциальной энергией в противодействии к сдвигу. Для того, чтобы вывести частицы из этого положения и переместить их в новые точки пространства матрицы, необходимо затратить работу против внутренних сил" [53], и в этом случае равнодействующая сила становится уже неравной нулю, при этом композитные частицы в матрице в целом приобретают дополнительную энергию. Такое неравновесное состояние, как отмечается в работе, характеризуется искажениями кристаллической структуры заготовки, и выражается в изменении расстояний между частицами (расстояние между центрами кристаллизации в каркасе). Это может сопровождаться искривлением линий и плоскостей самой структуры, что в итоге сказывается в таких показателях как изгиб или сдвиг, и будет доказано в работе на примере вводы карбидокремниевых частиц в алюминиевую матрицу.

Отмечается, "что для преодоления действия сил связи между атомами, т.е. для достижения ещё больших искажений кристаллической решетки потребуется увеличить влияние внешних сил, т.е. повысить нагрузку на расплав при литье" [54-56]. В этом случае, совмещенный процесс литья и прокатки для композиционных

сплавов может обеспечить прогнозируемые высокие значения механических свойств, как прочности, так и пластичности".

С точки зрения дислокационного характера распределения фаз упрочнения, то при взаимодействии дислокаций друг с другом при дефектах и искажениях формы кристаллической решетки резко возрастает уровень сопротивления деформации.

При оценке природы влияния легирующих элементов на упрочнение сплавов наиболее важным критерием является размерный фактор и характер поверхности частицы вводимой в расплав. Известно, что чем больше фазы частиц отличаются по размеру от зеренной структуры алюминиевого сплава, тем сильнее искажения они вызовут в кристаллической решетке матрицы. Поэтому, в ходе исследования важно было учесть, чтобы размер и форма частиц сохраняли свое единообразие в заданных пределах алюминиевой матрицы.

Кроме этого, существует проблема, когда количество искажений решетки увеличивается с увеличением количества, растворенного элемента или соединения (концентрационный фактор лимитирующего насыщения) в алюминиевой матрице, в нашем случае в твердом растворе. Отмечается, что "качественно вклад в упрочнение твердого раствора сплава размерного и концентрационного факторов описывается известным уравнением Мота и Набарро" [57]:

$$\sigma_m = \sigma_0 + G_0 \frac{|r_0 - r_i|}{r_0} C_i, \quad (1.2)$$

где σ_0 – предел текучести представленной основы сплава;

G_0 – модуль сдвига представленной основы сплава;

r_0, r_i – атомные радиусы основы и легирующего элемента;

C_i – атомная доля легирующего элемента.

Из ранее опубликованных работ следует отметить, что "за счет легирования или модифицирования твердого раствора достигается сравнительно небольшие искажения кристаллической решетки, поэтому прирост прочности невелик, и составляет не более 10-30% от прочности основы, при этом, пластичность остается

на достаточно высоком уровне. Такое сочетание свойств является целевым, что делает использование твердых растворов в качестве основы конструкционных материалов при создании сплавов, которые легко подвергаются пластическим деформациям" [57] во время прокатки и вытяжки, поэтому в исследовании на заключительных стадиях планируется провести совмещенный процесс литья и прокатки. Необходимо отметить, что "растворимость элементов в алюминии меняется в зависимости от температуры, поэтому состояние твердого раствора и количество искажений в нём, а, следовательно, и упрочнение можно после литья менять путем термической обработки. На основе растворного упрочнения создано большинство конструкционных алюминиевых сплавов" [57].

Известен, эффект упрочнения Орована (Orowan loops), когда усиление, возникает из-за препятствий, создаваемых близко расположенных твердых частиц к движению дислокации в алюминиевой матрице. Высокодисперсные фазы, значительно увеличивают прочность заготовки, а армирующие частицы скрепляют и соединяют мостиковой связью поперечные дислокации и способствуют дислокации вокруг частиц при внешней нагрузке [58].

Эффект Орована может быть выражен следующим выражением:

$$\Delta\sigma_{OR} = \frac{0.13Gb}{\lambda} \ln \frac{r}{b}, \quad (1.3)$$

где G - модуль сдвига;

b – направляющий вектор сдвига;

λ – коэффициент распределения частиц;

f – объемная доля частиц.

Проблема распределения частиц в объеме алюминиевой матрицы частиц была предметом многих исследований, и соответствует, как правило, многофакторным параметрам [62]. Простое выражение для линейного среднего расстояния (λ) может быть задано уравнением (1.4) [59]:

$$\lambda = \frac{4(1-f)r}{3f}, \quad (1.4)$$

где f - объемная доля сферических частиц заданного радиуса r .

Согласно критерию Петча-Холла, поток напряженности почти всегда сохраняется в металлической матрице после ввода композита, так как во время кристаллизации вокруг частиц композитов размер зерна сразу уменьшается, в первую очередь из-за температурного градиента. Экспериментальные данные, полученные ранее [63], почти всегда указывают на линейную связь между напряжением потока и с квадратичным значением диаметра зерна, как показано в уравнении (1.5) [60].

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{D}}. \quad (1.5)$$

С другой стороны уравнение (1.6), известно как уравнение Петча-Холла, отражающее усиление приращения, вызванное формированием размера зерна [61]:

$$\Delta\sigma_{GB} = \frac{K}{\sqrt{D}}, \quad (1.6)$$

где σ_0 и k - постоянные, полученные из линейной аппроксимации измеренных данных;

D - средний диаметр зерна.

В некоторых работах было отмечено [2,45,49,51,63], что чем меньше средний размер зерна, тем больше препятствий возникает при перемещении композиционных частиц в алюминиевой матрице. Все эти факторы, вместе с воздействием на размер зерен вокруг частицы, в итоге приводят повышению прочности заготовок и изделий из сплава [64,65].

Для ККМ существует проблема упрочнения при термическом несоответствии температурных коэффициентов расширения между частицами композита и самой матрицей, из-за разницы в коэффициенте теплового расширения между матрицей и

армирующими частицами, что приводит к пластической деформации и увеличению плотности дислокаций. Это приращение упрочнения может быть рассчитано по уравнению (1.7 и 1.8) [66]:

$$\sigma_{ТН} = M\beta G_m b \sqrt{\rho}, \quad (1.7)$$

$$\rho = \frac{A\Delta\alpha\Delta T V_p}{bd(1-V_p)}, \quad (1.8)$$

где M - фактор Тейлора;

V_p - объемная доля частиц;

α – контактный коэффициент ($\approx 1,25$);

G – модуль сдвига;

b – вектор;

d – диаметр армирующей частицы;

$\Delta\alpha$ – разница между коэффициентами теплового расширения между матрицей и частицами армирования;

ΔT - разница температур литья и прокатки обслуживания;

A – геометрическая форма армирующих частиц.

Когда средний диаметр частиц сравнительно мал, то при наложении усилия сдвига к каждой частице, давление становится очень большим, поэтому дислокации могут быть в состоянии сдвигать частицы и искажать свою форму. Этот процесс может быть описан фазовым приграничным механизмом, где усиление приращения можно вычислить с помощью уравнения (1.9) [67]:

$$\Delta\sigma_{АРВ} = M \frac{\gamma_{АРВ}^{3/2}}{b^2} \sqrt{\frac{r_f}{G}}. \quad (1.9)$$

Существует модифицированная модель лимитирующего сдвига (формула 1.10), которая была предложена Нардоне и Прево [68]. В исследованиях она обычно

используется для прогнозирования вклада и доли армированных частиц на укрепление матрицы за счет переноса нагрузки [69, 71].

$$\Delta\sigma_{LT} = V_p \sigma_m \left[\frac{(1+t)A}{4l} \right], \quad (1.10)$$

где V_p - объемная доля частиц;

σ_m - коэффициент текучести неармированной матрицы неармированных;

l и t - размер частиц по направлениям нагрузки.

В случае армированных частиц уравнение 1.10 сводится к уравнению 1.11 [72]:

$$\Delta\sigma_{LT} = \frac{1}{2} V_p \sigma_m. \quad (1.11)$$

Таким образом, комплекс предложенных уравнений, может стать критериальной оценкой соответствия механических свойств, полученных композиционных сплавов и их заготовок, с характерными особенностями микро и макроструктуры. Можно заключить, что критерием выбора композиционных частиц для армирования для алюминиевых лигатур и сплавов могут быть свойства самих частиц.

Как правило, композиционная частица попадающая в алюминиевый сплав это неорганический неметаллический твердый материал, состоящий из атомов металла, неметалла или металлоида, которая главным образом удерживается ионными и ковалентными связями [73].

Композиционные материалы характеризуются несколькими преимуществами в разнообразии свойств и применения в различных условиях. КММ в итоге имеют высокую коррозионную устойчивость, а значения прочности на растяжение и модуля упругости. Эти материалы имеют более низкое тепловое расширение, чем изделия из металлов или пластмассы, охраняя форму и свойства на весь период эксплуатации. Такие материалы как Al_2O_3 , SiC , TiC и B_4C в настоящее время нашли

самое широкое распространение, и могут быть использованы как армирующий материал для алюминиевых сплавов.

Выбранный для исследования карбид кремния, как важный структурный материал для композиционного сплава из-за уникального сочетания физических и химических свойств, таких как прочность, твердость, высокая температура плавления, сопротивление к окислению, износостойкость, электропроводность, сопротивление к термальному удару может стать армирующим элементом в алюминиевой матрице.

Карбид кремния (SiC) состоит из кремния (Si) и углерода (C). Природная смесь кремния с карбидом называют муассанитом, был обнаружен Х. Муассаном в 1893 г на метеоритной скале в каньоне Дьябло, штат Аризона (США) [73]. Ачессон Е.Г. в 1891 создал искусственный карбид кремния в лабораторных условиях, который называется карборунд [74]. Формы карбида кремния SiC, используемые в промышленности являются монокристаллическими, поликристаллическими и аморфными [75]. Согласно данным агентства космического управления NASA (США) карбид кремния рассматривается как материал будущего, который можно использовать и как полупроводник электронных устройствах [75].

Самый простой процесс производства SiC в печи электрического сопротивления Ачесона с графитовыми нагревателями является синтез кварцевого песка и углерода в виде кокса при температурах более 2500°C. По Фенду [76,77], в этом процессе твердотельная реакция между кварцевым песком и нефтяным коксом приводит к образованию карбида кремния при выделении углекислого газа.



Недостатком является большая высокая себестоимость и стоимость и энергозатратность на производство карбид кремния, начиная с подготовки шихты, при использовании высокого давления и температур, заканчивая необходимостью операции дробления и измельчения, для получения порошков необходимой фракции.

Известно, что "механические свойства самих частиц SiC, высокая твердость, сопротивление износу, высокая прочность, легкость, низкая плотность, превосходная коррозионная устойчивость и твердость" [78] являются признаками их выбора для материала каркаса.

В Таблице 1.2 представлены свойства карбидокремниевых материалов.

Таблица 1.2 – Физико-химические свойства карбидокремниевых материалов

№	Параметр	Единицы измерения	Значение
1	Предел прочности при изгибе	МПа	330-450
2	Модуль Юнга	ГПа	390-420
3	Твердость по Виккерсу	ГПа	28-32
4	Трещиностойкость	МПа·м ^{1/2}	3,5-4,0
5	Коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	60-80

Физическая и химическая совместимость между частицами SiC и алюминиевой матрицей главная проблема при подготовке смесей SiC/Al, поэтому одной из задач исследования является решение вопроса повышения уровня смешиваемости поверхности частицы для оптимального ее распределения в алюминиевой матрице.

Таким образом, можно заключить, что свойства АМКМ могут быть адаптированы путем управления параметрами при использовании уникальных свойств и характеристик карбид кремния для оптимального встраивания и распределения частиц в алюминиевой матрице.

1.4. Роль и использование флюсов в технологиях получения композиционных сплавов на основе алюминия

Известно из литературы, что "основное назначение флюсов это создание химически пассивного защитного слоя на поверхности расплава (покровные флюсы),

а также удаление твердых, газообразных неметаллических включений и металлических примесей (рафинирующие, дегазирующие флюсы). Флюсы наряду с определенными химическими свойствами должны обладать целым рядом определенных физических свойств. К этим свойствам в первую очередь относятся поверхностное натяжение, а также смачивание расплавленным флюсом специально вводимых компонентов сплава и присутствующих твердых неметаллических включений. Помимо этого, флюсы для рафинирования алюминиевых сплавов должны по плотности уступать металлу, тогда адсорбируемые и растворяющиеся в них примеси концентрируются в верхних слоях расплава, откуда удаляются вместе с флюсом газами" [80].

Для снижения себестоимости производства алюмоматричного сплава в работе предлагается использовать дробленые отходы карбидокремниевой футеровки алюминиевых электролизеров, в состав которых входит целый комплекс солей (Рисунок 1.1). При эксплуатации боковой футеровки в течение 2-4 лет происходит ее пропитка криолит-глиноземным расплавом, и в любом случае отходы содержат в своем составе от 10-40% фтористых солей различного состава, но в основном это составляющие криолита AlF_3 и NaF .

Из ранее опубликованных работ известно, что "практически все отходы футеровки хранятся на открытых полигонах или закапываются в землю, при этом, по утверждению авторов, происходит вымывание фторсолей. Большое количество фтористых соединений натрия, калия, кальция, алюминия, и магния, входящих в состав отработанной футеровки, являются водорастворимыми, и при хранении отходов после капитального ремонта ванны на открытых площадках могут вступать во взаимодействие с атмосферными осадками и засорять водоемы" [81].



а

б

Рисунок 1.1 – Вид дробленых отходов боковой карбидокремниевой футеровки алюминиевых электролизеров, пропитанной фторсолями

Отмечается, что "для снижения негативного воздействия производственной деятельности алюминиевых заводов на экологию прилегающих районов, важное значение приобретают вопросы, связанные с организацией переработки токсичных отходов производства. Решение подобных задач невозможно без детального изучения характеристик образующихся отходов, или обобщения информации о новых способах переработки, по результатам работ, использования и утилизации для их повторного применения в алюминиевой и смежных отраслях промышленности" [82, 83].

Представляет собой научно-технический интерес именно комплексное решение задач по утилизации при использовании дробленных и переработанных отходов карбидокремниевой футеровки в качестве армирующего материала, входящие в состав фтористых солей, в качестве флюсовой композиции при получении сплавов со встроенными частицами карбид кремния.

1.5. Технологические особенности и способы производства металлических матричных композитов

Многие реализованные в промышленности процессы являются жизнеспособным для изготовления композитов с металлической матрицей.

Основными задачами технологии и конструкционного оформления являются возможность равномерного распределения армирующих фаз для достижения необходимых признаков микроструктуры, обеспечивающих высокий уровень механических свойств.

Первичные промышленные процессы производства композитов матрицы алюминиевых металлов можно классифицировать как твердотельные процессы (дробление, измельчение, истирание, классификация) и жидкофазные периоды (плавление, рафинирование). Жидкофазная обработка характеризуется полным контактом и усилением связей после межфазового перехода особенно в твердожидком состоянии (Т-ЖФ), с формированием эвтектик [84].

Твердотельные процессы включают в себя все физические операции с уменьшением размера частиц, смеси порошка следующие за консолидацией, скреплением диффузии и осаждением пара.

Отмечается, что "выбор соответствующего производственного процесса является важным фактором на ранних стадиях проектирования металлоконструкций. Выбор маршрута обработки зависит от многих факторов, включая тип и уровень пути нагрузки и степень требуемой микроструктурной целостности литой заготовки" [84].

Производственные процессы в жидкой фазе (процесс *in-situ*) происходит в условиях, когда керамические частицы внедряются в жидкий металл с помощью различных способов. Жидкие композиционные суспензии (расплав) впоследствии разливаются в формы стандартными методами литья в кокиль или литья в слитки для последующей вторичной переработки. Такой процесс имеет большое преимущество в том, что себестоимость производства металлических матричных композитов очень низкая. Однако основной проблемой для реализации процессов является неоднородность микроструктуры, из-за неравномерного распределения

частиц и поверхностной сегрегации, которая сопровождается комплексом межфазных реакций [86].

Совмещенные процессы литья (Рисунок 1.2), сопровождаемые перемешиванием, являются основными процессами производства металлических композитов. Выбранный тип армирующих частиц, их размер и объемная доля включаются в расплавленный металл или матрицу, и тщательно перемешиваются для однородного распределения в матричных сплавах.

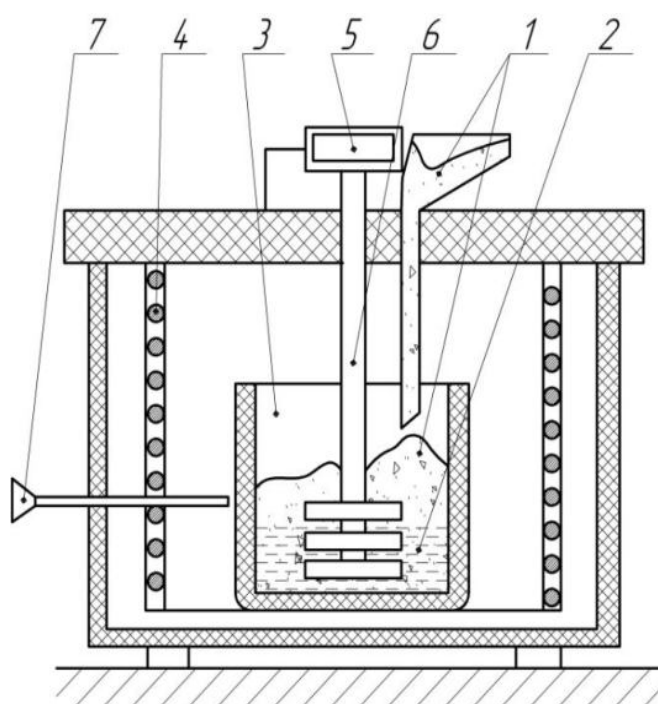


Рисунок 1.2 – Экспериментальная установка для ввода частиц:

карбида кремния в расплав алюминия: 1 - порошковая смесь; 2 - расплав; 3 - тигель; 4 - нагревательный элемент; 5 - электродвигатель; 6 - перемешивающее устройство; 7 - термопара

Преимущества данного способа заключаются в его простоте, гибкости, лучшей матричной арматуре и применимости к большому количеству продукции. Основными проблемами, связанными с перемешиванием алюминиевых металлических матричных композитов, являются неоднородное распределение армирующего материала, и их низкая смачиваемость, из-за образования оксидной

пленки на поверхности частиц при попадании частицы в расплав после контактирования с воздухом [86].

При реализации способа литья композитов под давлением, армированные частицы в расплаве кристаллизуются вместе с матрицей под высоким давлением (от 50 до 100 МПа) внутри закрытых штампов (форм). Приложенное давление и мгновенное соприкосновение расплавленного металла с поверхностью штампа обеспечивают быстрое состояние теплообмена, что создает условия для получения микрозернистой структуры у заготовок с механическими свойствами, приближающимися к свойствам ковального продукта. "Процесс литья и штамповки можно автоматизировать, и получать штампованные заготовки с равномерным распределением частиц" [87] (Рисунок 1.3).

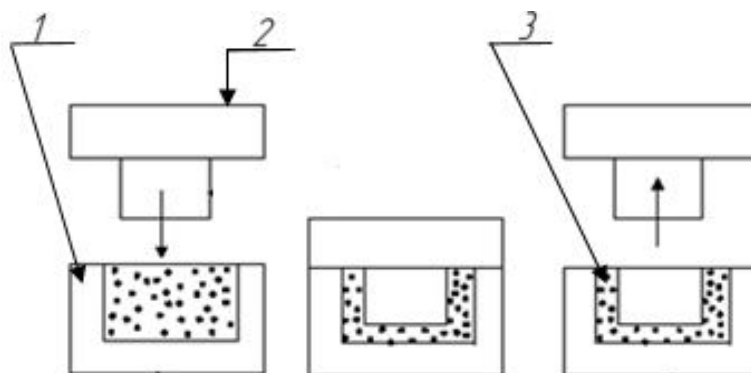


Рисунок 1.3 – Пример литья композиционного сплава под давлением:

1 – нижний штамп; 2 – верхний штамп; 3 – форма

Процесс в основном делится на два этапа: прямой процесс литья под давлением в форму и косвенный - штамповку. Прямой процесс заключается в том, когда давление сжатия применяется к металлической матрице через штамп в форму за счет плунжерного механизма. Такой способ литья композитов позволяет получать изделия без газовой и усадочной пористости, при этом не требуется механическая обработка, и сокращаются отходы металла [87].

Техника и методы порошковой металлургии открывают перспективные пути изготовления армированных матричных композитов после перемешивания и

спекания в специальных формах. Этот способ заключается в сухом смешивании тонкодисперсных порошковых материалов, их уплотнения или прессования в заданной форме, и нагрев и спекание. Основные этапы способа заключаются в объединение порошков до однородной смеси (матрица и армирующие порошки) до получения однородного распределения. Далее смешанные порошки помещаются в штамп и уплотняются в форму под давлением. "Смазка, добавляемая во время смешивания, должна быть вытеснена из штампа за счет низкотемпературного нагревательного цикла, перед этапом спекания и сплавления" [88] (Рисунок 1.4).

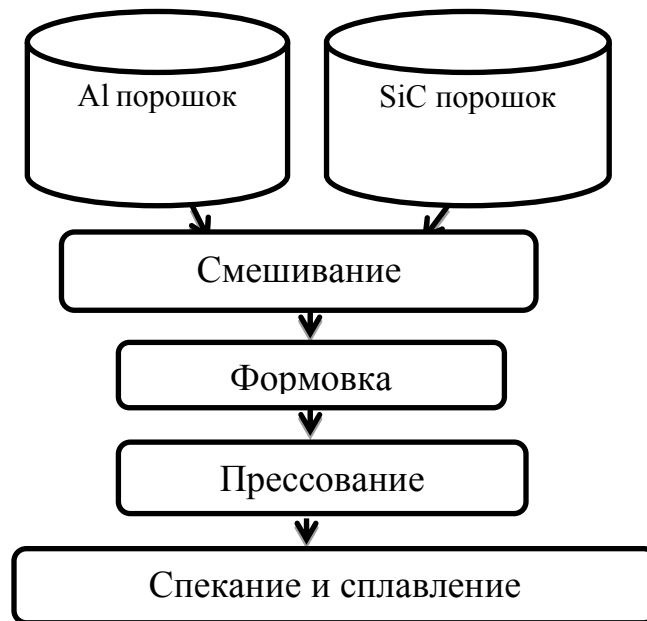


Рисунок 1.4 – Комбинированное прессование металлических порошков

Порошковая металлургия имеет широкий спектр применения и играет важную роль в передовых технологиях переработки материалов, обеспечивая эффективное использование материалов, низкий выход отходов, при этом производство можно полностью автоматизировать [89].

Ограничение применения методов порошковой металлургии в промышленности связаны с высокой стоимостью вспомогательной оснастки и оборудования, и стоимостью самих порошков.

Таким образом, анализируя различные способы получения металлических композиционных изделий, определено, что значительное внимание необходимо уделить следующим факторам в процессе перемешивания в целях улучшения механических свойств композитов на основе алюминиевой матрицы:

- Выбор тип, размера и массовой доли армирующих частиц;
- Оптимизация скорости и времени перемешивания;
- Выбор рационального температурного режима при перемешивании и оптимизации температуры литья;
- Обеспечение высокого уровня смачиваемости между матрицей и армирующим материалом;
- Снижение газовой пористости в литых композитах;
- Минимальный уровень ликвации армирующих частиц в матрице;
- Обеспечение термодинамических условий для реализации необходимых физико-химических процессов.

Выводы по главе 1

Анализ литературных данных показывает, что комплексные сплавы на основе алюминиевого каркаса имеют широкое применение во многих направлениях науки и техники, таких как автомобилестроение, электротехническая и космическая отрасль. "В настоящее время, из комбинированных сплавов изготавливают высокоответственные части конструкции, выполняют детали двигателей внутреннего сгорания, тормозных систем, элементы транспортных авиационных и космических изделий, а также тепловые части управления силовой электроники, а также в промышленном машиностроении" [80].

Сегодня алюмо-матричные "композиты являются одними из самых востребованных в современной технике, используемых в качестве конструкционных и функциональных материалов" [81]. Их использование обусловлено тем, что они обладают улучшенными технологическими и механическими свойствами по

сравнению с простыми монокристаллическими аналогами. При этом, новые материалы обладают высокой твердостью, прочностью трещиностойкостью, износостойкостью, электро- и теплопроводностью.

Конструкционные комплексные сплавы, имеют способность в "определенных условиях без разрушения воспринимать нагрузки и другие внешние воздействия (высокие и низкие температуры, коррозионные среды, магнитные и электрические поля и др.). Такие сплавы применяются для изготовления ответственных частей машин и механизмов, приборов и аппаратов, транспортных средств и других промышленных объектов" [82]. В наше время керамические материалы, представленные в виде Al_2O_3 , SiC, TiC и B_4C используются для усиления материала для алюминиевых смесей матрицы металла. Из-за высокой себестоимости производства первичных металлов, армированных непрерывными частицами, многие производители и компании разрабатывают композиты, усиленные дисперсными частицами или короткими волокнами. Представляет научно-технический интерес использовать порошки карбидокремния в качестве армирующего материала в алюминиевой матрице.

Возможности для повышения механических характеристик металлических изделий традиционным методом прямого сплавления компонентов давно исчерпаны, поэтому технологи и специалисты в этой области знаний ведут активный поиск новых технологических процессов, и новых способов получения материалов с необходимыми свойствами. В данном случае актуальность, и интерес представляют совмещенные способы литья и прокатки, или штамповки в жидко-твердом состоянии (ЖТС).

Комбинированные и известные флюсовые композиты для "модифицирования" алюминиевых композитов обычно представляют собой комплекс фтористых и хлористых солей щелочных и щелочноземельных металлов: NaCl – KCl, KCl – $MgCl_2$, NaF – AlF_3 . Эти смеси удобны для использования, потому что на их основе

можно получить композиции с регулируемыми характеристиками, плотностью и температурой плавления" [91]. Многие компоненты таких флюсов входят в состав отходов карбидокремниевой футеровки, что может являться основанием ее использования для производства алюмоматричных сплавов высокого качества.

Необходимо изучение процессов взаимодействия карбидокремниевых частиц в алюминиевом сплаве для создания матричного каркаса и получения равномерной зерновой структуры для получения литых изделий с высокими механическими свойствами.

ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Одной из задач исследования является поиск, и выбор рациональной схемы производства алюмоматричных композиционных сплавов с учетом особенностей выбранных материалов с обеспечением контроля технологических параметров на всех этапах производства. Отличием от традиционных технологий производства ККМ является использование, в качестве основного материала, встраиваемых в алюминиевую матрицу порошкообразных отходов, карбидокремниевой футеровки алюминиевых электролизеров, при которой в значительной степени снижается себестоимость производства композитов.

В диссертационной работе использовались "экспериментальные и теоретические методы изучения материалов, включая термодинамический анализ внутрипротекающих процессов, физическое и математическое моделирование технологических процессов. Для изучения свойств и составов твердых и жидких компонентов вещества, входящего в сплав, применялись современные физические и физико-химические методы: атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноспектральный анализ (РСА), массовая спектрометрия, оптическая микроскопия, лазерный микроанализ фракционного состава, классический химический анализ. На отдельных этапах работы применялись известные отраслевые методики, а выводы исследуемых процессов, выполнялась с использованием стандартных программных пакетов" [92].

2.1. Обоснование выбора материалов алюмоматричного сплава

Композитный материал содержит в своем составе как минимум две основные части матрицу и частицы для ее армирования. Другие элементы могут быть добавлены в качестве модификатора на основе исходного состава и предполагаемого целевого применения.

В данной работе в качестве матричного материала используется алюминий, а в качестве армирования-наночастицы карбида кремния с магниевым покрытием.

Сплав алюминия 6XXX, имеющий химический состав, указанный в Таблице 1.1 был использован как основной материал матрицы.

В качестве армирующего материала в работе предлагается использовать порошок, образованный после переработки отходов боковой карбид кремниевой SiC-N "футеровки на нитридной связке, пропитанной фтористыми солями после определенного срока эксплуатации в среде криолит-глиноземного расплава. Наиболее часто встречающийся в мировой практике криолит-глиноземный расплав по составу соответствует тройной системе (алюмофторид натрия – фторид алюминия – глинозем). Существенными недостатками данного расплава является то, что фториды кальция и магния, присутствующие в нем, поступают совместно с исходным сырьем. Это является следствием того, что в глиноземе, криолите, фториде алюминия, анодах и прочих важных для технологического процесса добавках, таких как фториды лития и калия, постоянно присутствуют такие примеси как железо и кремний. Эти примесные компоненты поступают в расплав вместе с сырьем и вступают в реакцию с футеровочными материалами и конструкционными узлами электролизера, что крайне негативно влияет на осуществляемый технологический процесс" [93].

В работах отмечается, что "химический состав отработанной футеровки сложен и меняется от завода к заводу, и зависит от типа электролизеров, применяемой технологии и параметров эксплуатации. Наивысшая концентрация фторидов в подине обычно находится в боковой футеровке и под подовыми блоками. В Таблице 2.1 представлен усредненный химический состав отработанной футеровки мощного электролизера" [94].

Таблица 2.1 – Усредненный химический состав отработанной футеровки мощного электролизера

Тип футеровки	Определяемые компоненты, масс. %						
	C	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NaF	CaO	Na ₃ AlF ₆
Угольная	30-40	7-10	2-3	13-18	20-22	3-5	12-17
Огнеупорная и теплоизоляционная	1-3	60-65	3-5	20-25	~1	0,5-1,0	0,3-0,5

Для производства "бортовой футеровки электролизеров высокой мощности сейчас, в основном, находят широкое применение карбидокремниевые плиты на нитридной связке. Этим плитам свойственна более высокая теплопроводность по сравнению бортовой футеровки" [83] на основе углерода. Также достоинством карбидокремниевых материалов является их повышенная химическая стойкость к процессам окисления, за счет образования на ее поверхности защитного слоя в виде оксида кремния. Однако, стоит отметить, что на ее границе с расплавом происходит быстрое растворение оксида кремния за счет различных процессов. Еще одним недостатком применяемой карбидокремниевой футеровки является сильно неравномерная по длине коррозия, при этом наиболее подверженной коррозии частью футеровки является связующий компонент. В Таблице 2.2 представлены основные свойства карбидокремниевой футеровки в исходном состоянии до пропитки КГР.

После завершения срока службы электролизера, производится отправка его на стадию капитального ремонта с целью дальнейшего возвращения в технологический процесс. При этом осуществляется операция последовательного извлечения печной футеровки. Размеры обломков, которые направляются на складирование с целью экономии, составляют порядка 50-60 см, при этом эти размеры не регламентируются. Стадия складирования осуществляется непосредственно после проведения распределения полученных обломков на группы по типу материала, из

которой изготавливается данная футеровка, а также удаление металла из пространства между ее слоями [94].

Таблица 2.2 – Основные свойства карбидокремниевой футеровки до пропитки

№	Свойства	β -SiC
1	SiC, %	95
2	SiO ₂ , %	1
3	Al ₂ O ₃ , %	-
4	Si ₃ N ₄ , %	5
5	Сиалон SiAlON, %	-
6	Объемная плотность, г/см ³	2,5
7	Пористость, %	17
8	Электросопротивление, Ом/см	1
9	Теплопроводность, В/К·м	25
10	Модуль разрыва, МПа	35

Отработанную, дробленную и измельченную футеровку направляют на складирование в специально оборудованные для этих целей места. Как правило, такие склады располагаются, на шламохранилищах, значительно удаленных от установки проведения стадии электролиза, а также на промышленных полигонах, где на хранящуюся отработанную футеровку постоянно воздействует близлежащий климат. Такой вариант складирования распространен в мире, но он не решает остро стоящую проблемы его скорейшей утилизации, а создает экологические сложности в случае разгерметизации мест временного складирования, расположенных в подземных хранилищах на значительном удалении промышленной зоны. Необходимо установить, что фторсодержащие отходы, отправленные на захоронение, продолжительное время отрицательно влияют на окружающую среду, при этом не теряют токсические свойства. "Отобранные пробы с различных участков полей, принадлежащих алюминиевым заводам подтверждают, что за восемь лет

хранения до 85% неорганических веществ в футеровке преимущественно в боковой, практически не распались" [85-92] (Таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Среднестатистический состав отходов в зависимости от их срока хранения

Компонентный состав отхода, масс. %	Срок хранения, лет		
	2	5	8
C	48,2	43,3	42,9
Al ₂ O ₃	9,7	8,2	5,2
SiO ₂	18,1	17,8	16,1
NaF	10,5	3,9	1,8
AlF ₃	4,2	3,6	1,1
MgF ₂	2,40	1,70	0,09
CaF ₂	5,5	3,3	0,3
TiO ₂	0,040	0,030	0,006

Именно в качестве основного материала в работе предлагается использовать отходы боковой футеровки, в которой вместе с карбидом кремния содержится флюсовая композиция.

Представляет научно-практический интерес определить необходимое количество фтористых солей в смеси порошка SiC после операций измельчения, дробления, истирания и классификации.

Уровень адгезии между матрицей и армированной частицей обычно определяется взаимодействием между ними. Проблемой при вводе тугоплавких частиц в алюминиевый расплав является образование оксидной пленки на их поверхности. В результате на частицах карбида кремния может образоваться слой оксида алюминия с высоким поверхностным натяжением. При производстве расплавленной матрицы, например, путем инфильтрации, уровень (угол) смачиваемости значительно снижается [93], что сказывается на микроструктуре

вокруг частицы, которая в свою очередь должна выполнять функцию центра кристаллизации.

Механизм смачиваемости армирующих частиц SiC алюминиевым расплавом может быть представлен изменением угла кромки расплавленной капли алюминия на твердом или армирующем материале. Существует зависимость от угла соприкосновения, которая характеризует степень межфазного контакта между жидким расплавом и твердой частицей карбида кремния. Способность жидкости смачивать твердое тело определяется уравнением (2.1), или углом (уровнем) смачиваемости [94].

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}, \quad (2.1)$$

где θ - угол контакта;

γ_{sv} – твердая фаза (частица);

γ_{lv} - фаза жидкого расплава;

γ_{sl} – фаза жидко-твердого состояния.

Как правило [94], смачиваемость обратнопропорциональна углу контакта, следовательно, ниже или выше угла контакта и наоборот. На Рисунке 2.1 показан механизм взаимодействия капли жидкого расплава с твердой подложкой карбидокремниевой частицы.

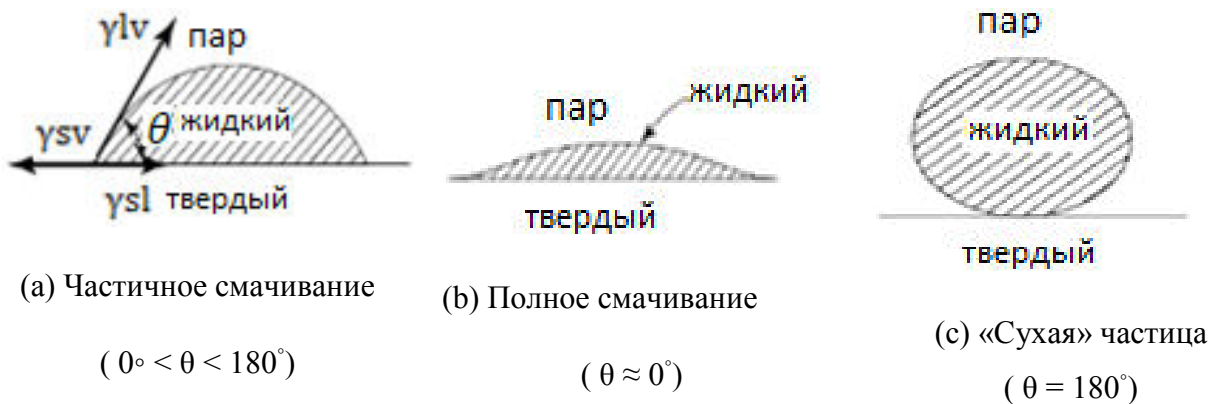


Рисунок 2.1 – Взаимодействие капли расплава с твердой подложкой

Низкий угол контакта может быть обеспечен при взаимодействии в жидко-твердом состоянии, в то время как высокий угол смачивания более 90° указывает на плохое смачивание и неблагоприятные условия взаимодействия между расплавом и частицей [95,96]. Очевидно, что для получения лучшего взаимодействия наиболее благоприятны условия в состоянии ЖТФ.

Смачиваемость улучшается при соблюдении трех основных параметров [96]. Первый основан на увеличении поверхностной энергии твердого тела, второй параметр зависит от снижения поверхностного натяжения матрицы сплава, и третий параметр определяется уменьшением твердой и жидкой межфазной энергии. Эти условия могут быть улучшены путем нанесения на поверхность частиц некоторых металлов, например, таких как Mg, Ca, Ni и Cu [96], или вводом активных элементов, таких как в жидкий алюминий при подогреве частиц перед добавлением в жидкий алюминий.

Выбор активного элемента для предварительного покрытия частиц в пользу магния связан, в первую очередь, с высоким родством с алюминиевой матрицей, и с образованием в последующем алюминиево-магниевого сплава группы 6XXX. Некоторые преимущества покрытия карбидокремниевых частиц магнием доказаны в нескольких работах [97]. Поскольку такое покрытие способно защитить частицы от реакций окружающей средой и воздухом, предотвратить прямое взаимодействие частиц с другими фазами и самой алюминиевой матрицей, повысить за счет высокой адгезии уровень смачиваемости, снять локальные тепловые напряжения, защитить разрушение армирующих частиц во время обработки (литья, прокатки и прессования).

Магний является эффективным смачивающим агентом, так как он выполняет указанные выше три условия и широко используется для улучшения смачиваемости между Al и SiC частицами путем утончения газового слоя, т.е. за счет уменьшения

слоя оксида кремния на поверхности SiC [97], что будет подтверждено во время экспериментов.

В данном случае использовали способ смешения порошков карбида кремния (классифицированного после механической деструкции) и магниевого порошка, полученного из стружки после обработки истирателях.

Магний должен покрыть частицы кремниевого карбида и образовать прочный поверхностный слой, значение которого может определить при помощи БЭТ метода. Средний размер частиц (30-40 мкм) и состав промежуточной лигатуры после спекания SiC-Mg, а также самого алюминиевого сплава приведены в Таблицах 2.4. и 2.5.

Таблица 2.4 – Средний размер частиц и уровень чистоты

Армирующий материал для матрицы		
Состояние твердых частиц	Средний размер, мкм	Чистота, %
Карбид кремния и фторсоли	31,5	89,70 + 10,15
SiC-Mg и шлак	40,6	62,3 + 26,3 + 7,7

Таблица 2.5 – Химический состав алюминиевого сплава

Сплав	Состав, масс. %								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Al6063	0,35	0,21	0,02	0,05	0,45	0,10	0,10	0,02	98,70

Существуют различные методы подготовки армированных частиц, используемые для увеличения смачиваемости между матрицей и поверхностью, такие как подогрев порошковых смесей, дозирование специальных агентов смачиваемости, расширение потоков при смешении, литье предварительных лигатур [97]. На Рисунке 2.2 представлены этапы подготовки лигатуры SiC-Mg.

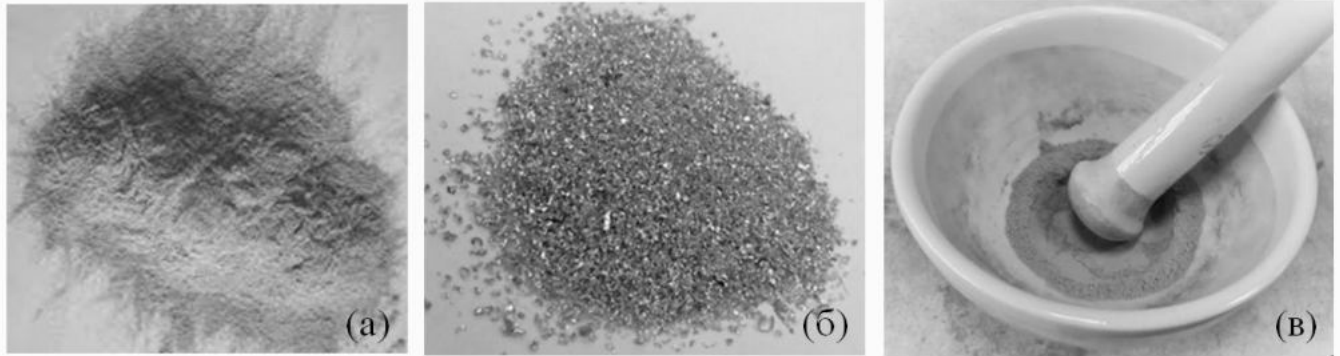


Рисунок 2.2 – Этапы подготовки армирующих материалов: (а) отработанный порошок карбида кремниевой футеровки до обработки магнием, (б) порошок магния, (в) порошок отработанной карбида кремниевой футеровки после обработки магнием

Таким образом, для повышения уровня смачиваемости между жидким расплавом и матричным материалом необходимо предварительно разогреть фазы для армирования матрицы.

2.2. Измерение площади поверхности карбидокремниевых частиц

По теории Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) известно [98], что она обеспечивает определенное количество молекул газа, необходимых для формирования эквивалентного монослоя на поверхности образца. Последовательные и надежные результаты поверхностной области зависят от заданных предварительными условиями процедур подготовки образца.

Необходимо отметить, что условия, при которых подготовлены образцы для измерения удельной площади поверхности часто могут влиять на результаты испытаний. Важным шагом при подготовке пробы для измерения удельной поверхности является очистка поверхности от всех водных и различных загрязнений. Полная дегазация образцов часто может потребовать нескольких часов, в то время как измерения площади поверхности необходимо всего несколько минут.

В настоящей работе, после смешивания порошков магния и карбида кремния было необходимо определить степень покрытия частиц магнием. Анализ

поверхности карбидокремниевых частиц методом БЭТ до и после обработки в магниевом расплава измеряли при помощи анализатора площади поверхности Quantachrome Nova 3200e. Измерены изотермы адсорбции и десорбции, замеры удельной площади поверхности, средний размер частиц оценен, что истинная плотность образцов была измерена с использованием анализатора площадь с поверхности БЭТ 2800 s V-Sorb (Рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Анализатор площади с поверхности БЭТ 2800 s V-Sorb

2.3. Определение технологических параметров

Данная технология состоит из нескольких стадий определения технологических параметров исследуемой установки. Данная технология включает в себя тщательную подготовку полученных карбидокремниевых частиц. Данный этап заключается в последовательном проведении процессов дробления, измельчение пропитанной фторидакми карбидокремниевой футеровки, которая производится из

отключенных и ушедших в капитальный ремонт алюминиевых частей электролизеров, с последующей классификацией их на сите, введение в их состав карбидокремниевых частиц. На заключительном этапе производства магниевой лигатуры процесс литья переходит на стадию изготовления исследуемой заготовки из композитного сплава. Ключевым элементом является добавка в состав системы алюминий-магний-карбида кремния на агрегатах бессилитовой прокатки" [83-95] (Рисунок 2.4).

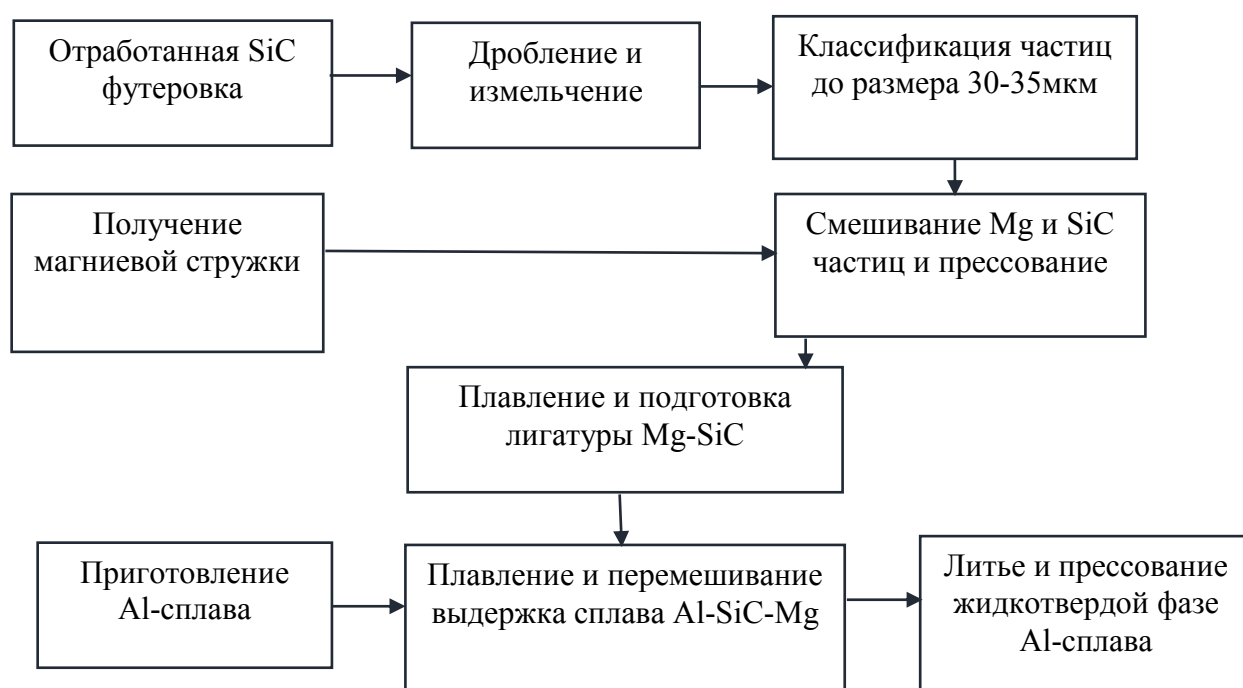


Рисунок 2.4 – Алгоритм технологического процесса для получения нового сплава алюминий-магний-карбид кремния

"Особенностью и технической новизной предлагаемой технологии является, то, что в качестве частиц композиционного материала предварительно обработанные отходы боковой отработанной карбид-кремниевой футеровки алюминиевых электролизеров ОА, которая уже пропитана фтористыми солями (фторид алюминия, фторид натрия, фторид кальция, фторид магния), имеет практически состав криолит-глиноземного расплава" [84-96].

Известно, что "присутствие фторидов в смеси, вместе с обработанными с карбидокремневыми частицами, с одной стороны создает условия для рационального рафинирования (флюсования), и более активного взаимодействия расплава с композиционным материалом. С другой стороны вносит существенный вклад в экономию дефицитных и дорогостоящих материалов, таких как, карбидокремневые порошки и смеси фторсолей (флюсы). Кроме этого, в ходе проведенных испытаний наблюдалось, что именно наличие фторсолей солей создает дополнительный эффект измельчения на заключительной стадии подготовки порошка за счет механического истирания (абразивного контакта) при контакте разнородных частиц карбидокремния и фторидов заданном объеме смешения" [97].

С целью проведения анализа образующихся образцов методом электронной микроскопии анализировали полученные электронным микроскопом Axio Lab.A1 изображения. После чего определяли гранулометрический состав и морфологию частиц карбидо кремния покрытием магния. Кроме того в исследовании, микроскоп помогает форматировать структуру в зависимости от размеров частиц до и после агломерации магния.

Таким из проведенных ранее нами исследований, существует "необходимость промежуточной операции смешения магния и карбидокремневых частиц связана с высоким значением смачиваемости магния и частиц карбидокремния, по сравнению с алюминием, на поверхности которого даже в диспергированном состоянии всегда присутствует прочная оксидная пленка глинозема, не позволяющая распределить равномерно частицы в микрообъеме матрицы" [98].

Основным оборудованием для экспериментальных исследований является шахтная печь. Общие экспериментальные методики представлены на Рисунке 2.5, процесс начинается с анализа состава сплава 6XXX алюминия и последующей подготовке армирующего материала, которая включает дробление, измельчение

частиц карбида кремния на оборудовании фирмы RETSCH, с последующим смешиваем с магнием.

Для упорядочивания размерности карбидокремниевых частиц и фтористых солей после подготовки, измельчения и дробления отходов карбидокремниевой футеровки алюминиевых электролизеров проводили классификацию частиц при контроле размерности частиц в диапазоне измерений 100-1000 мк, при помощи Mastersizer 2000 ver 5.60.

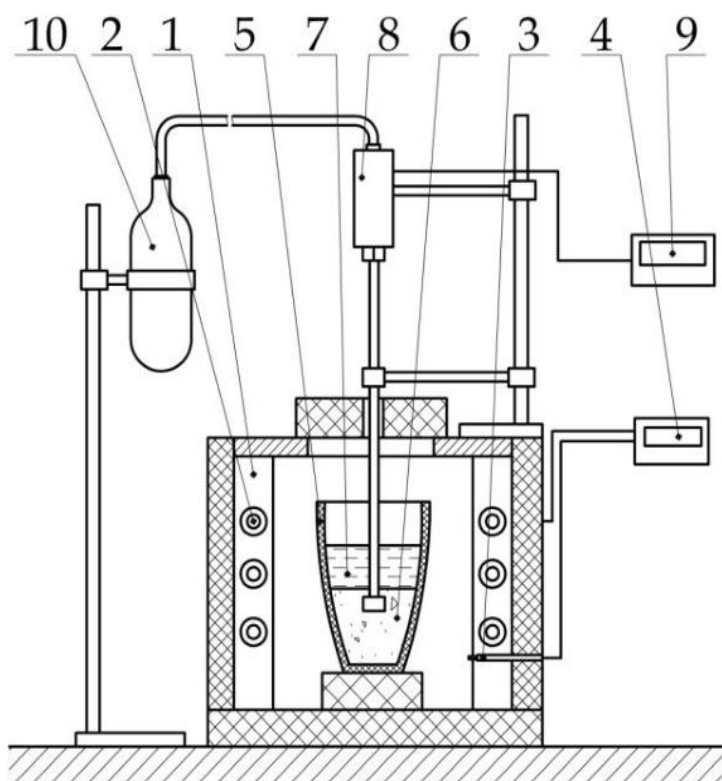


Рисунок 2.5 – Схема экспериментальной лабораторной установки: 1 – шахтная электропечь; 2 – нагревательные элементы; 3 – термопара; 4 – терморегулятор; 5 – графитовый тигель; 6 – расплав алюминия; 7 – хлоридно-фторидный расплав; 8 – перемешивающее устройство со вдувом смеси; 9 – пульт управления ПУ; 10 – аргон

Для подготовки алюминиевого сплава, упрочненного карбидокремниевыми частицами, была использована индукционная печь с углеграфитовым тиглем. Для перемешивания сплавов применялся карбидокремниевый стержень. Температура

измерялась при помощи вольфрам – рениевой термопары.

Как отмечалось ранее "перед началом эксперимента выбирались и отрабатывались термовременные параметры плавки с целью установления достаточной скорости плавления, и поддержания температуры расплава в заданном диапазоне" [98].

Температуру расплава в печи на первых стадиях выдерживали в узком температурном интервале 780-800 °С с целью перехода в жидкую фазу алюминия, После чего ее незначительно снизили до 700-720 °С, с целью поддержания образующегося расплава в жидко-твердой консистенции.

После классификации порошковой смеси до среднего диаметра сита 325 мкм в качестве армирующих частиц вводили их через специальный дозатор, для каждого состава сплава отдельно. При этом последовательно изменяли содержание (мас. %) 4, 8, 12, 16 и 20 для каждого образца.

Для уменьшения всплывания частиц карбида кремния на поверхность расплава и повышения смачиваемости между контактирующими поверхностями магния добавляли частицы карбида кремния (1-3 мас. %) при содержании в расплаве 8-15% фтористых солей. Разогретые и покрытые магнием частицы карбида кремния (лигатура Mg-SiC) перемешивали в течение 7-10 минут.

После того, как процесс перемешивания был завершен, тигель, взятый из печи, выливали в форму и подвергали механической обработке (прессованию в жидко-твердом состоянии), как показано на Рисунке 2.6.

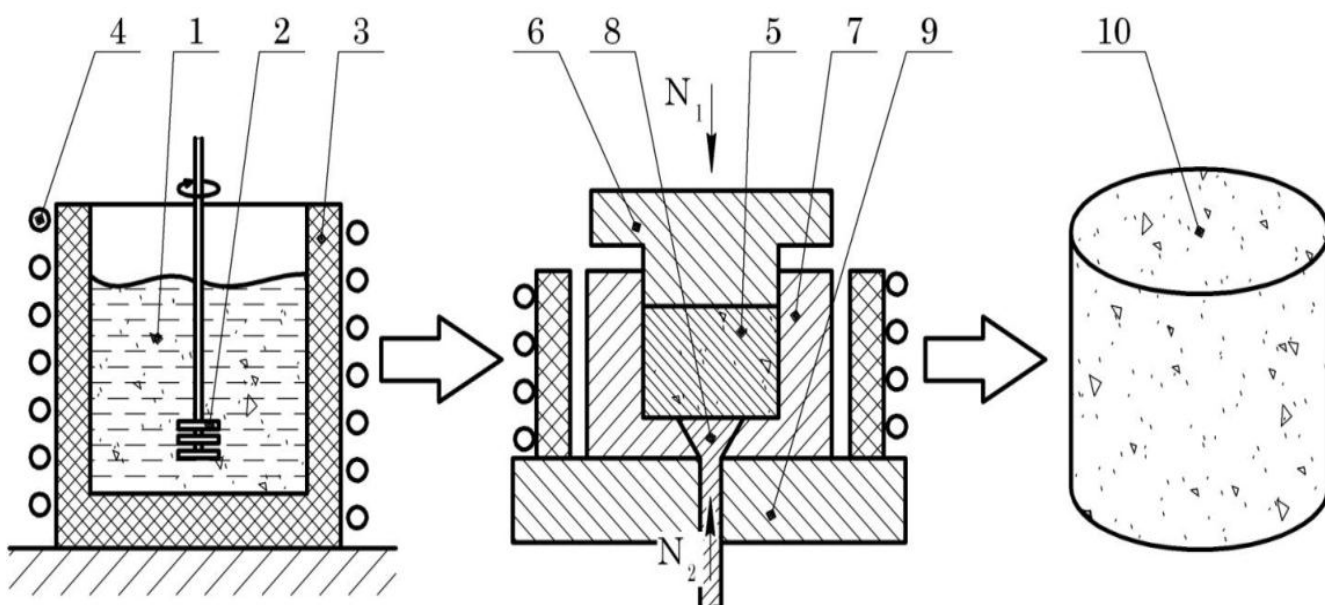


Рисунок 2.6 – Установка для получения лигатуры и композиционных материалов:
 1 - композиционный расплав; 2 - импеллер; 3 - тигель; 4 - нагревательный элемент;
 5 - расплав; 6 - пуансон; 7 - матрица; 8 - выталкиватель; 9 - основание; 10 – образец

2.4. Пробоподготовка для металлографического и механического исследования

Подготовка образцов для металлографического исследования включала в себя получение "темплетов на отрезном станке с алмазным кругом, а также последующее шлифование, полирование и химическое травление. Перед шлифованием темплеты закрепляли и заливали акриловой самотвердеющей пластмассой. Шлифовку проводили наждачными бумагами с уменьшением дисперсности частиц абразива. После шлифования на бумагах проводили чистовую полировку на корундовых пастах с мелкой зернистостью" [97-98].

Механические испытания образцов проводили (предел прочности на разрыв - σ_B , предел прочности на растяжение $\sigma_{0.2}$, г, ψ - твердость, относительное удлинение, %) при согласовании структурных показателей и их изменений на макро-и микроуровне.

Испытания на механические свойства и твердость проводили на приборах Эфиопского технического университета (Brinell (BHN, Tinius Olsen FH9, 2000) и (VN, Tinius Olsen, 2000).

Образцы подвергались механической обработке и полировке на различных размерах наждачной бумаги. Значения твердости определяли по стандартной формуле Бринелля, которая рассчитывается делением приложенной нагрузки (F) на площадь удельной поверхности углубления [98]. Как показано на Рисунке 2.7, стальной шарик индентора диаметра 5mm использован для того чтобы приложить нагрузку 750 кг в течение 15 секунд:

$$H = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (2.2)$$

где H - значение твердости по Бринеллю, (кг/мм²);

F - Приложенная нагрузка (кг);

D - диаметр шарика в миллиметрах (мм);

d - диаметр отпечатка в миллиметрах (мм).

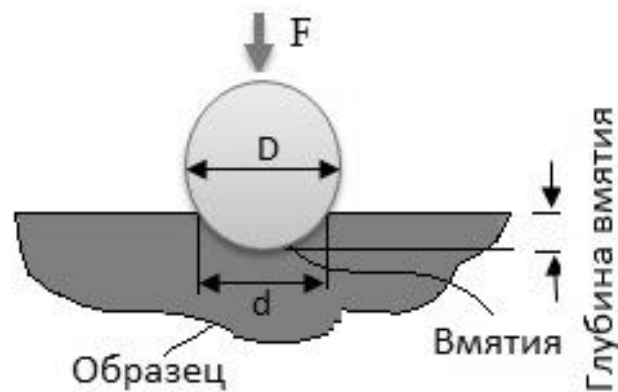


Рисунок 2.7 – Метод испытания твердости по Бринеллю

Для уточнения характера распределения частиц в алюминиевой матрице дополнительно проводили испытания по Виккерсу, используя расчеты усилия поверхностной зоны вмятия, от площади пирамидального алмазного индентора, как показано на Рисунке 2.8, под нагрузкой 30 кгс, при разных значениях давления.

После снятия нагрузки рассчитывается площадь вмятины, которую можно приблизительно определить по формуле:

$$A \approx \frac{d^2}{1.8544}. \quad (2.3)$$

Затем число VH вычисляется путем деления силы на площадь поверхности, как показано ниже:

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{1.8544F}{d^2} \left[\frac{\text{kgf}}{\text{mm}^2} \right], \quad (2.4)$$

где F - нагрузка в килограммах;

d - средняя длина диагонали, оставленной индентором (мм) [88].

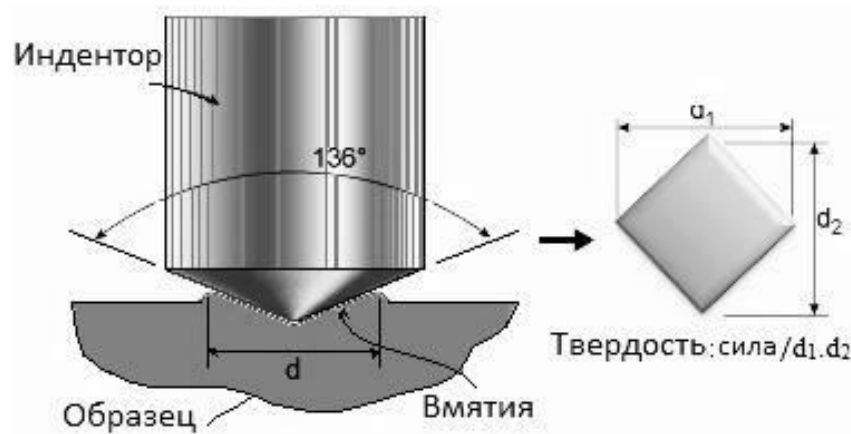


Рисунок 2.8 – Метод испытания твердости по Виккерсу

Далее образцы подготавливались согласно регламенту ASTM-E399-83 [98] для испытания усилия на изгиб. Было проведено по четыре измерения образцов, которым соответствуют кривые нагруженного состояния для композитов различного состава (Рисунок 2.9).

Кроме этого, для определения уровня ликвации частиц карбид кремния, отдельные образцы были подготовлены согласно ASTM-E399-83 [98] для испытания усилия на противоизгиб (Рисунок 2.10).

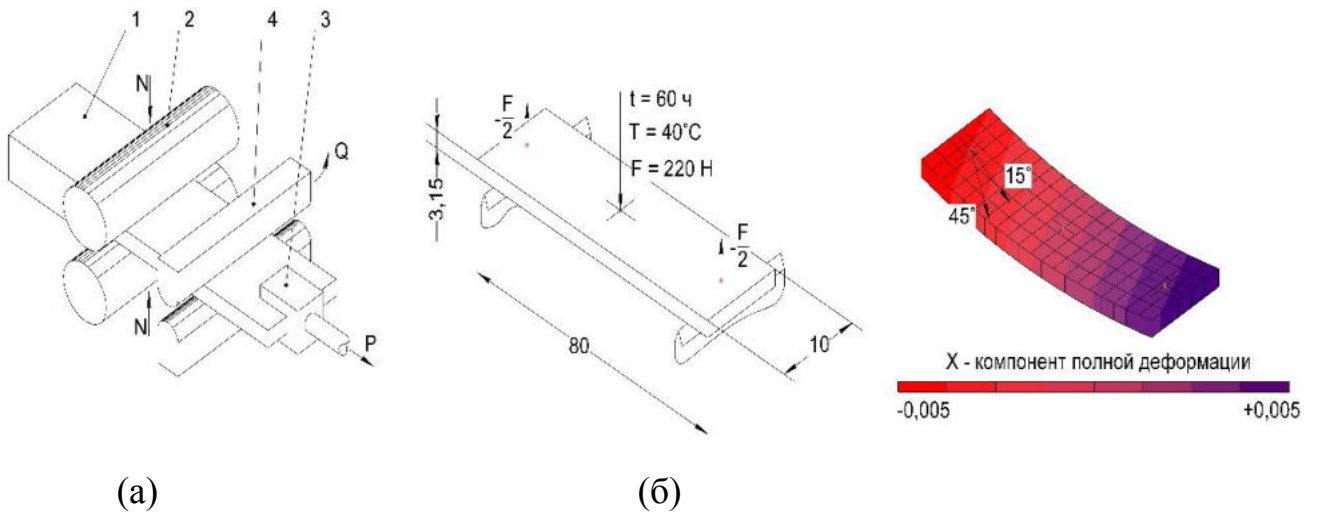


Рисунок 2.9 – Схема (а) получения лигатурной пластины Al–Mg–SiC в валках-кристаллизаторах: 1 – жидко-твердый расплав, 2 – валок-кристаллизатор; 3 – механизм протяжки; 4 – формирование заготовки; (б) заготовка

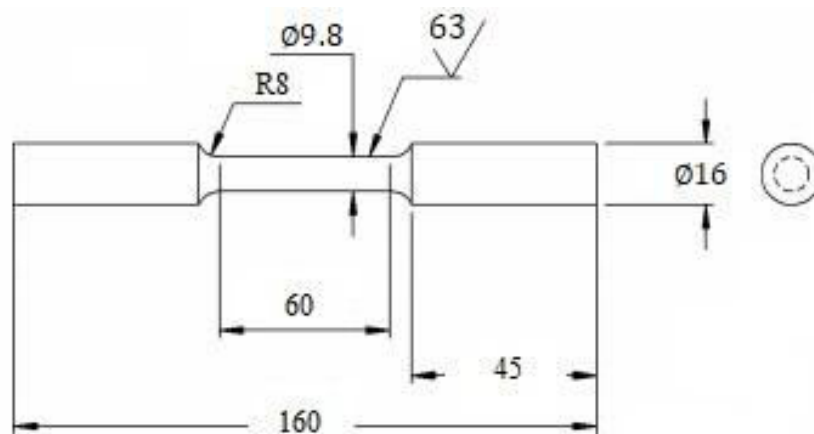


Рисунок 2.10 – Темплет (образец) заготовки

В ходе эксперимента было проведено по четыре измерения образцов, которым соответствуют кривые нагруженного состояния для композитов различного состава.

Выводы по главе 2

Для упорядочивания размерности карбидокремниевых частиц и фтористых солей после подготовки, измельчения и дробления отходов карбидокремниевой футеровки алюминиевых электролизеров в ходе исследования проводили

классификацию частиц при контроле размерности частиц в диапазоне измерений 100-1000 μm , при помощи Mastersizer 2000 ver 5.60.

Для определения химического состава частиц, лигатур и сплавов использовался рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный анализ, спектральный анализ (PANalytical® Epsilon3).

Анализ формы и площади поверхности частиц карбида кремния до и после их обработки в магниевом расплаве, выполнен с помощью анализатора площади поверхности Quantachrome Nova 3200e, методом БЭТ.

Механические испытания полученных образцов алюмо-матричных сплавов ($\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{\text{о}}$, γ , $\Psi_{\text{твердость}}$, относительное удлинение) при согласовании со структурными изменениями на макро и микроуровне были выполнены в лаборатории Эфиопского технического университета на разрывных машинах и динамическом микротвердомере DUH-211S (SHIMADZU, Япония).

Электронно-рентгеноскопическое и структурное исследование образцов алюмо-матричных сплавов для анализа распределения карбидокремниевых частиц в объеме алюминиевой матрицы выполнено при использовании сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 LMN с цифровой приставкой.

Экспериментальное исследование будет проведено на специальном лабораторном стенде в варьируемых технологических условиях. Технические измерения осуществлялись стандартными термомпарами, манометрами, диафрагмами и камерами прессования.

ГЛАВА 3 СИНТЕЗ АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫМИ ЧАСТИЦАМИ

3.1. Получение магний-карбидокремниевой промежуточной лигатуры из отходов катодной футеровки электролизеров

Для производства алюмоматричного сплава предлагается использовать дробленные отходы карбидокремниевой футеровки алюминиевых электролизеров, в состав которых входит целый комплекс фтористых солей, которые содержат в основном это составляющие криолита AlF_3 и NaF .

Большинство солей натрия, калия, магния, алюминия, и кальция, содержащихся в отработанной футеровке, являются водорастворимыми и при складировании отходов капитального ремонта ванны на открытых площадках (или в отвалах) могут выщелачиваться атмосферными осадками и загрязнять водоемы. С другой стороны, наличие ценных компонентов в отходах футеровки ставит задачу их извлечения, утилизации, и по возможности возврат (рециклинг) в собственное производство либо в смежные отрасли" [80-86].

Именно комплексное решение задач по утилизации при использовании дробленных и переработанных отходов карбидокремниевой футеровки в качестве армирующего материала, входящие в состав фтористых солей, в качестве флюсовой композиции при получении сплавов со встроенными частицами карбид кремния.

Разработка способов и условий модифицирования алюминия частицами SiC со средним размером 100-1000 μm , полученными после механической обработки отходов карбидокремниевой футеровки. Как показано в Таблицах 3.1 и 3.2, для текущего исследования были рассмотрены четыре выборки. Изменения свойств в каждом образце зависит от процентного содержания армирующего и матричного материала.

Таблица 3.1 – Результаты определения твердости (BHN)

№	Состав		Средний диаметр вмятия, мм	BHN
1	4,0 % карбида кремния, 1,0 % магния	95,0 % алюминия марки 6063	1,69	57,75
2	8,0 % карбида кремния, 1,5 % магния	90,5 % алюминия марки 6063	1,64	60,85
3	12,0 % карбида кремния, 2,0 % магния	86,0 % алюминия марки 6063	1,60	64,31
4	16,0 % карбида кремния, 2,5 % магния	81,5 % алюминия марки 6063	1,47	76,31
5	20,0 % карбида кремния, 3,0 % магния	77,0 % алюминия марки 6063	1,56	67,95

Таблица 3.2 – Результаты определения твердости (VH)

№	Состав		Средний диаметр вмятия, мм	VH
1	4,0 % карбида кремния, 1 % магния	95,0 % алюминия марки 6063	0,507	75,194
2	8,0 % карбида кремния, 1,5 % магния	90,5 % алюминия марки 6063	0,502	79,248
3	12,0 % карбида кремния, 2,0 % магния	86,0 % алюминия марки 6063	0,494	77053
4	16,0 % карбида кремния, 2,5 % магния	81,5 % алюминия марки 6063	0,475	83,060
5	20,0 % карбида кремния, 3,0 % магния	77,0 % алюминия марки 6063	0,498	75,325

Известно, что "основные технологические процессы проходят в несколько этапов, и их сущность заключается в предварительной подготовке карбидокремниевых частиц (дробление и измельчение пропитанной фторсолями футеровки SiC из отключенных алюминиевых электролизеров), классификации частиц на ситах, получении лигатуры с магнием - карбидокремниевыми частицами" [92-94].

Рентгенофазовый анализ состава боковой футеровки современного алюминиевого электролизера показал, что в ее состав входят такие элементы как AlF_3 , Na_3AlF_6 , MgF_2 , CaF_2 , которые могут быть использованы в виде флюсовой композиции для повышения уровня адгезии, а также вывода газовых и шлаковых включений из расплава.

Карбидокремниевую футеровку алюминиевых электролизеров (SiC+фторсоли) подвергали механическому измельчению в дробилке фирмы RETCH и истирателях, с целью уменьшения размера частиц до необходимого значения. По мере уменьшения размера частиц отношение площади поверхности к общему объему частицы увеличивается. Распределение частиц по размерам (Рисунок 3.1) анализировали с помощью Mastersizer 2000 ver 5.60.

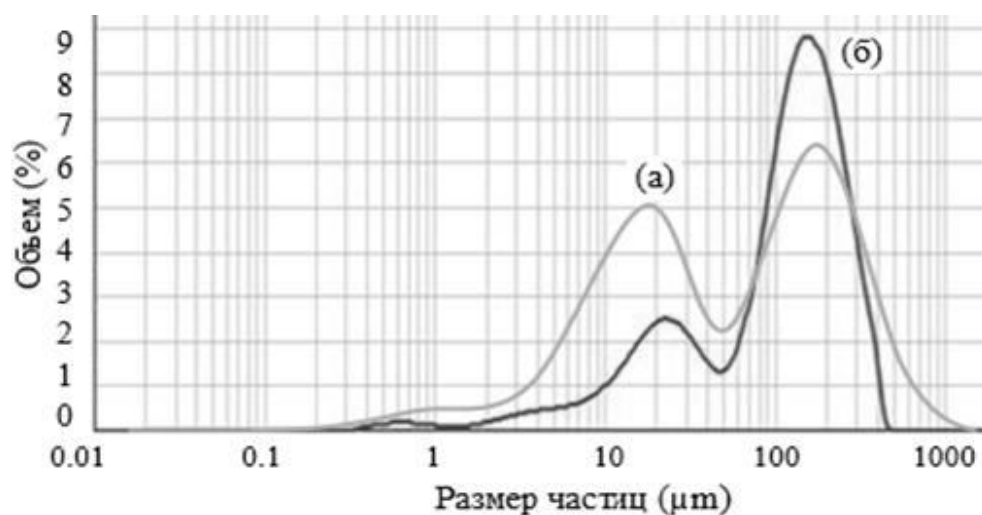


Рисунок 3.1 – Распределение частиц по размерам после классификации: а – предварительно дробленные SiC; б – обработанных в расплаве SiC-Mg

Результаты испытаний описываются использованием средневзвешенного значения площади поверхности d [3,2] $= \frac{\sum d^3}{\sum d^2}$ и среднего по объему диаметра d [4,3] $= \frac{\sum d^4}{\sum d^3}$. Согласно результату теста, средний размер частиц, который является фактически смесью SiC и Mg изменяется от 100μm к 1000μm.

Анализ поверхности карбидокремниевых частиц методом БЭТ, до и после обработки в магниевом расплаве, измеряли при помощи анализатора площади поверхности Quantachrome Nova 3200e. В результате, для данных условий было получено уравнение БЭТ для различного содержания магния и карбидакремниевых частиц [92]:

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{P}{P_0} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}, \quad (3.1)$$

где P и P_0 равновесие и давление насыщения адсорбатов при температуре адсорбции; v - количество адсорбированного газа;

$m - V_m$ однослойный адсорбированный газ;

c - константа БЭТ:

$$c = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right), \quad (3.2)$$

где E_1 это тепло адсорбции для первого слоя и E_L тепло адсорбции для второго и более высоких слоев, и равно теплу сжижения.

Уравнение (3.1) является изотермой адсорбции, и может быть построено прямой линией с $\frac{1}{v} \left[\left(\frac{P}{P_0} \right) - 1 \right] \frac{1}{v} \left[\left(\frac{P}{P_0} \right) - 1 \right]$ по оси y и $\varphi = \frac{P}{P_0} = \frac{P}{P_0}$ по оси x В соответствии с экспериментальными результатами. Линейная зависимость этого уравнения поддерживается только в диапазоне $0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,035$. Значение уклона A и Y перехвата I линии используются для расчета монослойного количества адсорбированного газа v_m и константы ставки c . Для рсчетов и обоснования можно использовать следующие уравнения:

$$v_m = \frac{1}{A+I}, \quad (3.3)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I}. \quad (3.4)$$

Метод БЭТ используется в данном случае для расчета площадей поверхности частиц SiC до и после обработки магнием, где их общая площадь $S_{\text{всего}}$ и удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ рассчитывается по формулам (3.5) и (3.6):

$$S_{\text{всего}} = \frac{v_m N_S}{V}, \quad (3.5)$$

$$S_{\text{БЭТ}} = \frac{S_{\text{всего}}}{\alpha}, \quad (3.6)$$

где V_m - объем адсорбата газа,

N - это число Авогадро,

α - адсорбционно-сечение для адсорбции разных видов,

V - молярный объем адсорбата в газовой фазе, для твердого образца или адсорбента.

Изучали частицы с различной концентрацией, имеющие следующий состав: 12 мас. % SiC + 2 Mg и 16 мас. % SiC + 2,5 Mg. На Рисунках 3.2, 3.3, 3.4 и 3.5 показаны различные уровни адсорбции магния на поверхности карбидокремниевых частиц, т.е. степень покрытия частиц, которое в целом является линейным с положительным уклоном.

Нелинейный уровень десорбции указывает на то, что существуют частицы с низким уровнем смачиваемости магниевым расплавом. Видно, что состав промежуточной лигатуры 8 % SiC+1,5 % Mg имеет более стабильные показатели, и минимальные расхождения в уровне адсорбции и десорбции.

На рентгеновских дифрактограммах (Рисунок 3.6) наблюдались пики карбида кремния. Максимальные пики наблюдаются при 36° и 47° . Кроме того, некоторые пики низкой интенсивности наблюдались на уровне 23° и 33° для фторида алюминия натрия и силиката кальция.

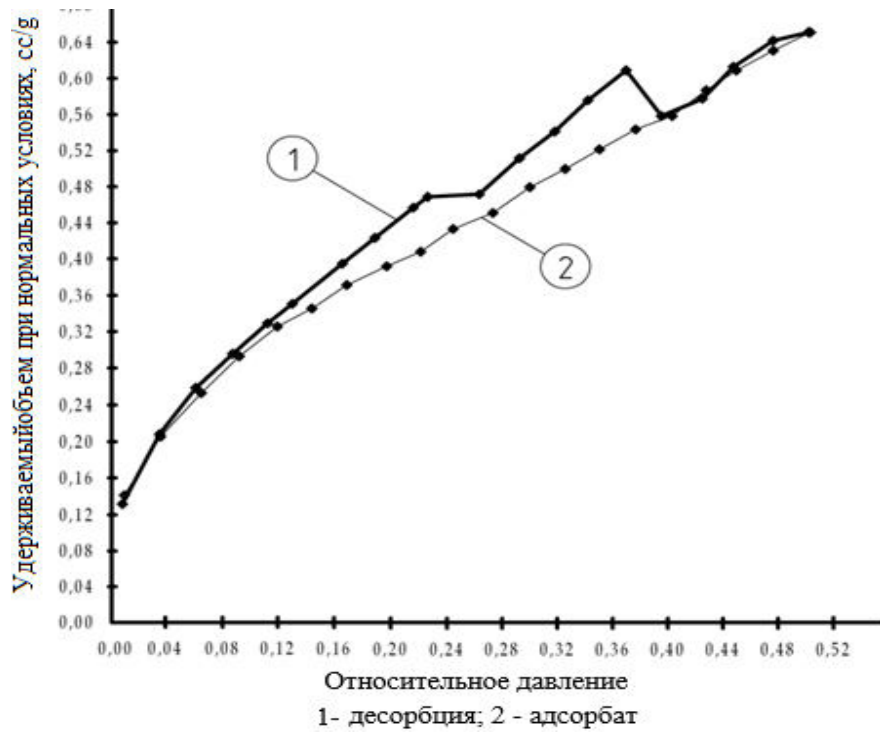


Рисунок 3.2 – БЭТ измерение площади поверхности армирования композита 4 % SiC + 1 % Mg

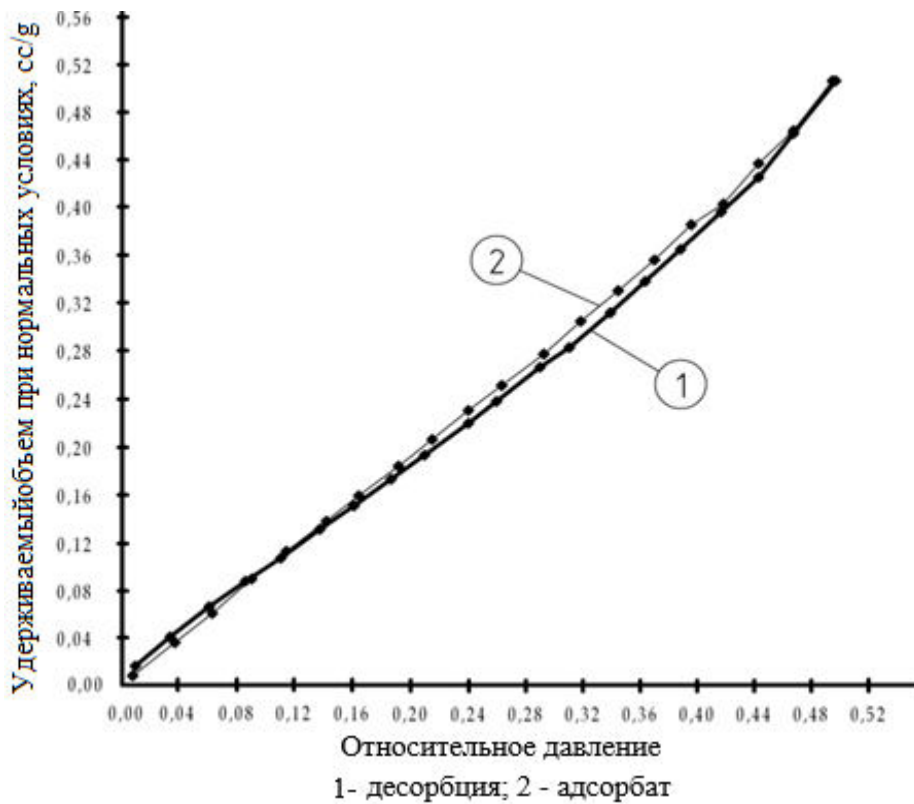


Рисунок 3.3 – БЭТ измерение площади поверхности армирования композита 8 % SiC + 1,5 % Mg

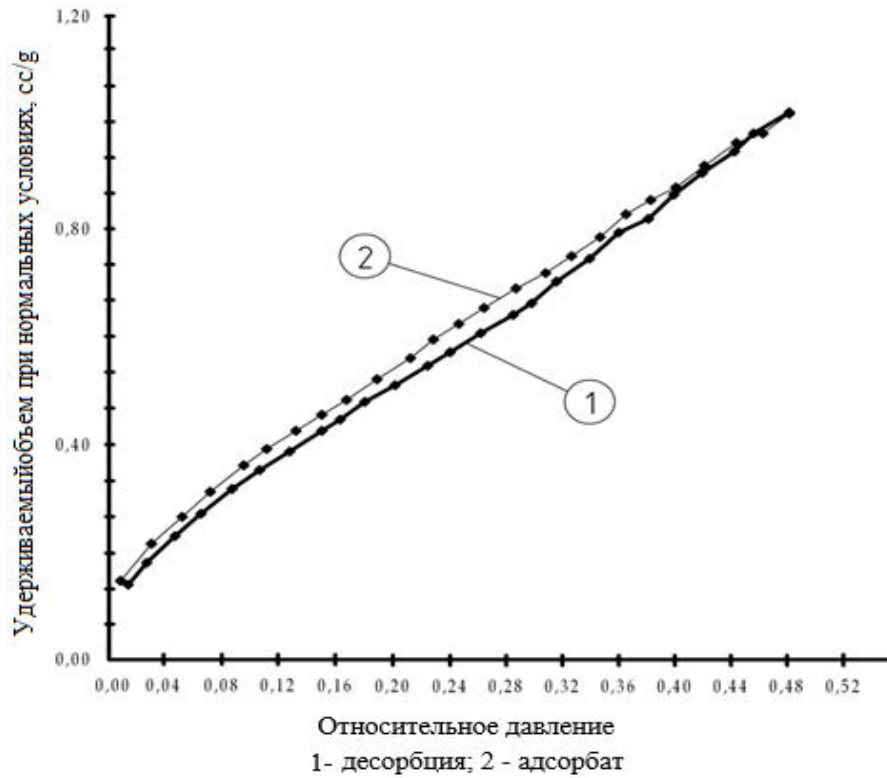


Рисунок 3.4 – БЭТ измерение площади поверхности армирования композита 12 % SiC + 2 % Mg

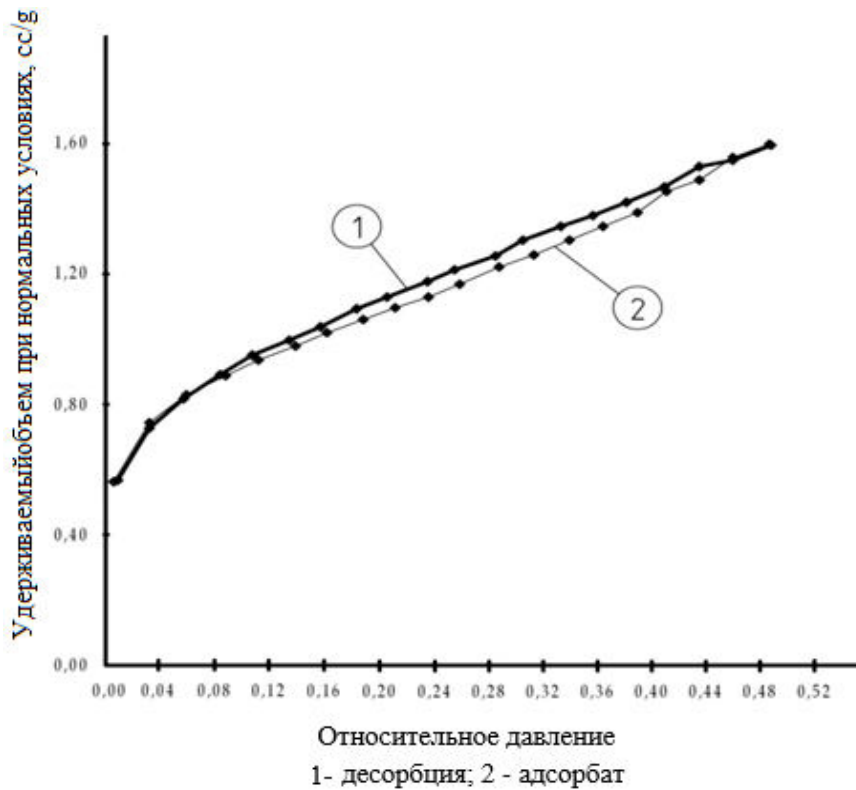


Рисунок 3.5 – БЭТ измерение площади поверхности армирования композита 16 % SiC + 2,5 % Mg

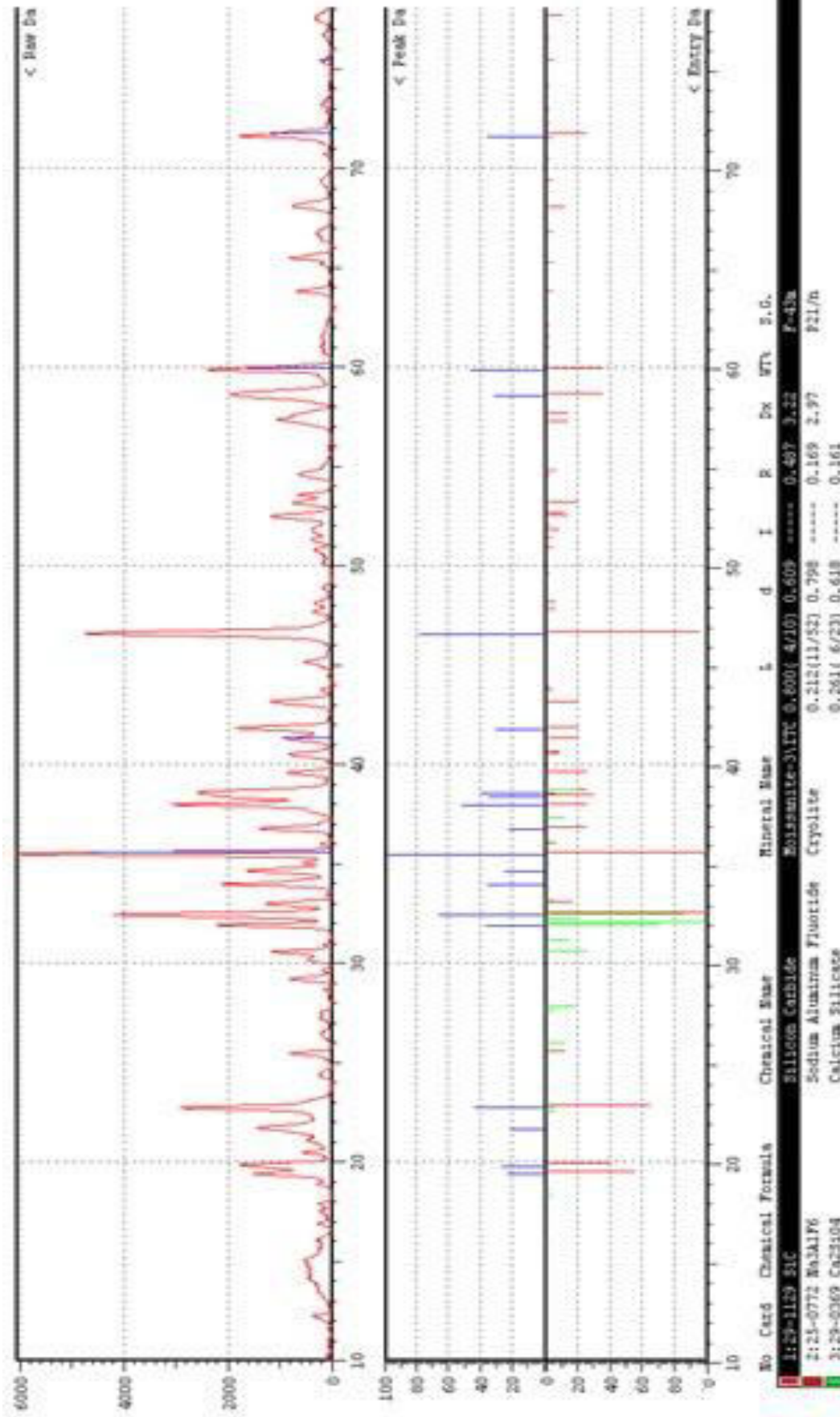


Рисунок 3.6 – Результаты порошковой SiC и соли рентгеновской дифракции

Результаты эксперимента показали, что незначительная добавка фторида натрия, алюминия и фторидов кальция и магния алюминия (порядка 5-10 %) присутствует в порошковой смеси, что демонстрируется Рисунком 3.7. Фториды данных металлов входят в состав пропитанной боковой футеровки, и следовательно являются составляющей порошковой смеси в которой выполняют роль флюсовой композиции улучшают смачиваемость для последующей связи с матрицей алюминия" [95].

При больших увеличениях на электронном микроскопе, микроструктура на лигатуре смешения SiC+Mg отчетливо виден светлый фон, представляющий частицы флюса, на котором видно, как распределены фазы NaF+AlF₃, и как, крупные включения темного цвета соответствуют общей фазе промежуточной лигатуры SiC+Mg.

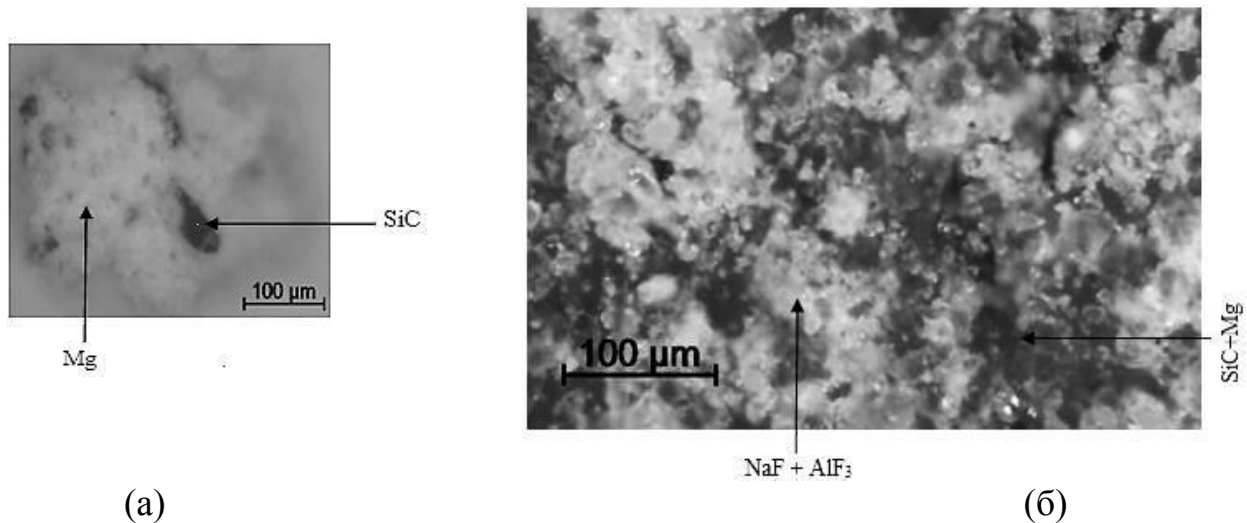


Рисунок 3.7 - (а) Микроструктура смеси SiC+Mg (б) Частица SiC-Mg

После добавления магния, интенсивность изменила свои значения особенно и после смешения магния с порошком карбидокремния. Анализ рентгеновского снимка (XRD) показал, что существуют характерные пики для SiC, и MgO. На Рисунке 3.8 образцов видно, что кроме этих фаз существует несколько

промежуточных фаз и процесс может быть доведен через серию последовательных реакций до образования соединения $MgAl_2O_4$.

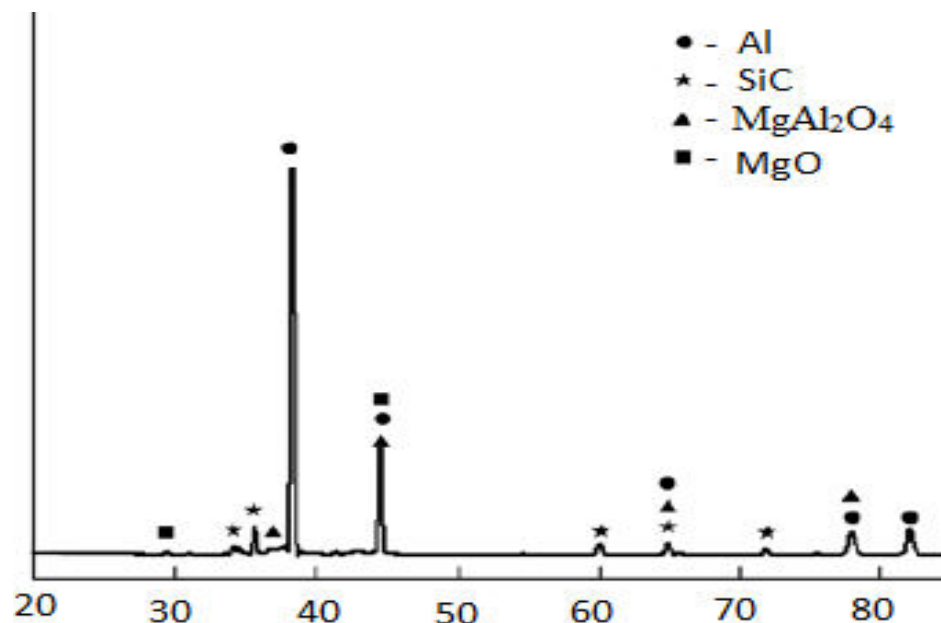


Рисунок 3.8 – Рентгеноструктурный анализ алюмоматричного сплава

В результате процесс протекает несколько реакций:



Алюминий реагирует с SiO_2 в виде Al_2O_3 по следующим реакциям:



Магний взаимодействует с Al_2O_3 по следующим реакциям:



Смачиваемость между расплавом Al и магнием с частицами SiC снижается за счет изменения поверхностного натяжения конечного расплава алюминиево-магниевого сплава с SiC частиц. Этот показатель помогает достигнуть однородного распределения частиц в матрице и высокой межфазной прочности сцепления.

Кремний участвует в промежуточных реакциях при образовании интерметаллического соединения Mg_2Si . Межфазный слой образуется в результате

реакции между материалом матрицы и армирующими материалами. Эта подтверждает тот факт, что добавка Mg улучшает смачиваемость и обеспечивает перемещение коагулированных частиц в объеме матрицы расплава. Измельченный порошок частиц SiC и магния при добавке небольшого количества (до 3,5%) флюса – фторидов кальция, алюминия и натрия был проанализирован с помощью рентгеноструктурного анализа.

В результате опытов доказано, что магний, который был выбран в качестве наиболее эффективного смачивающего агента, удовлетворяет вышеуказанным условиям, и снижает образование оксидов алюминия на поверхности SiC частиц при их вводе в расплав. Схема покрытия поверхности частиц SiC магнием представлена на Рисунке 3.9.

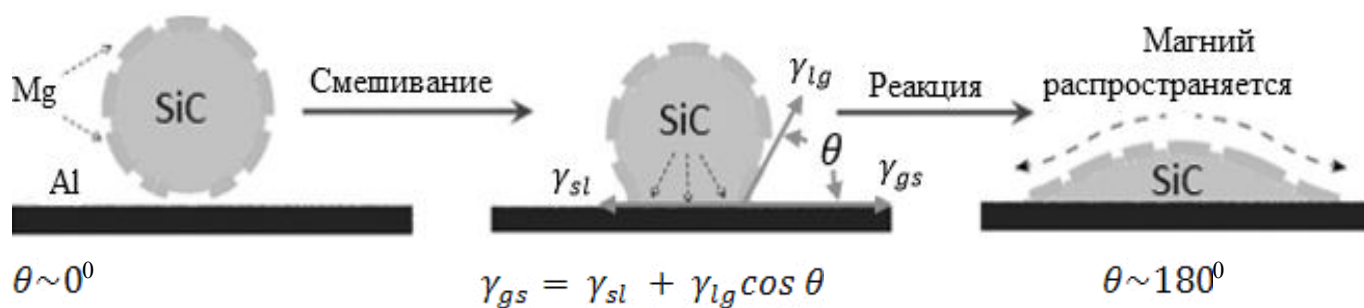


Рисунок 3.9 – Схема (модель) покрытия поверхности карбидокремниевых частиц магнием

Значения γ_{gs} , γ_{sl} и γ_{lg} представляют собой межфазные энергии между твердой, жидкой и газовой фазами. С точки зрения энергии смачивания адгезионная работа W_{ad} - это энергия, необходимая для разделения единичной площади (Дж/м²) поверхности раздела жидкого твердого тела в соответствии с уравнением 3.11.

$$W_{ad} = \gamma_{lg} (1 + \cos \theta). \quad (3.11)$$

Углы соприкосновения (θ) описывают смачиваемость, при $\theta = 0$ является идеальной смачиваемости, $0 < \theta < 180$ частичное смачивание и $\theta = 180$ не смачивания.

Средний уровень смачиваемости составил 87,15%, что в дальнейшем гарантирует встраивание и выравнивание частиц в объеме алюминиевой матрицы расплава. Это подтверждается результатами (Рисунок 3.10) полученных изображений участков лигатуры при помощи сканирующего рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 (Shimadzu), с помощью которого определен уровень смачиваемости и покрытия частиц.

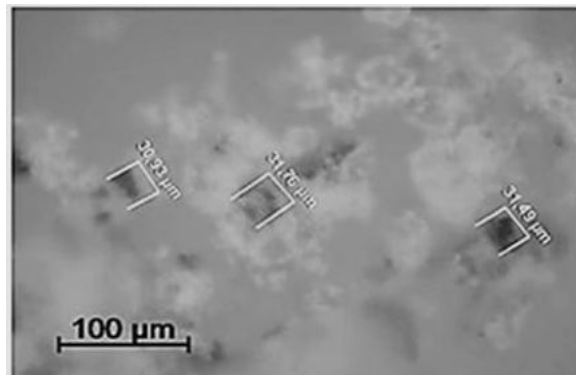


Рисунок 3.10 – Формы карбидокремниевых частиц, покрытые магниевым расплавом

3.2. Анализ плотности композитов

Экспериментальная плотность композитов измеряется по следующему уравнению [99]:

$$\Pi = \frac{M_a \times \Pi_B}{M_a - M_B}, \quad (3.12)$$

где Π = Плотность композитов (г/мм^3),

Π_B = плотность воды (г/мм^3),

M_a = масса образца в воздухе (г),

M_B = масса пробы в воде (г).

Пористость композитов оценивается по теоретическим и фактическим плотностям. Результаты эксперимента представлены в Таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 - Теоретическая пористость композитов

Состав			Теоретическая плотность (г/мм ³)	Пористость
SiC (%)	Mg (%)	Al (%)		
8	1,0	91,0	0,002516	4,209
12	1,5	86,5	0,002728	6,156
16	2,0	82,0	0,002737	6,845
20	2,5	77,5	0,002747	8,624

Таблица 3.4 – Экспериментальные данные пористости композитов

Состав			Экспериментальная плотность (г/мм ³)	Пористость
SiC (%)	Mg (%)	Al (%)		
8,0	1,0	91,0	0,00241	4,209
12,0	1,5	86,5	0,00256	6,156
16,0	2,0	82,0	0,00255	6,845
20,0	2,5	77,5	0,00251	8,624

Выводы по главе 3

Научное положение 1. Максимальная смачиваемость, и покрытие поверхности частиц карбидокремния магниевым расплавом на уровне 75-85% обеспечивается при их размере 400-600 мкм, и заданном содержании фторида натрия – 1,5%, фторида кальция – 0,5%, фторида алюминия – 2,2%, при рабочей температуре процесса 620-650°C.

1. Рентгенофазовый анализ состава боковой футеровки современного алюминиевого электролизера показал, что в ее составе присутствуют AlF_3 , Na_3AlF_6 , MgF_2 , CaF_2 , которые могут быть использованы в виде флюсовой композиции для повышения уровня адгезии, и вывода газовых и шлаковых включений из расплава.

2. Предварительное смешение SiC частиц в потоке магниевом расплава в виде промежуточной лигатуры создает устойчивое покрытие поверхности частиц (75-

85%), и определяет условия для равномерного распределения в алюминиевом сплаве без образования оксидов.

3. Флюсовая композиция (AlF_3 , NaF , CaF_2 , MgF_2), входящая в состав отходов боковой футеровки алюминиевых электролизеров в количестве 8-12% обеспечивает эффективный отвод через шлакообразование оксидов и неметаллических включений в процессе сплавления промежуточной лигатуры Mg-SiC с алюминием, а также создает условия для равномерного распределения частиц, которые выступают центрами кристаллизации в алюминиевой матрице.

4. Смачиваемость между расплавом Al и магнием с частицами SiC снижается за счет изменения поверхностного натяжения конечного расплава алюминиево-магниевого сплава с SiC частиц. Этот показатель помогает достигнуть однородного распределения частиц в матрице и высокой межфазной прочности сцепления за счет высокого уровня смешиваемости более 80 %.

ГЛАВА 4 ОБОСНОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ СПЛАВОВ С КАРБИДОКРЕМНИЕВЫМИ ЧАСТИЦАМИ

4.1. Влияние структурных особенностей алюмоматричных сплавов на механические свойства литых заготовок

Для получения зависимости и соотношений элементов химического состава композита с уровнем механических свойств заготовок и для определения структурных образований при вводе карбидокремния в расплав алюминия (в различном соотношении с Mg). Проведен энергодисперсионный рентгеновский спектроскопический (ЭЦП) и сканирующий электронно-микроскопический анализ композита, содержащий различное содержание карбида кремния и магния, для оценки характера расположения частиц в матрице, и уровня дисперсии эвтектик.

Анализ сканирования участков шлифов, выполненный при помощи электронного микроскопа подтверждает, что и частицы магния и карбида кремния присутствуют внутри композитов. Результаты исследования показали, что основными компонентами образцов являются алюминий, кремний и магний, что соответствует полученным пикам.

Проведена серия опытов с различной массовой долей Al и SiC+ Mg лигатуры. Результаты электронномикроскопического анализа также подтверждают рациональное включение частиц карбида кремния с магниевым покрытием в алюминиевую матрицу, что подтверждается соотношением площади и формы зеренной структуры, расположенной вокруг каждой частицы карбида кремния. Расчеты показали, что отклонение по площади зерен составляет 8-10%. Видно, что "микроструктура образующегося КММ представлена матрицей на основе алюминия, которая упрочнена каркасом из Al+Mg лигатуры" [99]. Электронное изображение шлифов поверхности полученных материалов указывает на то, что при первых порциях композита в алюминии, когда лигатура SiC+Mg вступает в контакт,

образуются зародыши эвтектических соединений, с поледующим дроблением колоний матрицы, и формированием равномерной зеренной структуры вокруг центра кристаллизации, т.е. частицы композита (карбидокремния).

Также видно, что в результате предварительной обработки карбидокремниевой футеровки для прошков в работе был достигнут высокий уровень смачиваемости частиц SiC магнием, которые в отличие от чистых карбидокремниевых частиц (порошков) имеют более тесный контакт с матричным материалом. Таким образом, это доказывает, что такой характер взаимодействия позволяет увеличить энергию твердого тела частицы, и снизить поверхностное натяжение и межфазную энергию на границе твердожидкого состояния для получения наилучших механических свойств композитов.

Микроструктура комплексного материала представлена матрицей на основе алюминия, которая упрочнена каркасом из Al+Mg лигатуры с центрами кристаллизации из карбидокремниевых частиц.

В ходе исследования была проведена серия опытов с различным использованием массовой доли Al и SiC+ Mg лигатуры. В этом случае можно полагать, что моделируется поэтапность прохождения процесса, когда первоначальная массовая доля SiC+Mg лигатуры соответствует начальному этапу процесса синтеза (Рисунок 4.1). Электронное изображение поверхности композитов показывает, что когда подаваемые первые порции алюминия вступают в контакт с основной массовой долей SiC+Mg лигатуры происходит формирование первичных эвтектик как бы «разрезающих» алюминиевую матрицу. После этого, ростом концентрации начинает формироваться зеренная структура, которая в итоге и будет определять механические свойства изделия. Характер распределения частиц, размер зерна, частота эвтектических связей, форма самой частицы и ее активная поверхность в итоге определяют характерные особенности микро- и макроструктуры.

Элемент	Масс. %	Атомный, %
Al K	95,32	95,28
Mg K	0,50	0,65
Si K	2,59	2,51
C	1,59	1,56
Итого	100,00	

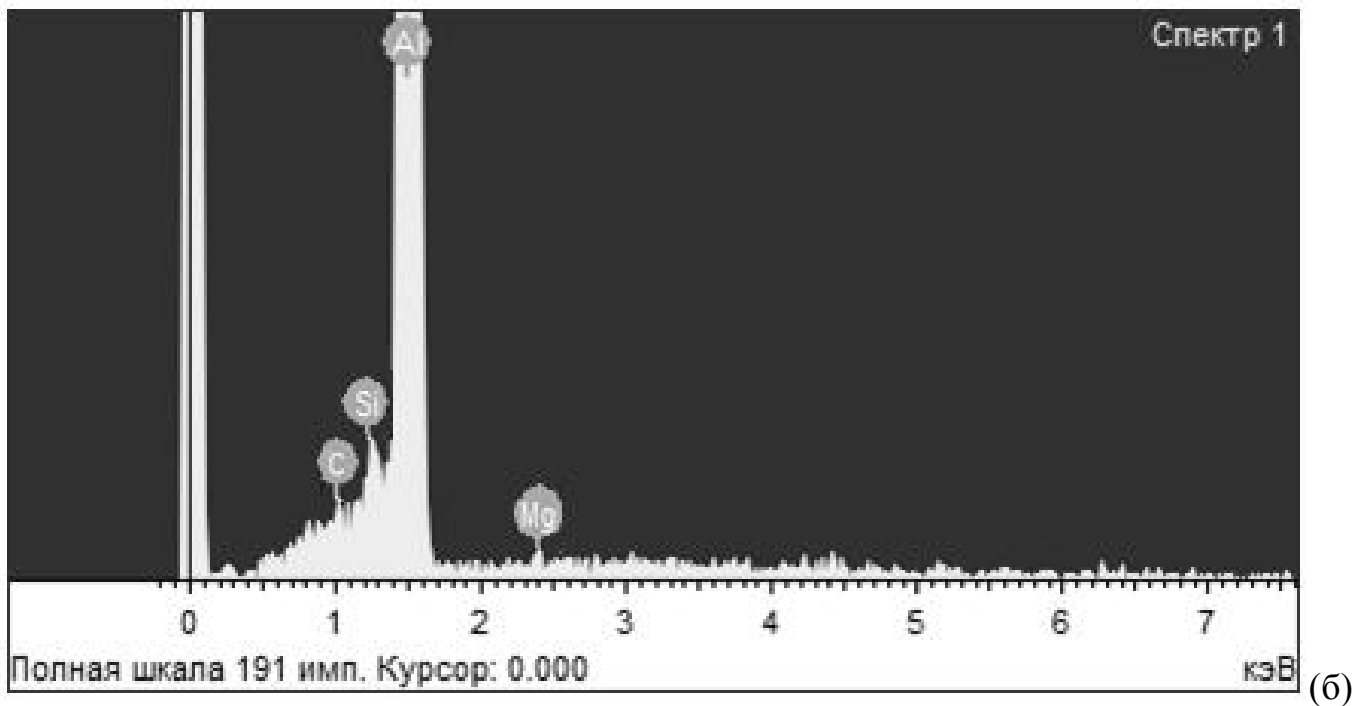
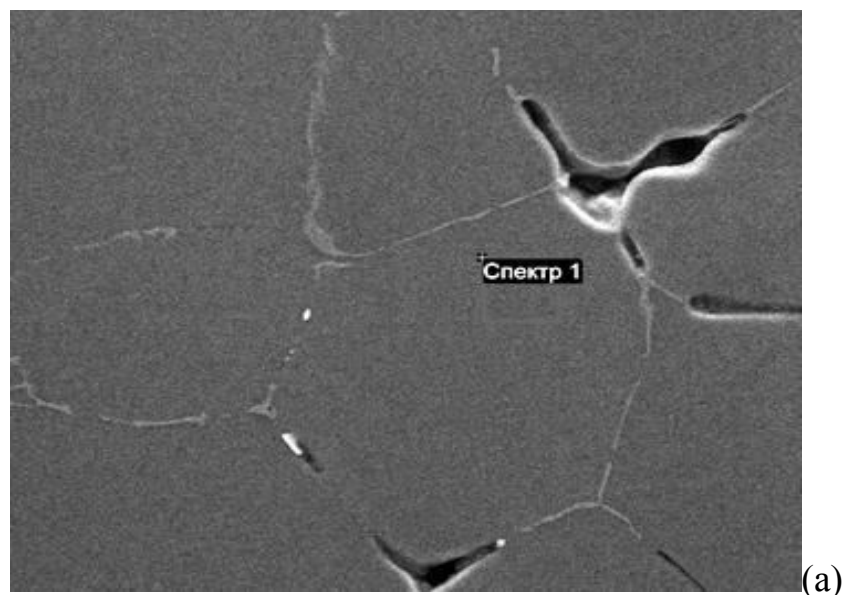


Рисунок 4.1 – Электронное изображение поверхности композитов (а) и спектры определенных элементов (б) (проба №1)

Кроме этого, микроструктурная особенность каждого их исследуемых участков материала показывает, что ввод магния в качестве покрытия и его распределение по поверхности частицы влияет на ее расположение в алюминиевой металлической матрице. Наиболее наглядно это видно при оптической

металлографии (Рисунки 4.2 и 4.3). Покрытые магнием частицы SiC проявляются как белые или серые пятна.

Элемент	Весовой %	Атомный, %
Mg K	0,89	0,86
Al K	95,32	95,28
Si K	2,19	2,11
C K	1,60	1,75
Итоги	100,00	

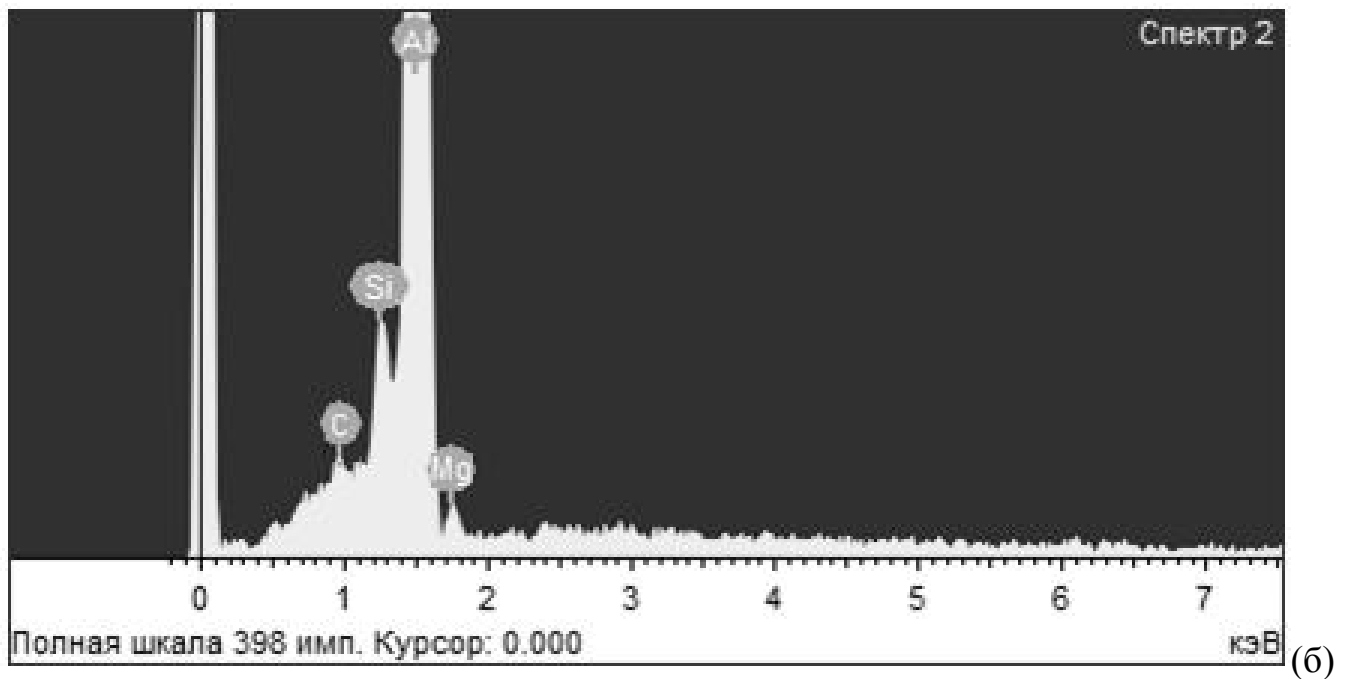
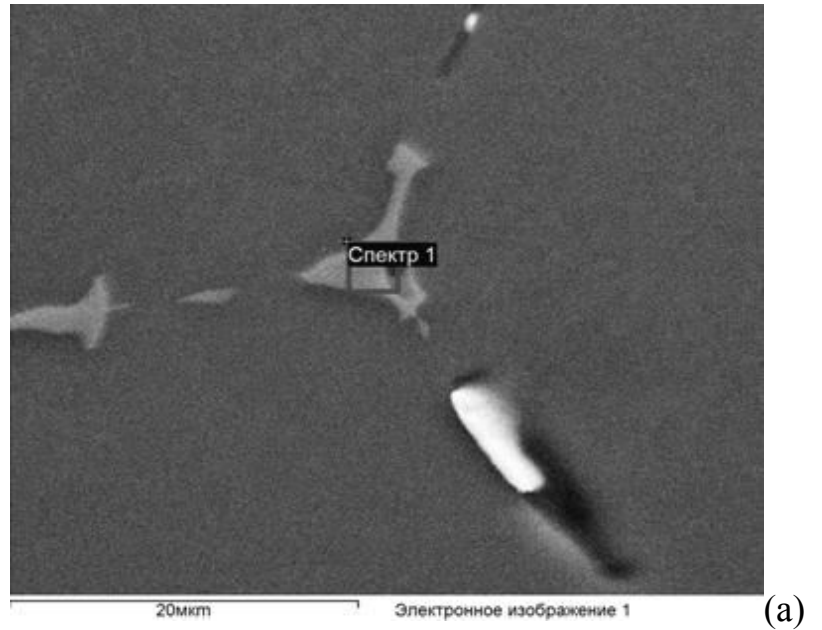


Рисунок 4.2 – Электронное изображение поверхности композитов (а) и спектры определенных элементов (б) (проба №2)

На шкале видно, что большинство частиц SiC появляются вначале растущих твердых зерен, которые заканчиваются на границах зерен.

Элемент	Весовой %	Атомный, %
	84,90	87,93
Si K	8,24	6,14
Mg K	4,15	3,41
C K	2,71	2,52
Итоги	100,00	

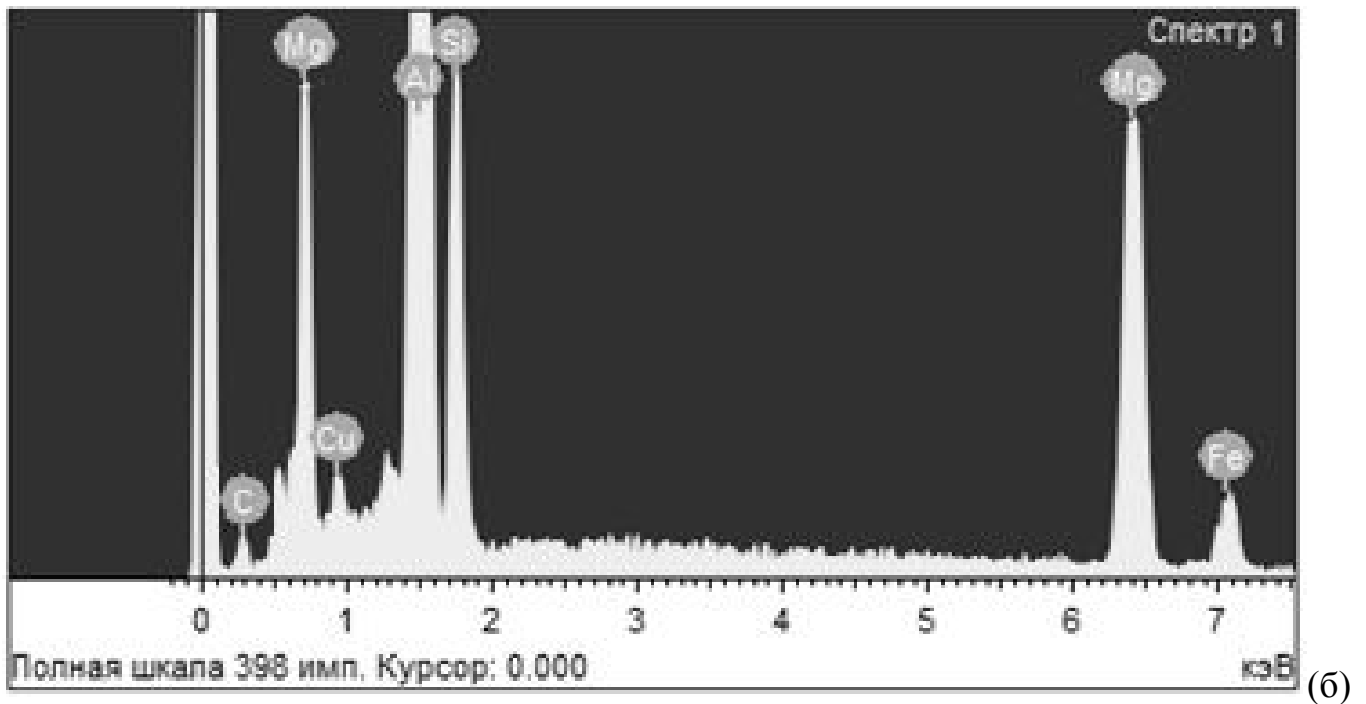
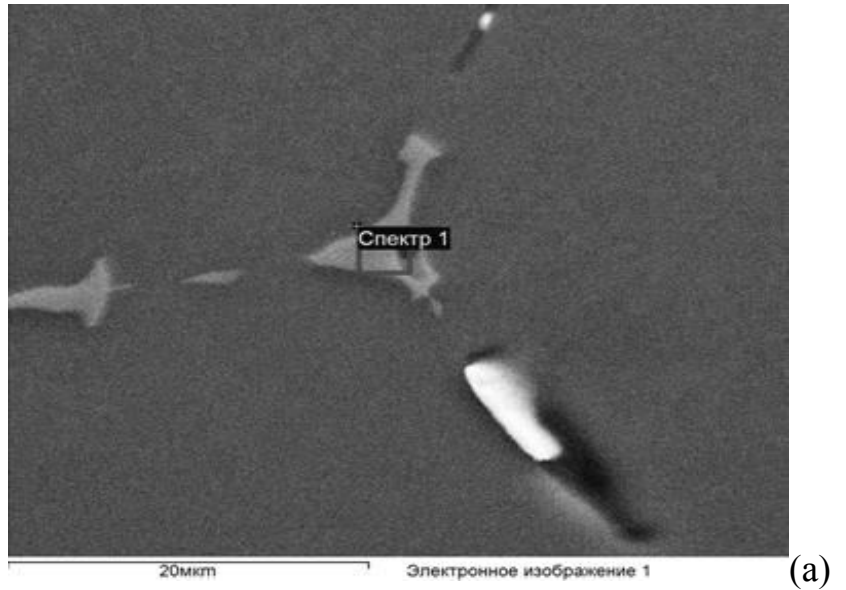


Рисунок 4.3 – Электронное изображение поверхности композитов (а) и спектры определенных элементов (б) (проба №3)

Несколько осколков наноразмерных частиц SiC, по-видимому, находятся

внутри зерен, предположительно между боковыми сторонами дендрита. В другом случае крупные частицы SiC наблюдаются вблизи центров зерен, что позволяет предположить, что они являются местами зарождения зеренной структуры (Рисунке 4.4).

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
Mg K	2,59	2,51
Al K	92,31	89,41
Si K	3,50	5,55
C K	1,60	2,53
Итоги	100,00	

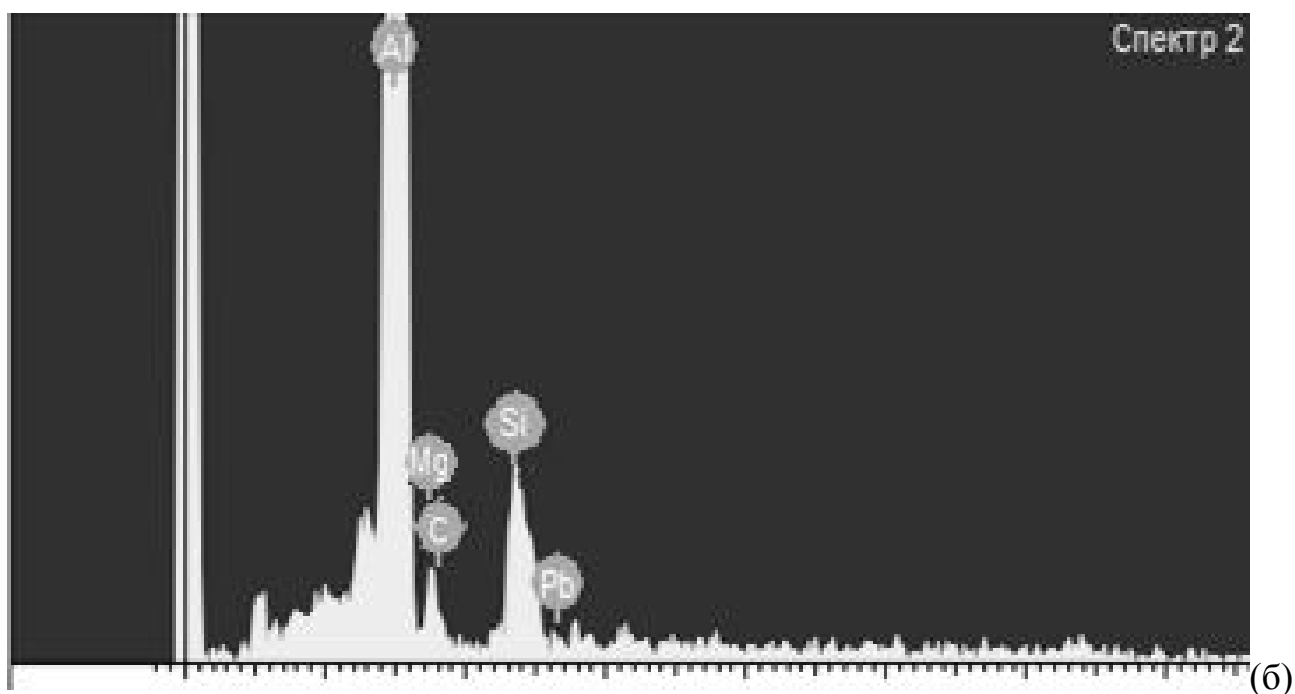
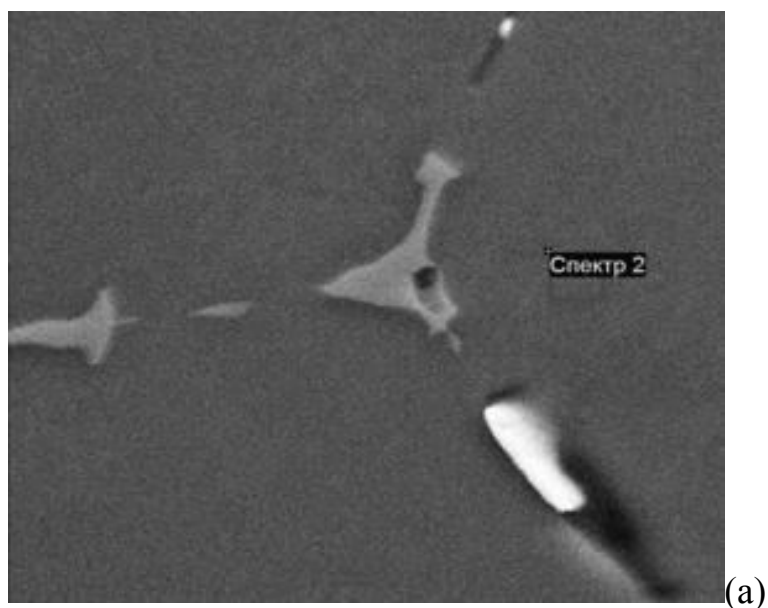


Рисунок 4.4 – Электронное изображение поверхности композитов (а) и спектры определенных элементов (б) (проба №4)

На шкале видно, что частиц раздробленные, и их поверхность гладкая, что свидетельствует неудовлетворительном распределении частиц в матрице, а не в уровне когезии частицы в матричном материале. Иначе говоря, композитный материал имеет дефекты структуры в результате разрушения самих твердых частиц. Кроме того, неравномерное распределение армирующего материала позволяет линиям дислокации эвтектик свободно перемещаться в матрице. Следовательно, прочность материала значительно снижается, что подтверждается механическими испытаниями.

4.2. Рентгеноструктурный анализ алюмоматричного сплава

Рентгенофазовый анализ образцов, полученного сплава, показал (Рисунок 4.5), что кроме этих фаз существует несколько промежуточных фаз, и процесс может быть происходить через серию последовательных реакций.

Автором ранее было установлено, что в "результате металлографических и рентгеноструктурных исследований установлено, что матрицей полученного композиционного материала является алюминиевый сплав с Al-Mg с распределенными эвтектиками, а основные фазы внедрения – карбид кремния" [100]. Это позволяет регулировать механические свойства изделия, изменяя химический состав сплав, условия ввода частиц и параметры процесса. Смачиваемость между расплавом и частицами SiC покрытыми магнием снижается за счет изменения поверхностного натяжения конечного расплава алюминиево-магниевого сплава с карбида кремния частиц.

Этот показатель помогает достигнуть однородного распределения частиц в матрице с высокой межфазной прочностью сцепления. В результате опытов доказано, что максимальная смачиваемость и покрытие поверхности частиц карбидокремния магниевым расплавом на уровне 75-85% обеспечивается при их габаритах порядка 400-600 мкм, при содержании фторида натрия до 1,5%, фторида кальция до 0,5%, фторида алюминия до 2,2%.

Поскольку из представленных выше реакций, смачиваемость между расплавом Al и лигатурной составляющей Mg с частицами SiC снижается за счет изменения значения поверхностного натяжения алюминиево-магниевого расплава (Рисунок 4.5). Этот показатель особенно влияет на однородное распределение частиц в алюминиевой матрице, и создание высокой межфазной прочности сцепления частиц, поскольку обеспечивает перемещение частиц внутри матрицы. В итоге этот фактор определяет прочность всего каркаса, и создает условия для высоких механических характеристик. Таким образом, показатели растяжения твердости могут служить характерной оценкой уровня самачиваемости при согласовании со структурным анализом заготовки.

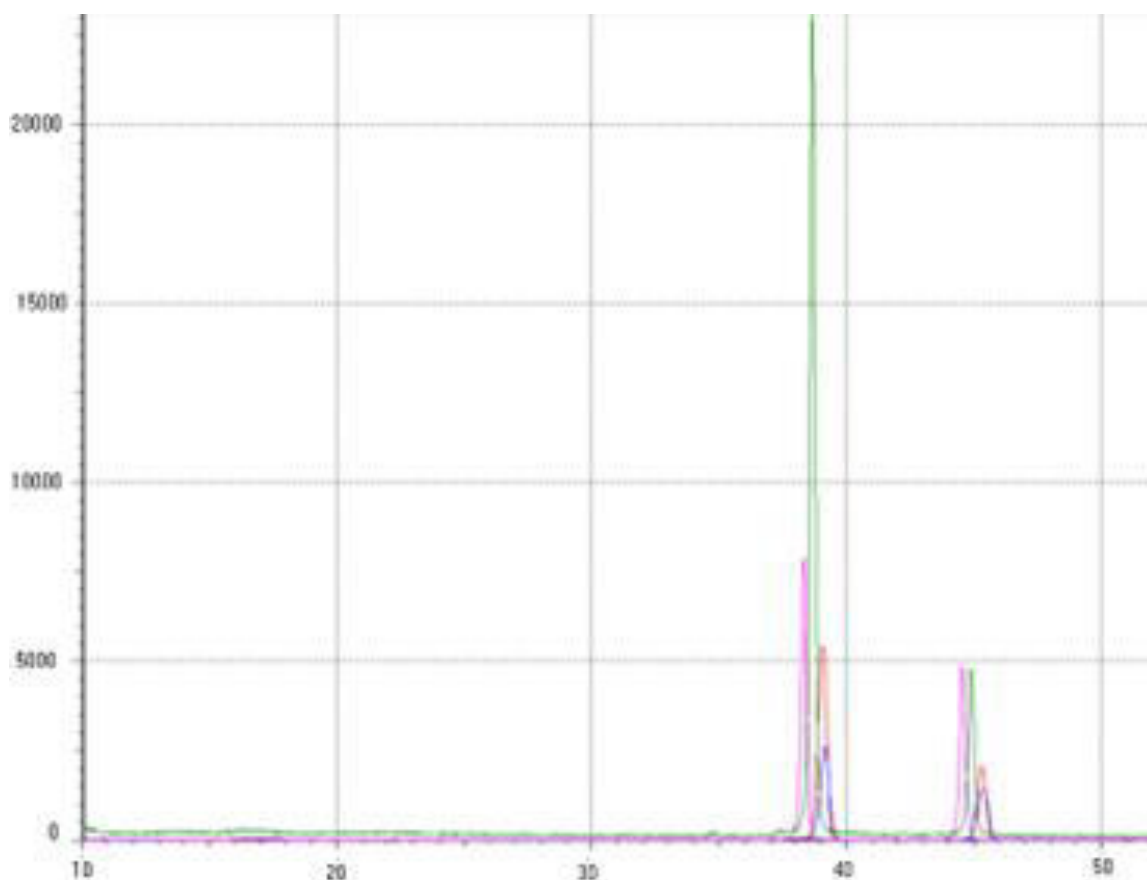


Рисунок 4.5 – Рентгеноструктурный анализ алюмоматричного сплава

4.3. Исследование распределения частиц и их влияния на свойства алюминиевых композитов

Металлографический анализ проводится с целью определения качества полученных алюминиевых композитов. Свойства композитов в основном зависят от микроструктуры и интерфейсных характеристик армирования и матрицы [101]. Образцы КМ имеют лучшие значения по твердости при равномерной структуре, что соответствует результатам микроскопических исследований.

Полученные образцы теплетов направляли на сканирование с использованием электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 LMN с цифровой приставкой. При этом, микро- и макроструктурные исследования показывают, что в данных условиях достигается практически равномерное распределение частиц второй фазы (Рисунок 4.6).

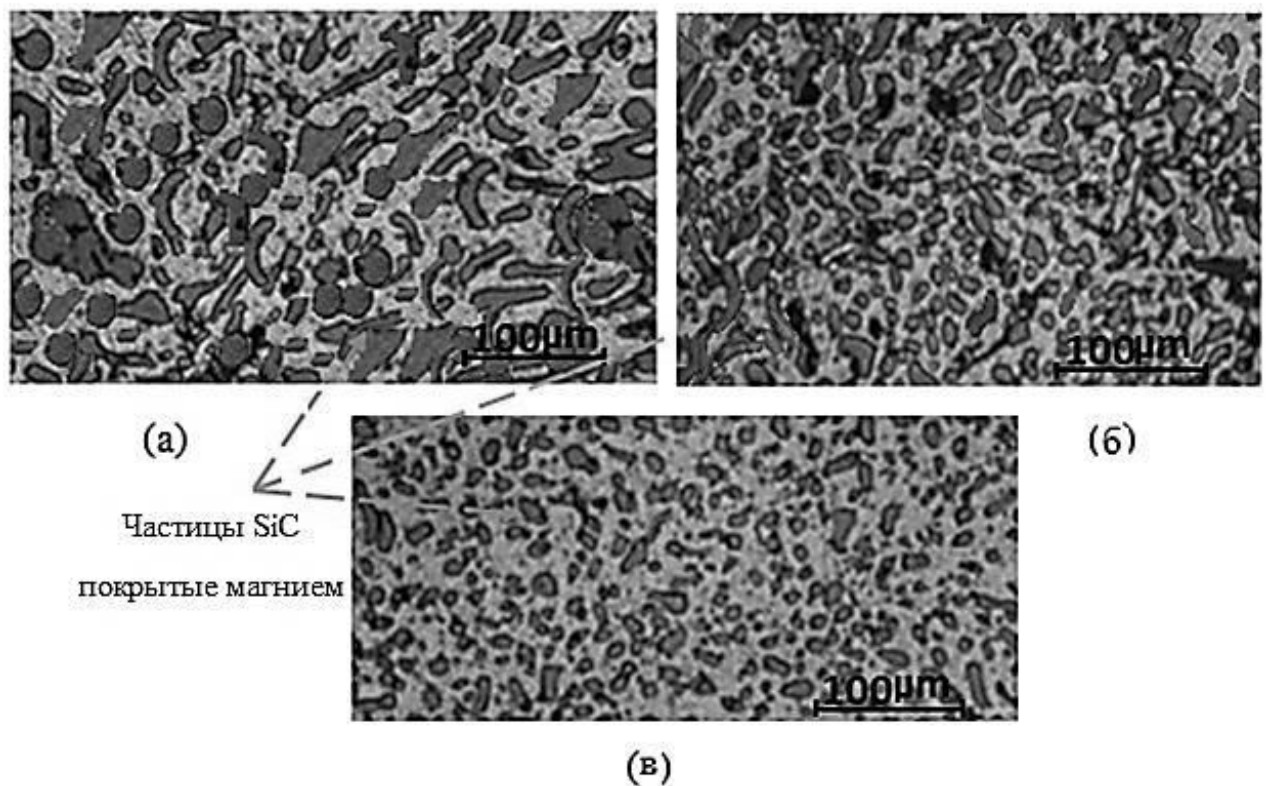


Рисунок 4.6 – Микроструктура алюмо-матричного сплава Al-Mg-SiC

Результаты анализа сканирующей микроскопии показали, что равномерное распределение частиц достигается при уровне смачиваемости частиц SiC магнием в интервале 75-85%, что подтверждает выбранный химический состав порошковой смеси с заданным содержанием магния в лигатуре.

4.4. Исследование механических свойств литых заготовок

"В процессе обработки более пластичные компоненты композиции (в данном случае – алюминий) обволакивают более твердые частицы карбидов, и при последующем горячем прессовании композиционного материала образуется алюминиевая матрица с субмикронными вкраплениями легирующих компонентов. Именно этим, по-видимому, объясняется близость механических свойств композита к свойствам алюминия" [72]. Известно что, микротвердость композитов оценивает прочность межфазной связи между армирующими частицами и матрицей, которая показывает уровень их сопротивление поверхностному вмятию.

В настоящем исследовании алюминиевых сплавов армированных Mg покрытием SiC, ограничивающим дислокационное движение при деформации показано, что твердость металлической матрицы композита устойчиво возрастает в некоторых точках с увеличением давления сжатия и массовой доли SiC частиц. Для композита, имеющего состав 20%SiC+3%Mg, твердость стремится к понижению. Распределение значений твердости измеряли в разных местах композитов. Из диссипативность указывает на присутствие пористости, которая приводит к локальным разрушениям при встаривании частиц в смеси матрицы. Данные полученные результаты теста представлены в ниже (Таблицы 4.1 и 4.2).

Таблица 4.1 – Результаты испытаний твердости по Бринеллю

№	Состав		Средний диаметр вмятия, мм	BHN
1	4,0 % карбида кремния, 1,0 % магния	95,0 % алюминия	1,6900	57,7538
2	8,0 % карбида кремния, 1,5 % магния	90,5 % алюминия	1,6471	60,8530
3	12,0 % карбида кремния, 2,0 % магния	86,0 % алюминия	1,6029	64,3123
4	16,0 % карбида кремния, 2,5 % магния	81,5 % алюминия	1,4729	76,3100
5	20,0 % карбида кремния, 3,0 % магния	77,0 % алюминия	1,5600	67,9549

Таблица 4.2 – Результаты испытаний твердости по Виккерсу

№	Состав		Средний диаметр вмятия, мм	VH
1	4,0 % карбида кремния, 1,0 % магния	95,0 % алюминия	0,507	75,194
2	8,0 % карбида кремния, 1,5 % магния	90,5 % алюминия	0,500	79,248
3	12,0 % карбида кремния, 2,0 % магния	86,0 % алюминия	0,494	77,053
4	16,0 % карбида кремния, 2,5 % магния	81,5 % алюминия	0,475	83,060
5	20,0 % карбида кремния, 3,0 % магния	77,0 % алюминия	0,499	75,325

Испытания на твердость по Бринеллю (BH, Tinius Olsen FH9, 2000) проводили под нагрузкой 750 кг, согласно стандарту ASTM E384-17 [72]. Выполнены измерения на различных площадях участках образцов, и определено

среднее значение твердости. Результат теста указывает на тенденцию повышения твердости с увеличением количества частиц SiC. По значениям микротвердости можно дать оценку распределения частиц карбидокремния в объеме, потому что в любом случае при затвердевании расплава они становятся центрами кристаллизации, обеспечивая плотный каркас.

Максимальное значение VHN было получено для образца с содержанием карбида кремния 16% при магнии 2.5% при давлении 120 МПа. Результат соответствует заданному значению давления на сжатие, что соответствует равномерному распределению частиц в матрице [102]. Следовательно, давление сжатия 120 МПа при литье заготовки в валковые кристаллизаторы оказывается достаточным для получения микроструктурной однородности, при уменьшении пористости, с получением полного контакта между композитом и поверхностью алюминиевой матрицы.

Тест VН также подтверждает результаты, полученные в результате теста VHN, который показывает, что твердость металлических матричных композитов значительно зависит от давления сжатия и массовой доли частиц. Максимальное значение по твердости VН, получено для образца, изготовленного из алюминиевой металлической матрицы с 16%-ным содержанием карбида кремния, покрытого 2,5% - ным магнием.

Результаты испытаний показали, что твердость по поверхности образца устойчиво возрастает в некоторых точках, при увеличении массовой доли армированных частиц. Для алюмо-матричных пластин, содержащих 20% SiC и 3% Mg, значениями твердости имеют самые низкие показатели. При испытании была получена большая вариация значений по твердости в различных точках пластины, что указывает на высокую степень ликвации карбидокремниевых частиц в алюминиевой матрице для различных составов. Также эти значения указывают на наличие пористости, которая является результатом процентного соотношения

твердой и хрупкой фаз частиц в объеме матрицы. Данные полученных испытаний показаны на Рисунке 4.7.

Анализ микроструктуры (x1000) показал, что сохраняется хорошая межфазная связь при армировании алюминиевой матрицы. Это наиболее важный фактор для получения высоких механических свойств композитных материалов, который доказывает, что приращение давления сжатия во время механических испытаний при уменьшении размерности зерен (мелкозернистость структуры) с низкой пористостью, что в итоге, предотвращает промежуточное фазообразование из карбидов, например, таких как карбид алюминия (Al_4C_3).

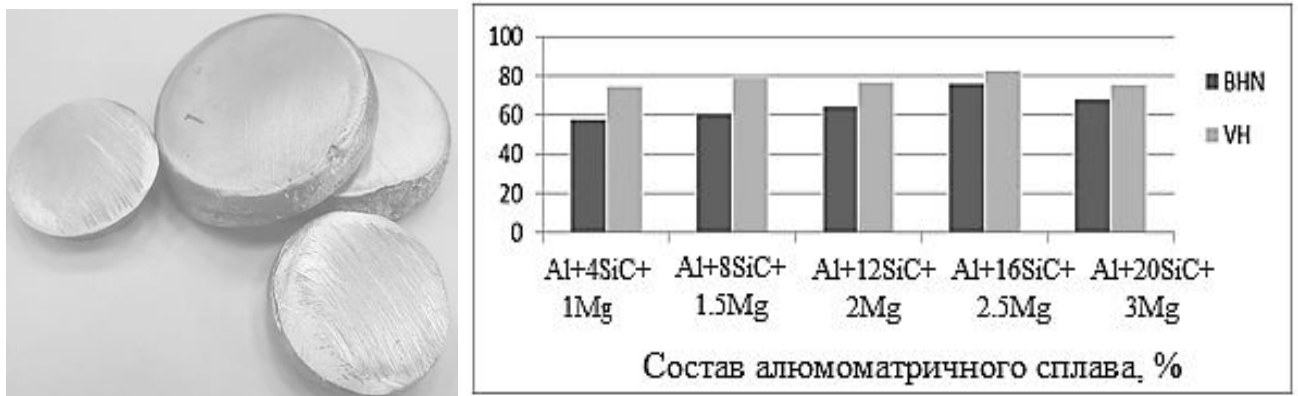


Рисунок 4.7 – Результаты испытаний на микротвердость для различных химических составов композиционного сплава

Отмечено, что для лигатуры, имеющей повышенную концентрацию частиц 20%SiC+3%Mg, твердость снижается, причем разность значений этого показателя указывает на ликвационную неоднородность заготовки, особенно по ее краям. По-видимому, это является результатом увеличения массовой доли армированных частиц в алюминиевой матрице при избыточном давлении во время литья и прокатки сплава в валках-кристаллизаторах.

Плотность образцов была определена путем сравнения объема, и суммы объемов композита. Расчетная плотность образца из матричного сплава составляет

95,5 массовых долей алюминия, 4 мас. % от карбида кремния и 1 массовая доля, которую определяли следующим образом: Плотность карбида кремния = 0,00321 г/мм³, при плотности алюминия 0,0027 г/мм³ и плотность магния = 0,00177 г / мм³.

$$T_{\Pi} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i}}, \quad (4.1)$$

где T_{Π} - теоретическая плотность,

x_i – дробь компонента i в смеси (i быть Al, Mg, и SiC),

ρ_i каждая плотность компонентов, i заявлять (г/мм³).

$$T_{\Pi} = \left(\frac{100}{\frac{4}{0,00321} + \frac{1}{0,00177} + \frac{95}{0,0027}} \right) = 0.002703. \quad (4.2)$$

Аналогичным образом были определены значения плотности других композитов Al-Mg-SiC. По теоретическим и фактическим плотностям пористость композитов (Таблицы 4.3 и 4.4) можно оценить с помощью уравнения:

$$\Pi (\%) = \left(1 - \frac{\Pi_c}{\Pi_r} \right) \times 100, \quad (4.3)$$

где Π - пористость (%),

Π_c - плотность композитов (г/мм³),

Π_r - теоретическая плотность (г/мм³).

Таблица 4.3 – Теоретическая пористость композитов

Состав			Теоретическая плотность (г/мм ³)	Пористость
SiC (%)	Mg (%)	Al (%)		
8	1,0	91,0	0,002516	4,209
12	1,5	86,5	0,002728	6,156
16	2,0	82,0	0,002737	6,845
20	2,5	77,5	0,002747	8,624

Таблица 4.4 – Экспериментальная пористость композитов

Состав			Экспериментальная плотность (г/мм ³)	Пористость
SiC (%)	Mg (%)	Al (%)		
8	1,0	91,0	0,00241	4,209
12	1,5	86,5	0,00256	6,156
16	2,0	82,0	0,00255	6,845
20	2,5	77,5	0,00251	8,624

Результат показал, что качественные значения плотности лигатуры Al-Mg-SiC находятся при пределах содержания частиц SiC от 8 до 12 мас. %. При более высоких значениях содержания армированных частиц значения плотности имеют более низкий уровень, что указывает на наличие прослоек на поверхности раздела между матрицей и частицами, которые могут иметь высокий уровень когезии, особенно с образованным материалом матрицы неправильной формы.

Не смотря, на положительный эффект ввода карбидокремниевых частиц покрытых магнием в комбинации с флюсовой композицией, входящей в состав пропитанной боковой футеровки алюминиевых ванн, во время проведения экспериментов выявлено, что избыточные концентрации флюса вызывают большое количество дефектов во время литья сплава. Таким образом, существует лимитирующая стадия, как по содержанию магния, так и количеству частиц в микрообъеме алюминиевой матрицы. Поскольку содержание твердых частиц не может быть выше 20 мас.% SiC и 2,5 мас. % Mg, то уровень пористости определяется и уровнем смачиваемости между матрицей и частицами карбида кремния. Установлено, что оптимальное содержание SiC и Mg добавок к алюминию составляет 10-16 мас.% SiC и 1,8-2,4 мас.% магния (Рисунок 4.8), при которых алюмо-матричный сплав имеет высокие механические свойства.

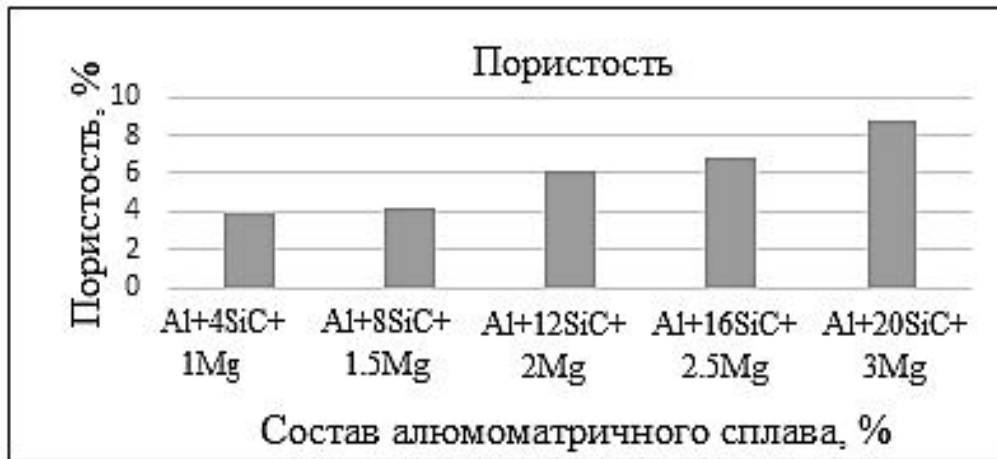


Рисунок 4.8 – Уровень пористости композитов в зависимости от содержания SiC и Mg.

В ходе испытаний механических свойств алюмо-матричных пластин "установлено, что при увеличении концентрации армирующих частиц происходит повышение предела прочности на растяжение по сравнению с предельным значением прочности на разрыв для подобных образцов чистого алюминия или сплавов группы 6XXX, что соответствует ранее полученным результатам исследований" [97]. Твердость и предел прочности на разрыв при согласовании со структурными показателями полученных сплавов, могут быть критериями оптимизации концентрации карбидокремния в алюминиевой матрице.

На Рисунке 4.9 показано увеличение предела прочности на растяжение для различных составов лигатур, представленных в данном исследовании, при увеличении количества частиц магний карбид кремния. При этом достигается значение максимального предела прочности на растяжение 180-185 МПа, что в 3-4 раза выше, чем для стандартного типа сплава 6XXX и алюминия марки А7 [99].

Пластичность, как показатель механических свойств, для стандартных сплавов имеет обратно пропорциональные значения к прочности материала, особенно для алюминиевых сплавов марки категории 6XXX. Такой тренд сохраняется и для полученных образцов алюмо-матричных сплавов (Рисунок 4.10).

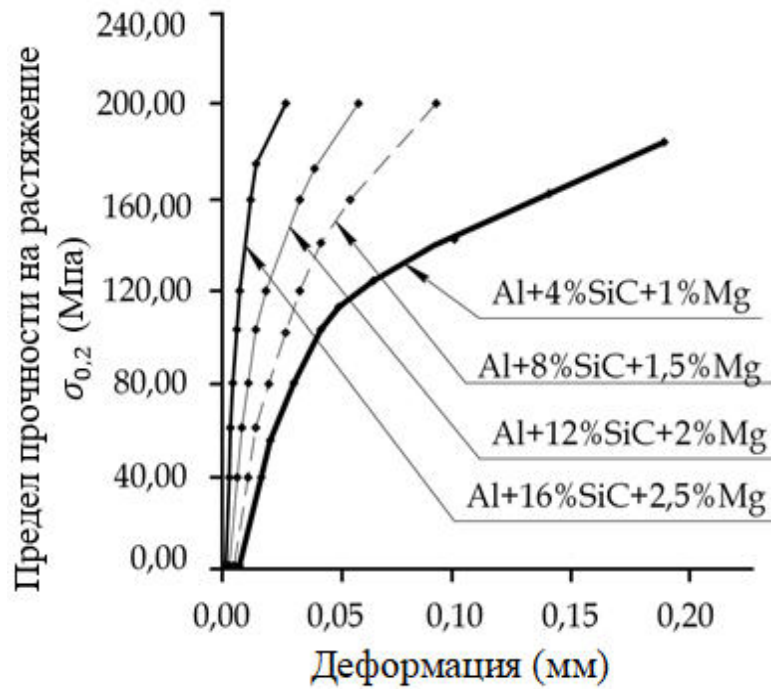


Рисунок 4.9 – Результаты напряженно-деформированного состояния образца алюминий-карбидокремния-магний

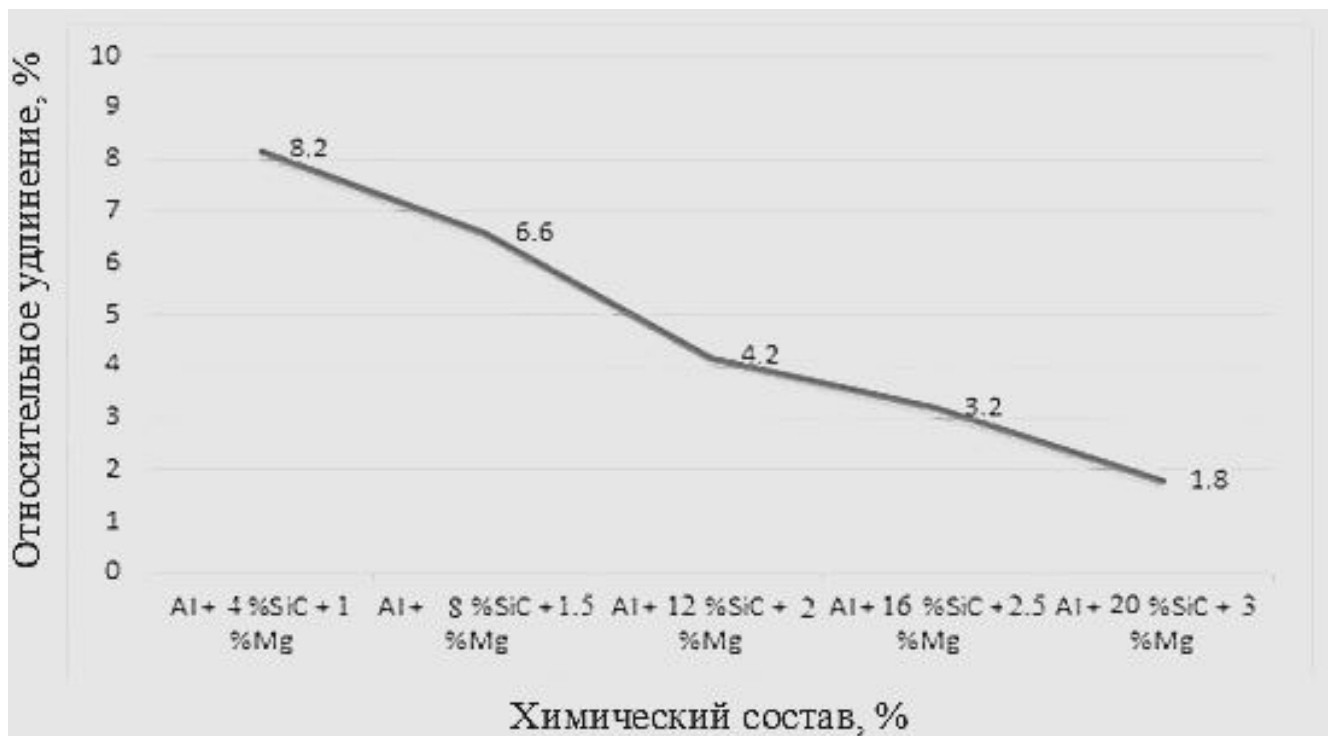


Рисунок 4.10 – Уровень пластичности образцов при изменении содержания магния и карбидокремниевых частиц (мас.%)

Проведено четыре испытания, которые для каждого состава композита выглядят как соответствующие кривые нагрузки-отклонения. Результаты расчета вязкости разрушения, и соответствующих кривых нагрузки-прогиба приведены на Рисунке 4.11. Итог теста указывает на улучшение прочности для смесей усиленных с частицами покрытыми магнием SiC. Установлено, что оптимальное содержание SiC-Mg, при котором композиты имеют высокие механические свойства, составляет Al+12% SiC.

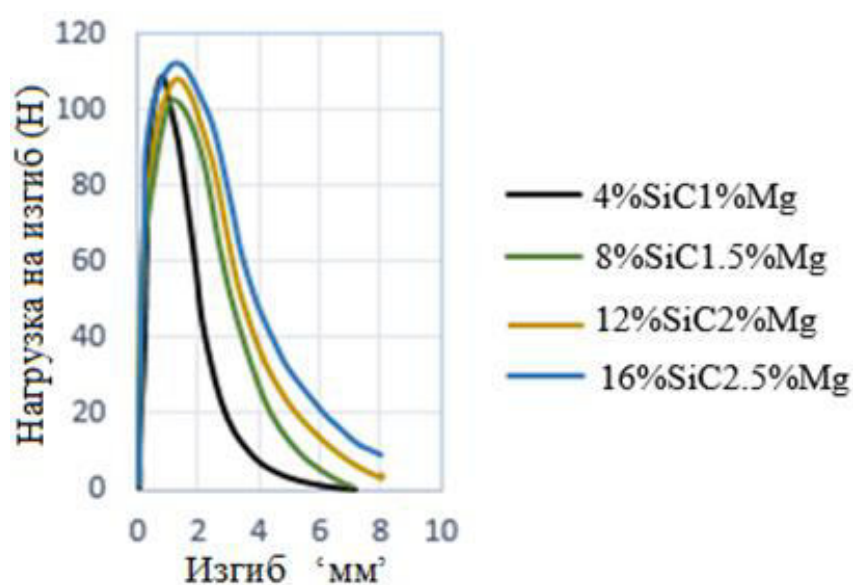


Рисунок 4.11 – Зависимость величины изгиба от прилагаемой нагрузки на образцы алюмоматричного сплава

Кривые нагруженного состояния сплава, зарегистрированные для всех тестируемых образцов, показали, что алюминиевые сплавы, армированные частицами SiC с покрытием Mg, имеют лучшие показатели, чем SiC без покрытия магнием.

Для проведения анализа внутренней ликвации элементов при согласовании с макроструктурой в поперечном разрезе, и для определения характера распределения частиц в микроразделе алюминия были проведены 4 тестовых испытания. Для

каждого состава алюмо-матричного сплава были зарегистрированы соответствующие кривые отклонения при нагрузке. Результат теста показал улучшение прочности для всех составов усиленных (армированных) частицами SiC покрытыми магнием.

На Рисунке 4.11 показано распределения нагрузки после испытания пластины на изгиб (в промышленной лаборатории Технического университета Адис-Абебы в Эфиопии). Установлено оптимальное содержание частиц SiC-Mg, при котором лигатурные пластины имеют высокие механические свойства на изгиб, составляет Al+12% SiC.

В этом случае при вводе магния с другими порошковыми материалами, такими как криолит, фторид кальция и магния, обеспечивается устойчивое формирование структуры при соответствии с заданными значениями механических свойств. При этом, как было отмечено, кремний повышает образование интерметаллического компонента (Mg_2Si) при формировании межзеренных эвтектических прослоек в алюминиевой матрице. Межфазный слой образуется при реакции между материалом матрицы с поверхностью покрытых магнием частиц карбида кремния. Эти превращения формируют устойчивый каркас и создают условия для максимальных значений прочности (160-185 МПа). Однако, при анализе микроструктуры отмечаются локальные разрушения в слоях алюминиевой матрицы при увеличении содержания SiC и Mg выше значений Al+16% SiC+2,5Mg, что приводит к снижению предела прочности и уровня деформации разрушения. Таким образом, именно смачиваемость поверхности частиц магнием играет важную роль в укреплении самой матрицы, даже для стандартных значений изделий из алюминий-магниевого сплава. При этом, связь Al-Mg в некоторой степени снижает жидкотекучесть расплава при литье.

Выводы по главе 4

Научное положение 2. Равномерное распределение предварительно обработанных SiC частиц в алюминиевой матрице лигатуры достигается при их концентрации в расплаве 12-16 мас.%, что обеспечивает высокий уровень механических свойств.

1. Доказано, что смачиваемость между расплавом Al и магнием с частицами SiC снижается за счет изменения концентрации и поверхностного натяжения алюминиевой матрице.

2. Экспериментальные исследования механических свойств показали, что рациональное содержание армированных частиц в алюмо-матричном сплаве составляет 10-12% карбидокремния, и не более 2,5% магния.

3. Микроструктурные характеристики образцов композитов указывают на равномерное распределение частиц SiC-Mg и хорошую межфазную связь армированных частиц с алюминиевой матрицей, которые являются наиболее важным фактором для получения высоких механических свойств ККМ.

4. Установлено, что, сплав с алюминиевой основой, в зависимости от состава укрепляющего компонента, расположения его в структуре сплава может полностью менять свойства изделия. Например, алюминиевый сплав с частицами карбида кремния, может иметь величину модуля Юнга от 200 и 400 ГПа, и предел текучести до 600 МПа.

5. По результатам механических испытаний наблюдается повышение общего уровня всех характеристик, по сравнению с отлитыми в тех же условиях образцами из алюминиевых сплавов. Можно заключить, что добавление магния вместе с SiC увеличило значение прочности на растяжение от 146 МПа до 180 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс исследований, связанных с разработкой технических решений для создания технологии получения алюмо-матричных сплавов Al–Mg–SiC позволяет сделать следующие основные выводы:

Предварительное смешение SiC частиц в потоке магниевого расплава в виде промежуточной лигатуры создает устойчивое покрытие поверхности частиц (75-85%), и определяет условия для равномерного распределения в алюминиевом сплаве без образования оксидов.

Флюсовая композиция (AlF₃, NaF, CaF₂, MgF₂), входящая в состав отходов боковой футеровки алюминиевых электролизеров в количестве 8-12% обеспечивает эффективный отвод через шлакообразование оксидов и неметаллических включений в процессе сплавления промежуточной лигатуры Mg-SiC с алюминием, а также создает условия для равномерного распределения частиц, которые выступают центрами кристаллизации в алюминиевой матрице.

Доказано, что смачиваемость между расплавом Al и магнием с частицами SiC снижается за счет изменения поверхностного натяжения в алюминиевой матрице.

Экспериментальные исследования механических свойств образца показали, что пластичность образцов при изменении содержания магния и карбида кремния обратно пропорциональна прочности материала. Рациональное содержание армированных частиц в алюмо-матричном сплаве составляет 10-12%SiC, и не более 2.5%Mg.

Микроструктурные характеристики лигатур указывают на равномерное распределение частиц SiC-Mg и хорошую межфазную связь армирования с материалом матрицы, которые являются наиболее важным фактором для получения высоких механических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прусов Е.С. Исследование свойств литых композиционных сплавов на основе алюминия, армированных эндогенными и экзогенными фазами / Е.С. Прусов, А.А. Панфилов // *Металлы*. 2011. №4. С. 79-84.
2. Шумихин В.С. Композиционные сплавы на основе алюминия / В.С. Шумихин, А.К. Билецкий // *Литейное производство*. 1992. №9. С. 13-14.
3. Махов С.В. Научное и технологическое обоснование разработки и применения модифицирующих лигатур // *Металлургия машиностроения*. 2012. №1. С.10 -15.
4. Косников Г.А. Литейные наноструктурные композиционные алюмоматричные сплавы / Г.А. Косников, В.А. Баранов, С.Ю. Петрович, А.В. Калмыков // *Литейное производство*. 2012. №2. С.4-9.
5. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов // М.: Наука. 2007. 169 с.
6. Горынин И.В. Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов: справ. Руководство. М.: Металлургия. 1978. 364 с.
7. Никитин К.В. Теоретические и практические предпосылки развития технологий наномодифицирования сплавов на основе алюминия // *Наследственность в литейных процессах: Труды VII междунар. Науч.-техн. симпозиума*. Самара: СамГТУ. 2008. С. 286-289.
8. Ветюков М.М. Электрометаллургия алюминия и магния / М.М. Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников. Учебник для вузов. М.: Металлургия. 1987. 320 с.
9. Yang Y. Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy / Y. Yang, J. Lan, X. Li // *Material Science and Engineering*. 2004. P. 378-383.

10. Панфилов А.В. Синтез новых алюмоматричных композиционных материалов с использованием in-situ процесса / А.В. Панфилов, А.А. Панфилов // Проблемы машиностроения на современном этапе: мат. науч.-техн. конф. механико-технол. фак-та ВлГУ. 2003. С. 28-31.
11. Kashyap K.T., Effects and mechanisms of grain refinement in aluminium alloys / K.T. Kashyap, T. Chandrashekar // Bull. Mater. Sci., Vol. 24, №. 4. August 2001. P. 345–353.
12. Schoennah J. Optimization of Si_3N_4 bonded SiC refractories for aluminium reduction cells // Light Metals. 2001. P. 251-255.
13. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия. 1979. 640 с.
14. Поляков П.В. Анализ научно технических достижений в алюминиевой промышленности (по материалам TMS - 2009) // Цветные металлы Сибири: сб. докл. 2009. С. 170-176.
15. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС. 2005. 432 с.
16. Захаров А. М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
17. Коротков В.Г. Рафинирование литейных алюминиевых сплавов // М.: Машгиз. 1963. 126 с.
18. Абрамов Г. А. Теоретические основы электрометаллургии алюминия / Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин. М.: Металлургиздат. 1953. 583 с.
19. Минцис М. Я. Электро-металлургия алюминия / М. Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразутдинов. Новосибирск: Наука. 2001. 368 с.

20. DURALCAN™ Aluminum Metal Matrix Composites for Shape Casting/ Alcan Engineered Cast Products, Usine Dubuc. 2011. 11 p.
21. Lloyd D. J. Microstructural aspects of aluminium silicon carbide particulate composites produced by a casting method // Materials Science and Engineering A. 1989. Vol. 107 P. 73-80.
22. Lee Jae-Chul Methodology to design the interface in SiC/Al composites // Metallurgical and Materials Transaction A. 2001. №32. P. 1541- 1550.
23. Ivey J.L., Boilly P.F. Use of silicon carbide refractories in the aluminium industry // Siberian Aluminium. 1997. P. 87-99.
24. Гаврилин И.В. САМ-процесс – композиционный метод // Литейное производство. 1996. №9. С. 28-29.
25. Троицкий И.А. Metallurgy of aluminum / И.А. Троицкий, В.А. Железнов. М.: Metallurgy. 1984. С. 398.
26. Бажин В.Ю. Электрoметаллургия алюминия. СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный институт (тех. ун-т). 2010. С. 85.
27. Наумчик А. Н., Александровский С. В. Применение новых огнеупорных материалов в алюминиевых электролизерах. Л.: ЛГИ им. Плеханова. 1985. С. 45.
28. Добаткина В. И. Плавка и литьё алюминиевых сплавов: справ. руководство / под ред. . М.: Metallurgy. 1983. С. 416.
29. Захаров В.В. О возможности создания экономнолегированных скандием алюминиевых сплавов / В.В. Захаров, И.А. Фисенко // Технология легких сплавов. 2015. №4. С. 40-44.
30. Белов К.П. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения – новые магнитные материалы для техники // Соросовский образовательный журнал. 1996. №1. С. 94-99.

31. Курдюмов А.В. Литейное производство цветных и редких металлов Текст : учеб. пособие для вузов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов В.М. Чурсин. М.: Металлургия. 1972. С. 496.
32. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация: учебное пособие для вузов / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов. М.: Наука. 2008. С. 529.
33. Галевский Г.В. Электролизеры с анодом Содерберга их модернизация / Г.В. Галевский, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов // Металлургия алюминия. М.: Наука. 2008. С. 239.
34. Янко Э.А. Производство алюминия. Пособие для мастеров и рабочих цехов электролиза алюминиевых заводов. СПб.: Санкт-Петербургский университет. 2007. С. 376.
35. Александровский С.В., Сизяков В.М., Бажин В.Ю. и др. Синтез алюминиевых лигатур с переходными и редкими металлами // Цветная металлургия. 2011. № 4. С. 16.
36. Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии: учеб. пособие Т.2. / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий. М.; «МИССИС», 2002. С. 320.
37. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков, С.В. Махов // М.: МИССИС, 2002. С. 375.
38. Канг С.Б. Опыт получения литых композиционных материалов на основе алюминиевого сплава АК9, содержащего дисперсные частицы карбида кремния и углерода / С.Б. Канг, А.В. Панфилов, И.К. Каллиоппин // Материалы научно-практич. семинара: Материаловедение, пластическая и термическая обработка металлов. 14-15 июня 2000г. СПб.: Политехника. 2001. С. 44-48.
39. Напалков В.И. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов / В.И. Напалков, Б.И. Бондырев, В.И. Тарарышкин, М.В. Чухров. М.: Металлургия. 1983. С. 160.

40. Фомин Б.А. *Металлургия вторичного алюминия* / Б.А. Фомин, В.И. Москвитин, С.В. Махов. М.: ЭКОМЕТ. 2004. С. 240.
41. Борисов В.Г. *Новые материалы композиционного типа на алюминиевой основе для машиностроения* / В.Г. Борисов, А.А. Казаков // *Цветные металлы*. 1997. №4. С.71-73.
42. Ferro A.C. *Wetting behavior in the Al-Si/SiC system: interface reactions and solubility effects* / A.C. Ferro, V. Derby // *Acta Metallurgi*. 1995. Vol. 43, № 8. P. 3061-3073.
43. Федотова О.А., Черепанова М. В., Пойлов В. З. *Исследование процесса смачиваемости порошка КС1, содержащего примеси флотореагента* // *Вестник ПНИПУ*. 2012. №13. С.16-21.
44. Чуркин Б.С. *Технология литейного производства: учебник* / Б. С. Чуркина, Э. Б. Гофман, С. Г. Майзель, А.В. Афонаскин. Екатеринбург: Изд-во УГПШУ. 2000. С. 662.
45. Третьяков В.И. *Основы металловедения и технология производства твердых сплавов* // М.: *Металлургия*. (1976) С. 528.
46. Яценко С.П. *Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. V. инъекция технологических порошков в жидкий алюминий* / С.П. Яценко, В.М. Скачков, А.С. Яценко // *Расплавы*. 2011. № 4. С. 41-46.
47. Елагин В.И. *Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами*. М.: *Металлургия*. 1975. С. 246.
48. Мондольфо Л.Ф. *Структура и свойства алюминиевых сплавов*. Пер. с англ. / Л.Ф. Мондольфо. М.: *Металлургия*. 1979. 640 с.
49. Benkahla B., Martin O. *AP50 Performances and New Development* // *Light Metals*. 2009. P. 365 – 370.

50. Семенов Б.И. Освоение композитов – путь к новому уровню качества материалов и отливок // Литейное производство. 2000. № 8. С. 6-9.
51. Никитин К.В., Никитин В.И., Амосов А.П. Литые Al-композиты, амированные и модифицированные нано-размерными неметаллическими частицами // Metallurgy машиностроения. 2013. №4. С. 36-41.
52. Крейдера К., Браутмана Л., Крока Р. Композиционные материалы с металлической матрицей. Т. 4. // Композиционные материалы: Пер. с англ. М.: Машиностроение. 1978. 504 с.
53. Фридляндер И.Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. 2002. №7. С. 24-29.
54. Аншиц А.Г., Поляков П.В., Кучеренко А.В., Крюковский В.А. Экологические аспекты производства алюминия электролизом Аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБСОАН СССР. 1991. С. 92.
55. Шоршорова М.Х. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей. М.: Машиностроение. 1981. 272 с.
56. Михеев Р.С. Алюмоматричные композиционные материалы с карбидным упрочнением для решения задач новой техники / Р.С. Михеев, Т.А. Чернышова. М.: Маска. 2013. 356 с.
57. Тарнопольский Ю. М., Жигун И. Г., Поляков В. А. Пространственно-армированные композиционные материалы: Справочник. М.: Машиностроение. 1987. С. 230.
58. Пингин В.В. Высокоамперные технологии РУСАЛа – 8 лет динамичного развития / В.В. Пингин, А.В. Завадяк, Г.В. Архипов, М.А. Пак, В.В. Платонов, А.В. Прошкин // Цветные металлы Сибири: сб. докл. 2010. С. 442-456.
59. Mukherjee A.K. In: Materials science and technology / Eds R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. VCH Publ., Weinheim. Vol. 6. (1993). P. 407.

60. Ravindra D., Virkar S., Patten J. Properties and applications of silicon carbide, ductile mode micro laser assisted machining of silicon carbide (SiC), chapter 1 (Intech publisher, 2011).
61. Kvande H. Energy Balance // Conference materials: Fundamentals of Aluminium Production. 2004. P. 197-216.
62. Kala H., Mer K.K.S, Kumar S. A Review on Mechanical and Tribological Behaviors of Stir Cast Aluminum Matrix Composites // Procedia Material Science. 2014. Vol. 6. P. 1951–1960.
63. Illarionov I.E., Bogdanova T.A., Gilmanshina T.R., Merkulova G.A., Bogdanov A.Y. Technology for Modifying Aluminum Alloys with Ultrafine Silicon // Metallurgist. 2018. 62(5–6). С. 476–481.
64. Куликов Б.П. Получение комплексной модифицирующей добавки для цементниковиз твердых отходов / Б.П. Куликов, П.В. Поляков, В.Е. Железняк, Ю.Н. Попов, О.Н. Попова, В.В. Сомов // Цветные металлы Сибири.: сб. докл. 2013. С. 854 – 860.
65. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ. М.: Metallurgia. 1979. С. 640.
66. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. Metallurgia. М. 1984. С. 280.
67. Трухова А. П. Технология литейного производства: Литьё в песчаные формы: Учеб. для студентов высш. учеб. заведений. М.: Академия. 2005. С. 528.
68. Савицкий Е.М. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Издательство Академии наук СССР. 1962. С. 268.
69. Бажин В.Ю., Патрин Р.К. Современные способы переработки отработанной огнеупорной футеровки алюминиевого электролизера // Новые огнеупоры. 2011. № 2. С. 39-42.

70. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. (2000). 272 с.
71. Sato, A. Aluminium matrix composites: Fabrication and properties / A. Sato, R. Mehrabian // Metallurgical Transactions B. 1976. №7. P. 443-451.
72. Mahdavejad R., Tolouei-Rad M., Sharifi- Bidgoli H. // International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow 15 (2005). С. 483.
73. Welch B.J. Inert anodes – the status of the materials science, the opportunities they present and the challenges that need resolving before commercial implementation // Light Metals. 2009. P. 971-978.
74. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2002. С. 414.
75. Малыгин А.А. Химия поверхности и нанотехнология: взаимосвязь и перспективы. СОЖ. 2004. Т.8. №1. С. 32.
76. Пуарье Ж. П. Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах. М.: Мир. 1988. 287 с.
77. Монастырский В.П. Развитие методов моделирования процессов затвердевания отливок с направленной и равноосной структурой. Автореф. дисс. докт. техн. наук. Москва. 2014. 44 с.
78. Гшкайдера К. Г., Айрина Н. Физика и химия редкоземельных элементов. М.: Metallurgy. 1982. С. 398.
79. Пустильник Г.Л. Производство фтористых солей для Алюминиевой промышленности зарубежом / Г.Л. Пустильник, Г.И. Вольфсон, А.С. Галков. Москва. 1976. С. 210.
80. Бажин В. Ю. Повышение стойкости катодной футеровки высокоамперного электролизера ОА-300М1 / В. Ю. Бажин, В. Г. Скоров, А. Н. Пальшин, Р. К. Патрин // Цветные металлы Сибири.: сб. докл. 2011. С. 248 – 253.

81. Полухин П. И., Горелик С. С., Воронцов В. К. Физические основы пластической деформации. М.: Металлургия. 1982. С. 584.
82. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В. И. Напалков, С. В. Махов. М.: МИСиС. 2002. С. 376.
83. Goel S., Luo X., Reuben R.L., Rashid W.B., Sun J. // Key Engineering Materials 496 (2012) 150.
84. Бегунов И. Проблемы модернизации алюминиевых электролизеров. Иркутск: ИрГТУ. 2000. 105 с.
85. Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии: учеб. пособие / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. М.: «МИСИС». 2001. Т. 1. С. 368.
86. Hagen E. Chemical stability of ceramic side linings in Hall-Heroult cell / E. Hagen, M. Einarsrud, T. Grande // Light Metals. 2001. P. 257-263.
87. Grjotheim K., Welch B. Aluminium Smelter Technology. Dusseldorf Aluminium Verlag. 1988. 327 p.
88. Dingxiong Lu. Development of NEUI500kA Family High Energy Efficiency Aluminum Reduction Pot 'HEEP' Technology / Lu Dingxiong, Mao Jihong, Ban Yungang, Qi Xiquan // Light Metals. 2011. P. 455-460.
89. Roy J., Chandra S., Das S., Maitra S. // Rev. Adv. Mater. Sci. 38 (2014) 29.
90. Welch B.J. Future materials requirements for the high-energy-intensity production of aluminium / B.J. Welch, M.M. Hyland, B.J. James // JOM 53. 2001. P.13-18.
91. Haupin W. Cathodes Wetted by Aluminum Improve Current Efficiency // Light Metals. 1999. P. 395-398.
92. Абдалла В., Бакли Д., Карнеги Э., Эдвардс Д., Херольд Б., Форздэм Э., Грауэ А., Хабаши Т., Селезнев Н., Синьер К., Хусейн Х., Монтарон Б., Зиауддин М. Основы смачиваемости // Нефтегазовое обозрение. 2007. С. 54–75.

93. Shayan A.R., Poyraz H.B., Ravindra D., Ghantasala M., Patten J.A. In: Proceedings of the ASME 2009 International Manufacturing Science and Engineering Conference. 2009. Vol. 1. 827 p.
94. Парфита Г., Рочестера К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир. 1986. 488 с.
95. ASTM Int., ASTM E10-15: Standard Test Method for Brinell hardness of Metallic Materials, ASTM Stand. 2012. P. 1–32.
96. ASTM-E399-83, Annual book of ASTM Standards, ASTM, and Philadelphia. 1989. P. 487.
97. Гаузнер С. И., Кивилис С. С., Осокина А. П., Павловский А. Н. Измерение массы, объема и плотности. М.: Издвостандартов. 1982. С. 528.
98. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. 1976. 232 с.
99. Балугев А. И., Бозина Л. А., Николаев Г. И. Практическое руководство по металлографии судостроительных материалов. Судостроение. 1982. 136 с.
100. ASTM Int., ASTM E10-15: Standard Test Method for Brinell hardness of Metallic Materials. ASTM Stand. 2012. P. 1–32.
101. Портной К.И., Заболоцкий А.А., Салибеков С.Е., Чубаров В.М. Классификация композиционных материалов // Порошковая металлургия. 1977. №12. С. 70-75.
102. Кондратенко А.Н., Голубкова Т.А. Перспективные технологии получения и области применения наноструктурных металломатричных композитов // Конструкции из композиционных материалов. 2009, (1). С. 24-25.