

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий

Кафедра литейного производства и упрочняющих технологий

На правах рукописи

ШЕФЕР Арсений Андреевич

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
МЕТОДОМ ПРОДУВКИ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО РАСПЛАВА
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ КИСЛОРОДОМ

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент,
Финкельштейн Аркадий Борисович

Екатеринбург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	9
1.1. Перспективы алюминиевых сплавов и композиционных материалов	9
1.2. Литейные технологии получения алюмоматричных композиционных материалов 19	
1.3. Разработка технологии получения композиционного материала на основе алюминия.....	31
1.4. Выводы главы 1	36
2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АМК И МЕТОДЫ ЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ ...	38
2.1. Методика получения АМК методом <i>in situ</i>	38
2.2. Выбор сплава для получения алюмоматричного композита	43
2.3. Электронные методы исследования структуры.....	59
2.3.1. Атомно–эмиссионная спектроскопия	59
2.3.2. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	62
2.3.3. Дифракция обратно рассеянных электронов	64
2.3.4. Сканирующая зондовая микроскопия.....	66
2.3.5. Рентгеновская дифрактометрия	68
2.4. Выводы главы 2	71
3. АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АМК	73
3.1. Исследование структуры и свойств литых образцов	73
3.2. Анализ процесса формирования АМК	84
3.3. Коррозионная стойкость алюмоматричного композита.....	111
3.4. Выводы главы 3	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	147

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Литые дисперсно–упрочнённые композиционные материалы на алюминиевой матрице применяются в авиационной, космической технике, очень ограниченно в автомобилестроении. В отличие от высокопрочных алюминиевых сплавов, для них не требуются дорогостоящие лигатуры или высокая точность соотношения легирующих элементов. Основной технологией их получения является введение тугоплавких упрочняющих частиц в расплав с последующим перемешиванием (*ex situ*). Частицы препятствуют движению вакансий и дислокаций в сплаве, повышая его механические свойства. Однако размер упрочняющих частиц коммерческих композитов Duralcan не менее 10 мкм, что значительно больше, чем размер дефектов кристаллической решетки. Уменьшение размеров частиц упрочняющей фазы позволит уменьшить ее долю в композите при сохранении механических свойств, и повысить при этом электро– и теплопроводность. Но уменьшение размера частиц требует при использовании технологии *ex situ* значительных затрат на преодоление сил поверхностного натяжения расплава, которые увеличиваются пропорционально площади поверхности вводимых частиц. Уменьшение размеров частиц упрочняющей фазы и, соответственно, поверхности раздела фаз, открывает перспективы для дальнейшего повышения механических свойств композиционных материалов.

Решить эту проблему позволяет метод формирования упрочняющих частиц в результате химических реакций (*in situ*). Введение твердого прекурсора в расплав не решает проблему, фактически этот метод технологически не отличается от *ex situ*. Прекурсор может вводиться через шлаковую фазу, этот метод развивается в работах Л. А. Елшиной. Использование газообразного прекурсора позволяет вести реакцию во всем объеме расплава, наиболее эффективным с термодинамической точки зрения является использование кислорода.

Степень разработанности темы исследования

Технология продувки алюминиевого расплава кислородсодержащими газовыми смесями была впервые применена Н. Бабчаном и Д. Банхартом для повышения вязкости расплава при производстве пористого алюминия. В России технология продувки алюминиевого расплава кислородсодержащими смесями предлагалась Е. А. Чернышовым для повышения механических и служебных свойств в сочетании с низкой стоимостью. Попытки получения композиционного материала методом замешивания разрушаемых оксидных плен в расплав впервые были предприняты М. Дивандари.

До коммерческого использования была доведена только технология Lanxide, сущность которой в контролируемом окислении расплава при фильтрации, запатентованная М. С. Ньюкирком и С. Ф. Дицио в 1987 году, но сложность технологического процесса ограничила его внедрение. Технология получения оксид алюминиевого композита предложена патенте УрФУ «Способ получения литого композиционного материала» А. Б. Финкельштейна, О. А. Чиковой, С. А. Сергеева, А. В. Кропотина. Сущность предложенной технологии состоит в продувке предварительно наводороженного алюминиевого расплава кислородом. Однако патент предусматривает использование в качестве источника водорода жидких углеводородов, что приводит к формированию в расплаве саже–коксовых включений, снижающих механические свойства сплава. Другой особенностью технологии, предложенной в патенте, является значительный (порядка 300 мкм) размер пластинчатых оксидных включений – разрушение оксидной пленки происходит на крупные фрагменты.

Цели и задачи исследования

Целью исследования является выявление механизма формирования оксид–алюминиевого композита, разработка на этой основе технологии его получения и определение возможностей его применения. Для реализации цели исследования решаются следующие задачи:

1. Выбор исходного сплава и катализатора разрушения оксидной плёнки для получения дисперсно–армированного композита *in situ* методом продувки расплава кислородом.
2. Исследование структуры, механических свойств, а также коррозионной стойкости полученного композиционного материала.
3. Выявление механизма разрушения оксидной пленки при формировании композиционного материала.
4. Исследование дегидрогенизации расплава при продувке кислородом.

Научная новизна

1. Показано, что формирование плотной структуры композиционного материала, получаемого взаимодействием алюминиевого расплава с кислородом, может быть достигнуто только при разрушении оксидных пузырей не в объёме, а на зеркале расплава.
2. Предложен механизм формирования композиционного материала, сущность которого заключается в выносе растворенного водорода на зеркало расплава на поверхности кислородных пузырей при продувке, с последующим его горением в атмосфере печи, что приводит к разрушению оксидной плёнки на поверхности пузырей в результате образования газообразных субоксидов алюминия при температуре выше 980 °С, и конвективным распределением оксидных включений в объёме расплава.
3. Проведено теоретическое и экспериментальное обоснование использования сплава системы Al–Si–Fe в качестве основы для композиционного материала, поскольку оксидная пленка на нем обладает минимальной прочностью.
4. В композите установлено значительное измельчение интерметаллидов и кремния, а также субзерен твердого раствора, связанное с наличием в структуре значительного количества (около 5 %) дисперсных частиц оксида алюминия размером 150 – 300 нм.
5. Композит демонстрирует повышение предела текучести более чем на 50 % от исходного сплава, а также хрупкий характер разрушения, что связано со значительным

количеством в структуре оксидных включений, блокирующих зёрнограничное проскальзывание.

6. Продемонстрировано, что решение проблемы водородной пористости алюминиевых сплавов может состоять не в снижении доли оксидных включений в расплаве, а наоборот, в значительном увеличении их поверхности, благодаря формированию на них адсорбированного слоя водорода.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложен новый метод получения литого композиционного материала *in situ*, экспериментально подтверждена гипотеза его формирования.

2. Исследованы механические свойства и коррозионная стойкость литого композиционного материала на основе сплава системы Al–Si–Fe, насыщенного включениями оксида алюминия. Показано, что композиционный материал обладает пределом текучести, в 1,5 – 2 раза превышающим предел текучести исходного сплава, и коррозионной стойкостью, близкой к чистым по железу алюминиевым сплавам. Предлагается использовать композит как коррозионно–стойкую и высокопрочную альтернативу сплавам с высоким содержанием железа, используемым для литья под давлением. Апробация технологии получения композиционного материала проведена на ОАО КУЛЗ (г. Каменск–Уральский).

3. В предлагаемом композиционном материале полностью отсутствует водородная пористость – основная проблема алюминиевых сплавов. Водород полностью адсорбируется на поверхности оксидных включений. Это позволило на ООО УралЦветЛит (г. Каменск–Уральский) полностью ликвидировать брак по гидроплотности отливки «Головка соединительная рукавная напорная ГР–150».

Методология и методы исследования

Химический состав композитов и сплавов определялся спектральным анализом. Доля оксидных частиц в композите исследована растворением образца в смеси бромистого калия, калия и этилацетата согласно ГОСТ 11739.1–90. Коррозионная стойкость исследована согласно стандарту ASTM B117. Испытания на механические

свойства проводились в соответствии со стандартом ASTM E8M. Для изучения структуры использовались оптическая и электронная сканирующая и зондовая микроскопия, методы дифракции обратно рассеянных электронов, рентгеновская дифрактометрия. Для изучения остаточного содержания водорода использовался метод высокотемпературной экстракции.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм разрушения оксидных плен при формировании композита.
2. Взаимосвязь структуры композита и его механических свойств, коррозионной стойкости, гидроплотности.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов обеспечивается их воспроизводимостью при сравнении данных из разных плавок, объясняемой в рамках теории прочности взаимосвязи структуры и свойств полученного композита, сходимостью экспериментальных данных и математических моделей, использованием для выполнения измерений современного высокоточного оборудования, сравнением с исследованиями других авторов.

Апробация результатов и публикации

Результаты работы представлялись на международных конференциях, в том числе: The ninth international conference on Material Technologies and Modeling MMT–2016 (Ариель, Израиль); Международная научно–техническая конференция «Пром–Инжиниринг» 2017 (Челябинск); 8–я международная научно–техническая конференция «Наследственность в литейно–металлургических процессах» 2018 (Самара); Международная научно–техническая конференция, посвящённая 150–летию факультета «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н. Э. Баумана 2019 (Москва). По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в базе Scopus (Q1–1; Q2–3; Q3–2), 1 статья в базе ядра РИНЦ, зарегистрирован 1 патент на изобретение.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 56 рисунков, 33 таблицы, 41 формулу и состоит из трёх глав, заключения, списка литературы из 247 источников.

Автор выражает глубокую благодарность профессору кафедры физики УРФУ, д.ф.–м.н. О. А. Чиковой; сотрудникам Ариельского университета (Израиль) PhD К. Б. Бородянскому; А. Н. Краснопольскому за содействие в проведении и анализе результатов инструментальных исследований.

1. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

1.1. Перспективы алюминиевых сплавов и композиционных материалов

Применение алюминия в промышленности растет на 5 – 6% в год (рисунок 1.1 [1]).

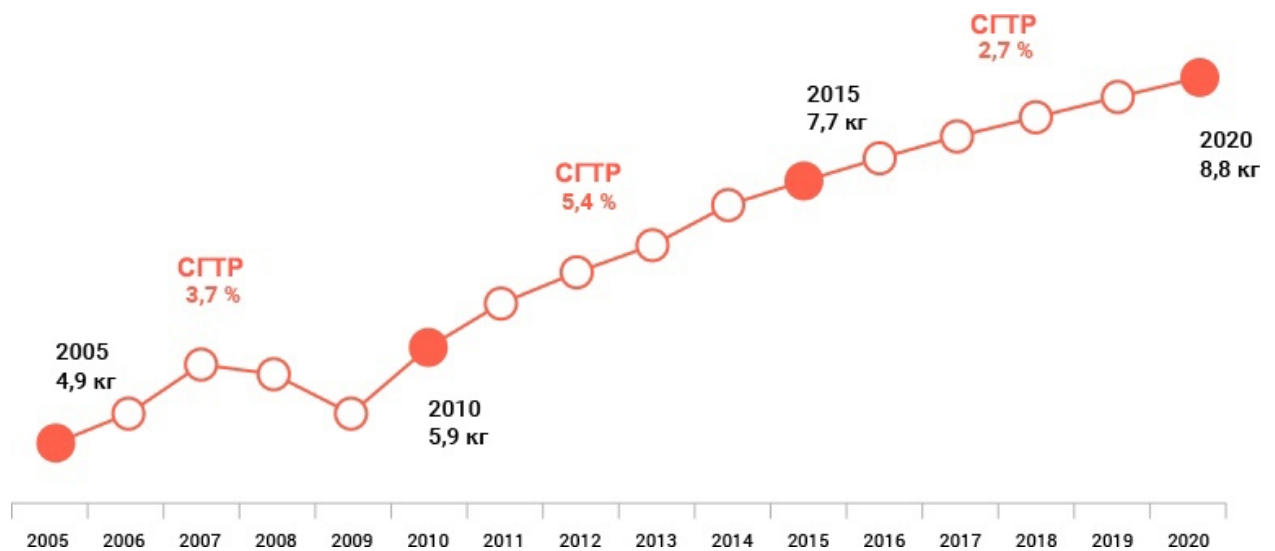


Рисунок 1.1 – Потребление первичного алюминия на душу населения (СГТР – средний годовой темп роста)

Это является следствием:

1. Высокой коррозионной стойкости алюминия. На его поверхности образуется плотная оксидная плёнка, препятствующая трансферу газов [2].
2. Низкой плотности ($2\,700\text{ кг/м}^3$). Проблема снижения массы изделий в современной технике неразрывно связана с экономией энергоносителей.

3. Низкой цены. Цена алюминия на LME составляет примерно 1850 долларов за тонну (122 тыс. руб.) [3]. Несмотря на то, что сталь стоит значительно дешевле, из-за низкой плотности и более дешёвой технологии обработки (литьё в металлические формы) изделия одинаковой конфигурации из алюминиевых сплавов и стали стоят примерно одинаково.
4. Высокой электро- и теплопроводности (62,50 – 65,45 % от электропроводности меди в зависимости от чистоты алюминия) [4, 5].
5. Алюминий третий по распространённости элемент в земной коре и наиболее распространённый металл [6, 7].

Наиболее широкое применение алюминиевые сплавы снискали в качестве конструкционного материала, в основном в виде деформированных полуфабрикатов. На производство отливок расходуется не более 15% от мирового производства [3], в том числе и потому, что в шихтовых материалах применяется много вторичного алюминия.

За период с 2012 по 2016 г. произошли определенные изменения и в структуре сплавов, применяемых при производстве отливок в мировом измерении. Так, если доля алюминиевых сплавов увеличилась с 13,9 до 17,1 %, то доля серого чугуна уменьшилась с 45,6 до 44,3 %, ВЧШГ – с 25 до 24,4 %, а стали с 11,2 до 10,2 % [8]. Таким образом, налицо расширение сферы использования продукции из алюминиевых сплавов за счёт чёрных сплавов. Это является следствием вышеуказанных преимуществ алюминия как основы для конструкционных материалов. Алюминиевое литьё активно используется в транспортном машиностроении, в том числе в авиационном и аэрокосмическом. Но наибольшее потребление алюминиевого литья – это товары народного потребления (радиаторы отопления, посуда, детали бытовой техники).

В литейном производстве алюминий используется в качестве основы для литейных сплавов. Литейные алюминиевые сплавы, в отличие от деформированных, должны быть иметь высокую жидкотекучесть, это обычно обеспечивается добавкой кремния, который образует с алюминием эвтектику при 12% с температурой 560 °С, что на 100 °С меньше температуры плавления чистого алюминия. Растворимость кремния

в алюминии составляет 1,65 %, остальное выделяется в виде пластин, весьма хрупких. Сам по себе кремний является слабым упрочнителем.

Согласно теории пластической деформации кристаллического твёрдого тела [9, 10], современный уровень механических свойств промышленно получаемых металлов и сплавов существенно отличается от теоретических значений. Согласно ей, к примеру, теоретическая прочность для железа составляет 13000 МПа, но реальный предел текучести составляет 150 МПа [11]. Фактически прочность зависит от количества дефектов в поликристаллических структурах (реальные металлы и сплавы). Зёрна металлов и сплавов, являющиеся кристаллами, подвержены точеным дефектам (вакансии, дислоцированные атомы, примесные атомы), линейным дефектам (краевые и винтовые дислокации), поверхностным дефектам (границы зёрен, фрагментов и блоков). Согласно кривой Бочвара–Одинга [12], минимальная прочность поликристаллической системы определяется критической плотностью дислокаций. Это – техническая характеристика качества кристаллов, суммарная протяженность линий дислокаций в единице объёма кристалла, или среднее число линий дислокаций, пересекающих внутри тела поверхность с единичной площадью. Одним из путей повышения прочности материала служит способ повышения плотности дислокаций, затрудняющий их движение. Введение упрочняющей фазы с твёрдостью существенно выше твёрдости матрицы с высокой адгезией к матричному металлу при условии выполнения уравнения Петча–Холла [13, 14] обеспечивает образование большого количества межзёренных и межфазных границ. Закон Петча–Холла даёт количественное описание роста предела текучести поликристаллического материала с уменьшением размера зерна. В основе этой зависимости лежат дислокационные механизмы пластической деформации: границы зёрен тормозят движение дислокаций. Это приводит к сопротивлению движения дислокаций в поликристаллической структуре и росту прочностных характеристик. Другим механизмом сопротивления движению дислокаций являются упрочняющие частицы. Размеры частиц упрочняющей фазы должны быть значительно меньше размеров кристаллических зёрен сплава. Оптимальные размеры упрочняющих частиц составляют 50 – 500 нм [15].

Основными легирующими элементами алюминиевых сплавов (в целях повышения прочности) являются медь и магний [16]. Упрочнение достигается по механизму легирования твёрдого раствора и особенно за счёт дисперсионного твердения (выделения дисперсных частиц интерметаллидов как упрочняющей фазы). Другие легирующие элементы используются для достижения специальных свойств алюминиевых сплавов (цинк снижает коррозию под нагрузкой, никель положительно сказывается на жаропрочности и т.д.). Легирующие элементы выбраны по одному признаку – они имеют наибольшую по сравнению с другими известными элементами растворимость в алюминии, резко снижающуюся с понижением температуры, в результате чего при охлаждении сплавов с этими компонентами из твёрдого раствора выделяются интерметаллидные фазы (таблица 1.1) [17].

Таблица 1.1 – Доля легирующего компонента, необходимая для формирования упрочняющей фазы

Система	Максимальная растворимость в твёрдом алюминии	Упрочняющая фаза
Al–Cu–Mg	5,7 % Cu; 17,4 % Mg	θ Al_2CuAl_2CuMg
Al–Mg–Si, Al–Mg–Si– Cu	1,65 % Si	Mg_2Si W ($AlMg_5Si_4Cu_4$)
Al–Zn–Mg–Cu, Al–Zn– Mg	82 % Zn	$MgZn_2$ T ($Al_2Mg_3Zn_3$)
Al–Cu–Li	4.2 % Li	T1 (Al_2CuLi) δ' (Al_3Li)
Al–Mn	1,8 % Mn	Al_6Mn
Al–Cr	0,9 % Cr	Al_7Cr
Al–Ti	0,26 % Ti	Al_3Ti
Al–Zr	0,28 % Zr	Al_3Zr
Al–Sc	0,40 % Sc	Al_3Sc
Al–Co	0,02 % Co	Al_9Co_2
Al–Ni	0,04 % Ni	Al_3Ni
Al–Fe	0,05 % Fe	Al_3Fe

Продолжение таблицы 1.1

Система	Максимальная растворимость в твёрдом алюминии	Упрочняющая фаза
Al–Fe–Si	0,05 % Fe	α (Al–Fe–Si)
Al–Nd	0,05 % Nd	$Al_{11}Nd_3$
Al–Ce	0,05 % Ce	Al_4Ce

Промышленные сплавы, разработанные на основе систем Al–Cu–Mg, Al–Mg–Si, Al–Cu–Mg–Si, Al–Zn–Mg–Cu, Al–Zn–Mg, Al–Mg–Li, Al–Cu–Li, Al–Cu–Mg–Ag имеют высокий комплекс свойств после упрочняющей термической обработки (заковки и старения), когда матрицей сплава является твёрдый раствор, упрочненный дисперсными частицами интерметаллидных фаз, выделившихся из твёрдого раствора (таблица 1.1).

Упрочняющий эффект от интерметаллидных фаз зависит от многих факторов: объёмной доли фазы, её конфигурации, степени её диспергирования, когерентности метастабильных и равновесных выделений с матрицей и собственной твёрдости [18]. Перспективным является путь повышения механических свойств алюминиевых сплавов за счёт легирования сплавов алюминия металлами (переходные и редкоземельные), которые мало растворяются или практически не растворимы в твёрдом алюминии, но образуют с алюминием различные компактные интерметаллидные соединения [17].

Однако возможности интерметаллидного упрочнения существенно ограничены. Характерным примером является железо, которое при содержании больше 0,8 % образует фазу Al_5SiFe (бета), пластинчатой морфологии. Железо попадает в сплав обычно из лома, но оно присутствует и в первичном алюминии, поскольку бокситы часто имеют примесь оксида железа. Существуют сплавы для литья под давлением, в которых железо является микролегирующей добавкой, например, АК12М2. Его уровень в сплаве ограничен 1,5 % согласно [19], поскольку интерметаллидные пластины при большем содержании железа образуют сплошную сетку, и сплав

становится хрупким. Поэтому при наличии железа даже более 0,8 % в расплав часто вводят глобуляризаторы железа, образующие четверное интерметаллидное соединение – марганец, но особенно эффективным глобуляризатором является дорогостоящий бериллий [20]. Возможности интерметаллидного упрочнения в свете вышеуказанных ограничений отражены в нормативных документах [19] и современных разработках ВИАМа [21, 22, 23, 24] представлены в таблице 1.2. Из таблицы 1.2 видно, что предел прочности современных алюминиевых литейных сплавов не превышает 540 МПа, и при этом требуется весьма точная дозировка компонентов, либо компоненты сплава чрезвычайно дорогостоящи (Sc, Be).

Таблица 1.2 – Прочностные характеристики сплавов на основе Al

Сплав, ТО	Химический состав	σ_B , МПа	δ , %
ВАЛ12	Al–Cu _{1,5} –Mg _{2,4} –Zn ₇ –Ti _{0,2} –Be _{0,15} –Zr _{0,15}	540	4
АЛ4МС	Al–Si _{9,5} –Cu _{1,9} –Mg _{0,5} –Zr _{0,3} –Ti _{0,2} –Mn _{0,1} –B _{0,05}	380	5
ВАЛ8 Т5	Al–Si ₈ –Cu ₃ –Zn _{0,8} –Ti _{0,2} –Be _{0,015} –B _{0,1}	392	4
АК8Л Т5	Al–Mg _{0,45} –Si _{7,5} –Ti _{0,2} –Be _{0,3}	333	4
ВАЛ10 Т6	Al–Mn _{0,6} –Cu ₅ –Ti _{0,25} –Cd _{0,15}	490	4
В124 Т6	Al–Si ₉ –Cu ₃ –Mg _{0,3} –Fe _{0,3} –Mn _{0,2} –Ti _{0,2} –B _{0,1}	400	2

Обеспечить значительную долю упрочняющего компонента в матрице может технология композиционных материалов, позволяющая вводить в расплав частицы компактной формы, для изготовления которых не требуется дорогостоящих прекурсоров. Таким образом, композиционные материалы на алюминиевой матрице являются путём дальнейшего развития технологии алюминиевого литья.

Согласно обзорам зарубежной литературы, прочностные свойства композиционных материалов на алюминиевой основе не ниже 500 МПа (таблица 1.3) [25]:

Таблица 1.3– Предел прочности композиционных материалов на основе Al

Материал	Плотность, г/см ³	σ_B , МПа
Сплав Al – 30 Si + 50 Al ₂ O ₃	3,0	582
Сплав Al + 50 Al ₂ O ₃	3,2	520
Сплав 6061 + 50 Al ₂ O ₃	3,2	520
Сплав 6061	2,7	295

Композиционные материалы – объёмное монолитное искусственное сочетание разнородных по форме и свойствам двух и более материалов (компонентов), с чёткой границей раздела, использующее преимущества каждого из компонентов и проявляющее новые свойства, обусловленные граничными процессами [26, 27]. Компонент, непрерывный во всем объёме композиционного материала, называется матрицей, прерывистый, разъединённый в объёме композиции – наполнителем.

К композиционным относятся материалы, обладающие следующей совокупностью признаков [28, 17]:

- не встречаются в природе, поскольку созданы человеком;
- состоят из двух или более компонентов, различающихся по своему химическому составу и разделенных выраженной границей;
- имеют новые свойства, отличающиеся от свойств составляющих их компонентов;
- неоднородны в микромасштабе и однородны в макромасштабе;
- состав, форма и распределение компонентов «запроектированы» заранее;
- свойства определяются каждым из компонентов, которые в связи этим должны быть в материале в достаточно больших количествах (больше некоторого критического содержания).

Следует отметить, что согласно этому определению, к композиционным материалам можно отнести и сплавы с интерметаллидным упрочнением. **Грань между сплавами и металломатричными композитами носит размытый характер и**

определяется скорее традициями употребления терминологии. По технологии производства литыми композиционными материалами называют изделия, полученные в результате насыщения расплава твёрдыми упрочняющими компонентами, непосредственно добавляемыми в расплав, или формируемыми там в результате химической реакции. А в сплаве упрочняющий компонент формируется из расплава. С другой стороны, и это определение не полностью отражает терминологию. Например, эвтектические композиционные материалы образуются в результате направленной кристаллизации расплава, при модифицировании или микролегировании сплава твёрдые упрочняющие компоненты добавляются в расплав, твёрдыми сплавами называют композиционные материалы, полученные методом порошковой металлургии (рисунок 1.2).

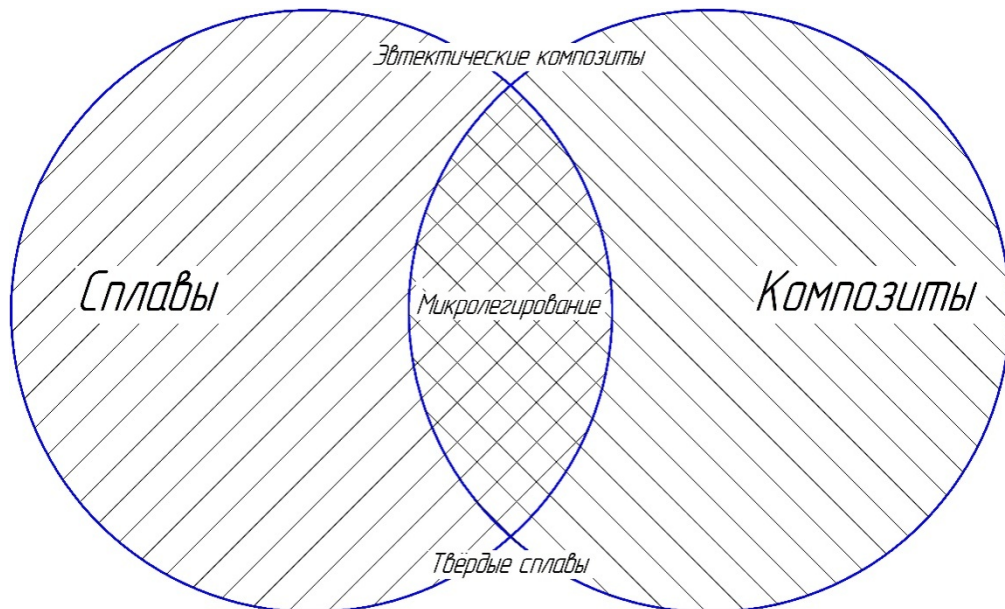


Рисунок 1.2 – Граница между сплавами и композитами

Классификация композиционных материалов производится по следующим основным признакам [29, 30]:

- Природа компонентов (металлические, полимерные, керамические).
- Структура композита (каркасная, матричная, слоистая, комбинированная).
- Геометрия армирующих частиц (изотропные, волокнистые, слоистые).

- Количество компонентов (поли матричные, поли армированные).

Потребность в эффективных технических материалах в областях авиационной, космической, автомобильной промышленности привела к развитию технологий дисперсно–упрочненных металломатричных композитов (ММК) благодаря их механическим и физическим свойствам [31, 32, 33, 34].

Металломатричные композиты в сравнении с композитами на полимерной матрице имеют:

- Высокие механические свойства.
- Высокую термостойкость.

Металломатричные композиты в сравнении с керамическими матричными композитами имеют:

- Высокую устойчивость к ударным и изгибающим нагрузкам.
- Высокую теплопроводность.
- Низкий температурный предел эксплуатации.

В качестве матричных материалов при изготовлении металлических композиционных материалов в зависимости от условий эксплуатации используют промышленные металлы и сплавы, которые уже применяются в различных областях техники, а также новые сплавы, разработанные специально для армирования:

- Алюминий, магний и сплавы на их основе – конструкционные низкотемпературные композиты;
- титан и сплавы на его основе – конструкционные высокотемпературные композиты;
- медь и её сплавы – композиты электротехнического назначения;
- жаростойкие и жаропрочные сплавы на основе железа, никеля и кобальта – эвтектические конструкционные высокотемпературные композиты для лопаток газотурбинных двигателей;
- тугоплавкие металлы и сплавы – твёрдые сплавы.

Алюмоматричные композиционные материалы являются наиболее активно развивающейся технологией в силу указанных выше преимуществ алюминия.

Исторически первым типом композиционного материала на алюминиевой основе были материалы типа САП (спечённый алюминиевый порошок) и САС (спечённый алюминиевый сплав) [35]. Для их изготовления используется технология порошковой металлургии. Упрочняющим компонентом в САПах является разрушенная в процессе прессования оксидная плёнка с поверхности частиц. Особенностью структуры спечённого алюминиевого порошка является дисперсность (зерна исходного порошка имеют размер 0,3–0,4 мкм) и распределение окиси вокруг зёрен алюминия. Вследствие такой структуры плёнка окислов создает серьезное препятствие для процессов деформации и ползучести. Содержание Al_2O_3 в САП находится в пределах от 6...9 % (САП1) до 19...22 % (САП4), что приводит к повышению прочности от 300...320 МПа для САП1 до 440...460 МПа для САП4 и снижению относительного удлинения от 3...5 % до 1,5...2,0 %. Доля окисла в САПе определяется дисперсностью исходного порошка. Спечённые алюминиевые порошки обладают достаточно высокими механическими свойствами и при высоких температурах, поскольку оксиды ограничивают интенсивное движение вакансий и дислокаций, вызванное повышением температуры [36]. Недостатки САПов также следуют из их структуры – они имеют низкую ударную вязкость. САПы применяются в атомной энергетике для защиты урановых стержней, в конструкциях авиационных приборов как заменитель стали [37, 38]. Однако технология порошковой металлургии имеет существенные технологические ограничения по конфигурации изделий [39, 40]. Эту проблему решают аддитивные технологии [41], но стоимость производства при текущей низкой производительности и высокой стоимости оборудования и материалов также существенно ограничивает область применения. Следует отметить, что предпосылок к снижению стоимости порошковых прекурсоров не предвидится, потому что для создания большой поверхности (распыление, размол) требуется затратить большую энергию.

Использование для получения алюмоматричных композитов литейных технологий позволяет реализовать их основное преимущество – возможность массового изготовления изделий любой конфигурации. Работы в этом направлении ведут и отечественные специалисты, в том числе В. Г. Бабкин [42], В. И. Никитин [43], Г. А. Косников [44], Н. А. Белов [45], А. В. Панфилов [46].

1.2. Литейные технологии получения алюмоматричных композиционных материалов

Литейные технологии получения алюмоматричных композиционных материалов в настоящее время представлены прежде всего технологиями *ex situ*, (жидкофазно–твердофазные) которые предусматривают заливку матричным расплавом дискретной упрочняющей фазы. *Ex situ* является традиционным названием этого типа технологий и означает в переводе с латинского «вне места» – упрочняющая фаза изготавливается отдельно – то есть вне места, и добавляется в матричный расплав.

Основные требования к упрочняющей фазе определяются инертностью к расплаву:

- Температура плавления упрочняющей фазы должна быть выше температуры расплава.
- Упрочняющий компонент не должен химически взаимодействовать с матричным расплавом с образованием новых хрупких фаз, и не должен растворяться в нём.

Существует 2 варианта технологии *ex situ*:

1. Пропитка наполнителя расплавом в форме (вакуумная пропитка или жидкая штамповка). В качестве наполнителя используются протяжённые волокна из графита [47], нержавеющей стали [48], ниобия [49]. Этот метод применяется для изготовления направленно–армированных изделий, имеющих особо высокую прочность в направлении нагружения, например, шатунов в двигателе внутреннего сгорания [50].

Также технология применяется для изготовления изделий с низким коэффициентом термического расширения, например, для зеркал космических радиотелескопов [51, 52]. Однако технология пропитки требует приготовления преформы в виде проволочного / нитяного каркаса и закрепления его в литейной форме. Пропитка также требует оборудования и оснастки, исключающих разрушение каркаса под давлением металла, вакуумирования формы для предотвращения формирования газовых дефектов вследствие разрыва потока расплава армирующей сеткой и т.п. Технологические сложности изготовления пропитанных металлматричных композитов обуславливают высокую себестоимость изделий.

2. Засыпка наполнителя в расплав в печи с последующим замешиванием. В качестве наполнителя используются углеродные нанотрубки, оксид алюминия в виде частиц [53] и нанотрубок [54], частицы диоксида кремния [55], борида титана [56], ортосиликата циркония [57, 58], карбида бора [59, 60], карбида кремния [61], карбида титана [62], карбида циркония [63]. Доля наполнителя по объёму может достигать 30 % [64, 65]. Отдельным требованием к наполнителю при использовании этой технологии является близкий удельный вес с расплавом во избежание расслоения суспензии. Если наполнители не смачиваются алюминиевым расплавом, что требует введения в систему энергии для преодоления сил поверхностного натяжения (формула 1.1):

$$E = \sigma * S \quad (1.1)$$

где σ – поверхностное натяжение между расплавом и упрочняющей фазой, S – площадь поверхности упрочняющей фазы.

Углы смачивания и плотность наполнителей для процесса замешивания частиц в металлический расплав приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Армирующие наполнители для алюминиевых матричных композитов

Частицы	Угол смачивания, °	Плотность, кг/м ³
SiC	140 (700 °C, Al) [66]; 160 (700 °C, Al-12Si) [66]	2,31 [67]
Al ₂ O ₃	160 (1200 °C, Al) [68]; 126 (680 °C, Al) [69]	3,99 [70]
SiO ₂	150 (700 °C, Al) [71]	2,65 [72]

Продолжение таблицы 1.4

TiB_2	140 (780 °C, Al) [73]	4,52 [74]
TiC	118 (900 °C, Al) [75]	4,93 [76]
B_4C	145 (900 °C, Al)[77]	2,52 [78]
C	157 (800 °C, Al) [79]	2,27 [80]

Технологически замешивание реализуется с помощью механического (в основном) или электромагнитного методов. Схема процесса механического замешивания приведена на рисунке 1.3 [58].

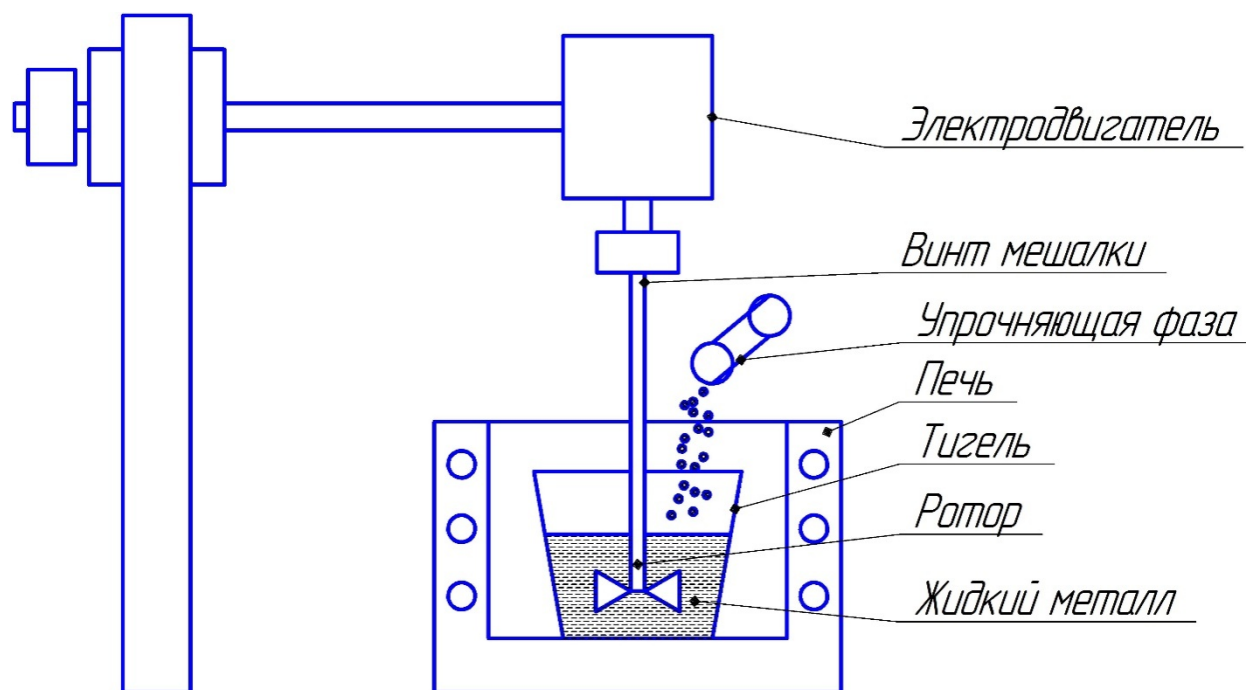


Рисунок 1.3 – Схема процесса литья с перемешиванием расплава

Уменьшение размера частиц наполнителя в результате квадратичной зависимости площади поверхности приводит к необходимости значительного увеличения времени или скорости перемешивания расплава, что приводит к захвату расплавом газов, легко абсорбируемых на поверхности упрочняющих частиц, а далее их агломерации и седиментации [81]. Для решения этих проблем применяют комплекс мер, в том числе [82]:

1. Использование покрытий частиц, обычно гальванических. Но этот метод в связи с значительной толщиной самого покрытия может быть рекомендован только для особо прочного наполнителя, например, углеродных нанотрубок [83], которые никелируют.
2. Повышение температуры расплава, однако это чревато избыточным растворением газов из печной атмосферы, поэтому совместно с повышением температуры используется вакуумирование – вакуум также улучшает смачивание. В этой технологии приходится совмещать вакуумирование и механическое замешивание.
3. Предварительный нагрев частиц перед введением в расплав для улучшения смачивания.
4. Использование брикетов упрочняющей фазы с смачивающим флюсом.

Тем не менее, экономически эффективно решить проблему замешивания нано- и субмикроразмерных частиц в расплав пока не удалось.

Наиболее совершенным, но также и дорогостоящим вариантом технологии литья с перемешиванием является двухстадийный процесс Compcasting [84].

В этом процессе материал матрицы нагревается над температурой ликвидуса так, что металл полностью расплавляется. Расплав затем охлаждается до температуры между ликвидусом и солидусом и сохраняется в твёрдо-жидком состоянии. На этом этапе предварительно нагретые частицы добавляются и перемешиваются. Суспензия снова нагревается до полного перехода в жидкое состояние и тщательно перемешивается. Исследования показывают, что первичные центры кристаллизации уже сформированы в полутвёрдой суспензии. Они могут механически завлечь армирующие частицы, предотвращая их механическую сегрегацию и уменьшая агломерацию [85]. Это приводит к лучшему распределению армирующих частиц. Как считают авторы, эффективность этого двухстадийного метода также объясняется его способностью снять газовый слой вокруг поверхности частиц. Частицы обычно имеют тонкий поверхностный слой поглощённого газа, что препятствует смачиванию между частицами и расплавами металлов. По сравнению с обычным перемешиванием, смешение в твёрдо-жидком состоянии может более эффективно разрушать газовый слой за счёт наличия зародышей в расплаве, которые двигаются вдоль поверхности

упрочняющих частиц. Разрушение газового слоя улучшает эффективность последующего перемешивания в полностью жидком состоянии. Авторы объясняют наблюдаемое снижение пористости в отливках [58] лучшей смачиваемостью между матрицей и армирующими частицами вследствие отсутствия газовой прослойки между частицами наполнителя и матричным сплавом, однако, это как раз может быть результатом адсорбции растворенного газа на поверхности твёрдых частиц [87]. А уменьшение усадки композиционной отливки является следствием армирующего действия наполнителя, препятствующего термическому сжатию.

Главное достоинство литья с перемешиванием расплава – возможность достижения высокой производительности. Среди существующих методов изготовления алюмоматричных композиционных материалов литье перемешиванием является наиболее экономичным [88, 89] и поэтому достаточно широко представлено в промышленности продукцией фирмы Alcan Aluminum Corporation (США), известной под торговой маркой Duralcan.

Для литейного производства композиты DURALCAN представляют собой группу алюмоматричных композитов, содержащих дисперсный карбид кремния фракцией 10 – 40 мкм [90]. Композит выпускается в стандартных литейных слитках (чушках) с пережимами. Наиболее распространенной продукцией является композит F3S.20S (AK9ч – 20% SiC) для гравитационного литья, и композит F3N.20S (AK10 – 20% SiC) для литья под давлением. Высокая износостойкость, обусловленная значительной долей включений карбида кремния, в сочетании с высокой теплопроводностью и низким удельным весом позволила этим композитам найти широкое применение в качестве гильз цилиндров и элементов тормозных систем: тормозных колодок, дисков, суппортов, барабанов. Высокая удельная прочность (таблица 1.5) обусловила применение в качестве скоб и рычагов подвески, рабочих колес турбокомпрессора, корпусов дифференциалов, рулевых реек.

Таблица 1.5 – Механические свойства композита Duralcan при литье в кокиль в сравнении с исходным сплавом

	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение, %	Модуль Юнга, ГПа
AK9–T6	276	200	6,0	75,2
F3S.10S–T6	338	303	1,2	86,2
F3S.20S–T6	359	338	0,4	98,6

Из таблицы 1.5 видно, что доля упрочняющего компонента оказывает влияние на наиболее важный параметр – предел текучести, то есть предельную нагрузку, при которой начинается деформация. Именно повышение предела текучести является основной задачей при повышении механических свойств материалов. Задачей, над которой постоянно работают исследователи фирмы Alcan, является снижение себестоимости и, естественно, дальнейшее повышение предела текучести. Ведутся работы по получению композиций с частицами субмикронных размеров. В лабораторных условиях эта задачи уже решена [91]. Изготовлены и изучены композиции на базе алюминия с частицами оксидов алюминия или циркония, карбидов титана, бора, циркония, ниобия, нитридов, соединений бора. Однако промышленная реализация снижения фракции упрочняющей фазы в рамках технологии *ex situ* затруднена ввиду указанных выше физических причин и технических проблем.

In situ в переводе с латыни означает «на месте». Этот термин в настоящее время является общеупотребимым для формирования упрочняющих частиц в результате химических реакций внутри металлической матрицы. В процессе изготовления один из реагирующих элементов является компонентом расплава матричного сплава. Другой участник реакции добавляется извне в виде порошка или газа. Одним из продуктов реакции являются гомогенно распределенные армирующие частицы в матричном сплаве [92]. Методы *in situ* позволяют получить частицы оксидов, карбидов, нитридов или боридов в алюминиевой матрице [93]. Этот метод предполагает низкую стоимость, что является залогом широкого внедрения технологии. Разработке технологии *in situ* на

основе ввода твёрдых прекурсоров посвящено значительное количество работ (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Метода получения АМК *in situ* с использованием твёрдых прекурсоров

Упрочняющая фаза	Прекурсоры	Источник
TiB ₂	K ₂ TiF ₆ + KBF ₄	[93]
AlN	NH ₄ Cl	[94]
TiC	Ti+C	[95]
Al ₂ O ₃	CeO	[96]
Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	[97]
Al ₃ Zr + ZrB ₂	K ₂ ZrF ₆ + KBF ₄	[98]

Жидкофазно–твёрдофазные технологии синтеза АМК *in situ* страдают теми же недостатками, что и технологии прямого смешивания, поскольку предусматривают предварительное гомогенное распределение порошкового прекурсора упрочняющей фазы в расплаве, следовательно, их применение не имеет преимуществ относительно технологий прямого смешивания. В работах Л. А. Елшиной предлагается решение проблемы с помощью промежуточной шлаковой фазы, обеспечивающей смачивание и распределение прекурсора [99]. Проблема гомогенного распределения решается в рамках жидкофазно–газофазных технологий *in situ*.

Для оценки сравнительной эффективности газообразных прекурсоров произведена оценка энергий Гиббса реакций их взаимодействия с расплавом. Физико–химические расчёты произведены согласно открытым данным Национального Института Стандартов и Технологий департамента коммерции США [100]. Стандарт предполагает использование общего полного температурного полинома для расчёта стандартной энтальпии (кДж/моль) как функции температуры и стандартной энтропии (Дж/моль*К) как функции температуры, формулы 1.2 и 1.3 которых приведены ниже:

$$H^0(t) = A \cdot t + \frac{B \cdot t^2}{2} + \frac{C \cdot t^3}{3} + \frac{D \cdot t^4}{4} - \frac{E}{t} + F \quad (1.2)$$

$$S^0(t) = A * \ln(t) + B * t + \frac{C * t^2}{2} + \frac{D * t^3}{3} - \frac{E}{(2 * t^2)} + G \quad (1.3)$$

где t – температура в Кельвинах, делённая на 1000.

В работе [101] в ёмкость с расплавом силумина погружают активатор, по которому в него вводят струю углекислого газа и выполняют обработку металла в тигле. При этом поток газа приводит в движение весь расплав. Упрочняющие сплав фазы образуются в результате химической реакции между углекислым газом и компонентами расплава (формула 1.4):



При $t=700$ °С:

$$\Delta H^0(t) = -\frac{2420,99 \text{ кДж}}{\text{моль}}; \Delta S^0(t) = -697,35 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta G^0(t) = -1742,47 \text{ кДж/моль}$$

В работе [102] проведено исследование влияния водородсодержащих веществ на структуру и свойства силуминов. Авторы использовали для наводороживания влажный асбест. Фактически, они производили насыщение расплава водой. Вода в расплаве алюминия образует оксид алюминия и водород, растворенный в расплаве или молекулярный, в зависимости от концентрации (формула 1.5).



При $t=700$ °С:

$$\Delta H^0(t) = -\frac{952,32 \text{ кДж}}{\text{моль}}; \Delta S^0(t) = -0,17 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta G^0(t) = -718,05 \text{ кДж/моль}$$

Насыщение расплава водой из печной атмосферы дает аналогичный эффект, но не является контролируемым процессом вследствие образования на зеркале расплава оксидной плёнки. Поэтому и был использован асбест как носитель водорода. Образование оксида алюминия и привело к показанному авторами измельчению эвтектического кремния, а сферическая форма эвтектического кремния является следствием адсорбции водорода на гранях растущего кристалла. В результате сплав

демонстрирует снижение ТКЛР, что характерно для алюмоматричных композитов [103, 104, 105, 106]. Для оценки влияния содержания неметаллических включений на свойства сплава можно было провести анализ их содержания, но это не было сделано автором.

Также автор считает, что наибольший эффект дает изолированное применение водорода методом продувки расплава. Но как известно, водород имеет резкое изменение растворимости в алюминиевых сплавах [107], и при кристаллизации формирует пористость. Известна и взаимосвязь предельной растворимости водорода в алюминиевом сплаве от содержания неметаллических включений [108, 109], что обеспечивает отсутствие водородной пористости при наличии значительной площади поверхности включений вследствие адсорбции на них водорода. Этот факт позволяет использовать для насыщения водородом воду, но не позволяет использовать водород изолированно. Также процесс продувки водородом является исключительно опасным за счёт реакции горения водорода на зеркале расплава с большим энергетическим эффектом.

Азот используется для дегазации алюминиевых сплавов, поскольку не взаимодействует с ними, однако при повышении температуры до 900 °С образует с алюминием устойчивое химическое соединение – нитрид алюминия (AlN) [110], который может находиться в расплаве в виде твёрдых включений (формула 1.6):



При $t=900$ °С:

$$\Delta H^0(t) = -\frac{650,23\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta S^0(t) = -\frac{0,37\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta G^0(t) = -211,8\text{кДж/моль}$$

Продувка расплава лигатуры Al_5TiB азотом представлена в работе [111] при температуре 900 – 1 100 °С. В результате за счёт формирования керамических частиц AlN, TiN обеспечена мелкозернистость фазы Al_3Ti . Технологией предусмотрено вакуумирование для предотвращения формирования оксидной плёнки, и перемешивание расплава, поскольку нитриды всплывают в шлак, увлекаемые

пузырями азота, и образуют твёрдую корку, препятствуя продувке. Сложность технологии не позволяет предполагать её промышленное использование в перспективе.

Наиболее эффективным вариантом для АМК выглядит система Al_2O_3-Al , формируемая при помощи реакции (формула 1.7):



При $t=700$ °С:

$$\Delta H^0(t) = -\frac{3390,75 \text{ кДж}}{\text{моль}}; \Delta S^0(t) = -\frac{0,66 \text{ кДж}}{\text{моль}}; \Delta G^0(t) = -2749,24 \text{ кДж/моль}$$

В работе [112] было проведено окисление сплавов системы Al–Mg, а также чистого алюминия путём перемешивания расплава в кислородсодержащей атмосфере печи. Образовавшиеся оксидные плёнки были разрушены в процессе замешивания и при помощи принудительной фильтрации до частиц оксида алюминия Al_2O_3 и / или магниевой шпинели $MgAl_2O_4$. Авторами отмечено значительное измельчение структуры слитка вследствие гетерогенной кристаллизации, но также отмечено присутствие в сплаве двойных плёнок, их конгломератов, которые являются концентраторами напряжений. Таким образом, разрушение плёнок при механическом перемешивании является недостаточно эффективным методом получения дисперсных частиц, необходимых для армирования. Задача разрушения оксидной плёнки до дисперсных частиц пока не решена, исследователи пытаются обойти эту проблему.

Одним из самых известных и реализованных на практике исследований по *in situ* процессам является Lanxide – процесс, сочетающий жидкофазно–твёрдофазную технологию, и технологию инфильтрации наполнителя, разработанный компанией с соответствующим названием [113]. Lanxide – процесс предусматривает инфильтрацию пористой керамической заготовки. Заготовки изготавливаются с использованием аддитивной технологии селективного лазерного спекания (СЛС–синтез). Для изготовления заготовки [40] используются частицы SiC и Al_2O_3 размером от 1 мкм до 60 мкм. Заготовка спекается с применением пиролиза полиметилметакрилата, далее на верх заготовки наносится барьерный слой, ограничивающий инфильтрацию заготовки

расплавом. Затем заготовку помещают на зеркало алюминиевого расплава, нагретого до температуры 900 – 1 000 °С. Расплав инфильтрует заготовку в среде воздуха, при этом образуются и механически разрушаются оксидные плёнки, а также в значительно меньшей степени образуются частицы нитрида алюминия (согласно отношению энергий Гиббса реакций). Этот процесс продолжается до заполнения всей заготовки и достижения ограничивающего барьера. Оксидные плёнки в процессе пропитки разрушаются не полностью, но осаждаются на керамическую преформу в процессе пропитки, то есть становятся фактически её компонентом и не являются таким образом концентраторами напряжений (рисунок 1.4).

J. Vanhart в работах [115, 116] по получению и рентгеновскому изучению процесса продувки газом жидких алюминиевых расплавов при получении металлопен применял азот с добавками кислорода, воздух и чистый кислород. Технология алюминиевой пены предусматривает разложение вводимого гидрида титана (II), используемого в качестве инертной среды для формирования газовых пузырей в расплаве.

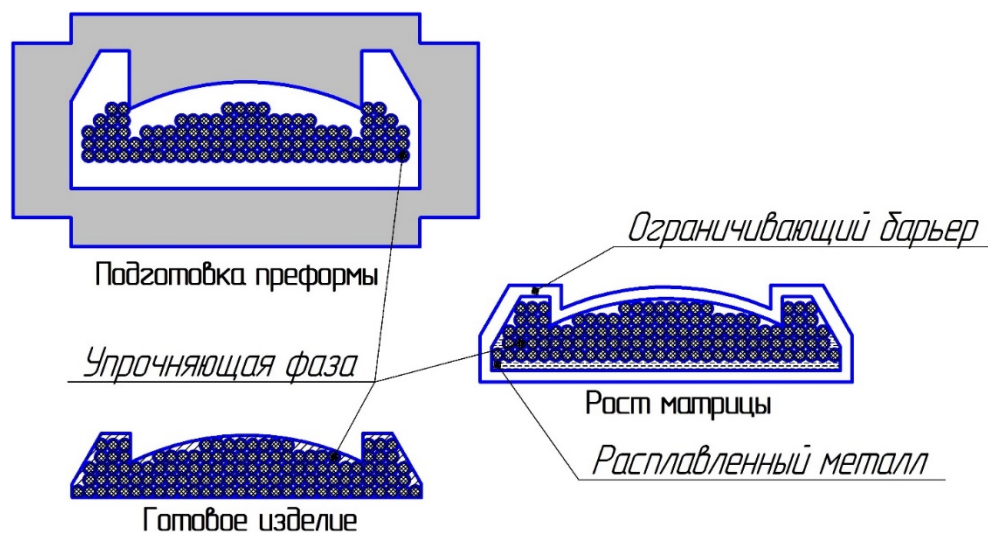


Рисунок 1.4 – Lanxide – процесс

Однако проблемой является их коагуляция, которая вследствие длительного процесса кристаллизации пен приводит к неоднородности структуры по вектору температуры. Для решения этой проблемы необходимо повышение вязкости (стабилизация) пен, что обычно достигается использованием молотого мела CaO [117,

118], но его требуется вводить и гомогенно распределять в расплаве. Поэтому и была проведена попытка формирования стабилизатора *in situ* с использованием азото–кислородных смесей. Доля азота в смеси выше 71% (воздух) снижает прочность оксидной поверхности пузырей, формируемых при барботировании, и обеспечивает их разрушение в расплаве вследствие неуравновешанного снижения гидростатического давления при всплытии. Именно такая доля является критической, поскольку пузыри должны разрушиться в расплаве, а на зеркале они не разрушаются, а образуют шлак. Стабильное разрушение оксидных пузырей в расплаве обеспечивает доля кислорода в составе газовой смеси не более 8%. А в случае содержания кислорода более 21 % отмечено, что пузыри даже могут не разрушаться на поверхности расплава, а формировать закрытую пористую структуру, что было отмечено авторами, и на этой основе разработана новая технология получения алюминиевых металлопен [119]. Полученные образцы металлической пены без стабилизирующих добавок оксида алюминия и карбида кремния демонстрируют формирование двойных оксидных плёнок. Данные плёнки имеют крайне протяжённые размеры и поглощают внутри себя большое количество нерастворённых газов (азот, кислород), т.е. приводят к оксидной пористости. Но дополнительная пористость для пен является даже положительным моментом.

Однако использовать данную технологию для литья компактных изделий невозможно вследствие формирования оксидной пористости. Проблему АМК на основе взаимодействия расплава с кислородом *in situ* можно сформулировать следующим образом:

Предотвращение формирования двойных плёнок и газовой пористости вследствие наличия несвязанного газа, что можно достигнуть разрушением одинарных оксидных плёнок не в объёме, а на зеркале расплава.

1.3. Разработка технологии получения композиционного материала на основе алюминия

Решение вышеуказанной проблемы можно обеспечить применением метода продувки алюминиевого расплава кислородом [120]. В 2011 году на производственных мощностях предприятия ООО «Уралпромлитъ» (г. Каменск–Уральский Свердловской области) расплав алюминия в тигельной печи сопротивления объёмом 300 кг с чугунным тиглем был по ошибке продут газообразным кислородом вместо аргона. Продувка аргоном является широко распространённым способом снижения газосодержания алюминиевых сплавов и основана на диффузии растворённого газа и флотирующего действия пузырьков по отношению к неметаллическим и газовым включениям [121]. Рафинирование осуществляется тем успешнее, чем выше площадь контактной поверхности на границе расплав – газ (меньший размер пузырьков продуваемого газа). Фурма для продувки использовалась стальная окрашенная с отверстиями 4 мм.

Отобранные пробы после продувки демонстрировали высокую пористость (3 – 4 балл согласно приложения Б государственного стандарта) [19]. Операция продувки была проведена несколько раз, но не дала результатов. На зеркале расплава в печи образовалась шапка шлака значительных размеров, тем не менее, расплав был разлит в металлические постоянные окрашенные формы.

По наблюдениям разливщиков расплав имел исключительно низкую вязкость и не образовывал при разливке оксидных плёнок. Полученные отливки имели качественный отпечаток, возможно наблюдать облой. В результате затрудненной усадки отливка треснула (рисунок 1.5).

Первичный осмотр отливок позволил предположить, что температура заливки была существенно завышена. Опрос рабочих дал следующую информацию: в качестве шихты использовался моторный лом, загрязнённый закоксованными углеводородами. Был проведён эксперимент с выполнением условий, предшествовавших данному феномену.



Рисунок 1.5 – Отливка, полученная по технологии продувки алюминиевого расплава кислородом

Для продувки использовался кислород согласно ГОСТ в баллоне [123]. Расплав был разлит в металлические формы до и после продувки, из отливок сделаны образцы для испытания на растяжение согласно ГОСТ [124], а также шлифы.

Испытания механических свойств были проведены на машине Instron 3382 в лаборатории структурных методов анализа и свойств материалов и nano материалов ФГАОУ ВО «УрФУ». Временное сопротивление разрушению при растяжении σ_B и условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ полученного композиционного материала были соотнесены с литым алюминиевым сплавом исходного состава по данным [125] и взятым до продувки кислородом образцом алюминиевого сплава исходного состава (контрольный образец). Данные сведены в таблицу 1.7:

Таблица 1.7 – Сравнение механических свойств композитов и литых сплавов

Материал	σ_B МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа
Полученный литой композиционный материал	170	169
Литой сплав АК12 по справочным данным	175	80
Исходный литой сплав АК12 (образцы взяты до продувки кислородом)	152	68

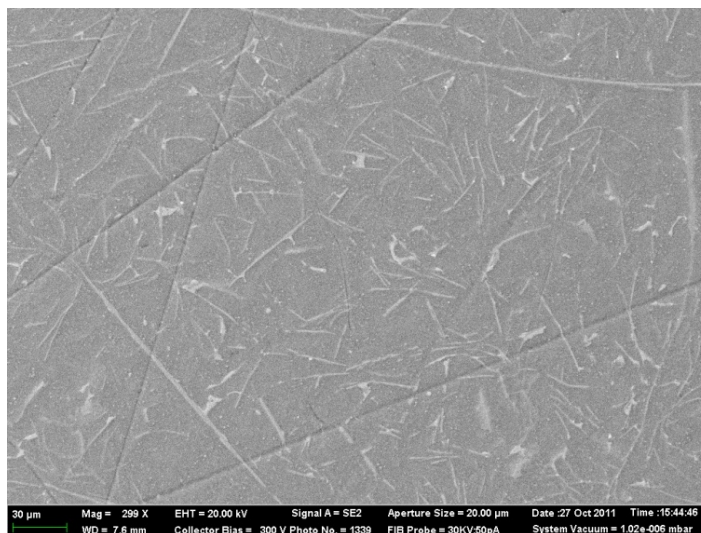


Рисунок 1.6 – Микроструктура отливки

Исследование микроструктуры и фазового состава образцов проводилось на микрошлифах размером 15x15мм. Микроструктура выявлялась в процессе механического полирования и химического травления (рисунок 1.6). Дополнительно использовали метод травления поверхности образца посредством сфокусированного ионного галлиевого (Ga) пучка (FIB – Focused Ion Beam). Металлографический анализ осуществляли с применением рабочей станции AURIGA Cross Beam. Использовался метод микрорентгеноспектрального анализа и метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD).

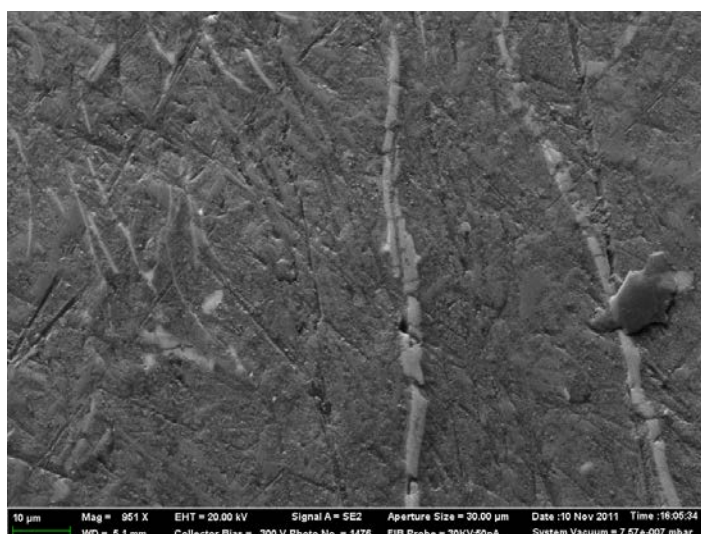


Рисунок 1.7 – Воздействие слабым ионным пучком на структуру отливки

В микроструктуре отливки (рисунки 1.6 и 1.7) были обнаружены пластины характерной толщины около 2 мкм и значительного продольного размера (до 1 000 мкм) высокой твёрдости и высокой температуры плавления, что ясно, поскольку они выступают над поверхностью шлифа после обработки ионным пучком. Исследование пластин методом EBSD не позволило точно определить его структуру, но показало схожесть с гидроксидом алюминия – нордстандитом $\text{Al}(\text{OH})_3$. Сажевые включения в структуре металла можно идентифицировать по цвету, а также неподверженности испарению под действием ионного пучка (рисунок 1.7).

С целью установления элементного состава материала провели микрорентгеноспектральный анализ обширных областей поверхности образцов (таблица 1.8).

Таблица 1.8 – Химический состав областей сканирования (весовые %)

Область сканирования	C	O	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Zn
1100*1500 мкм	5,65	4,47	74,09	11,95	0,18	1,63	1,5	0,52
250*480 мкм	6,32	3,29	74,00	12,91	0,17	1,45	1,2	0,67
135*190 мкм	5,66	4,32	73,46	11,77	0,34	2,3	1,52	0,63
75*110 мкм	6,44	4,89	71,08	13,04	0,23	1,97	1,14	0,65

Был проведён морфологический анализ и выявлено, что за исключением вышеописанных элементов микроструктура сплава характерна для его химического состава. Водородная пористость на шлифах полностью отсутствовала.

Таким образом, при продувке алюминиевого расплава кислородом получен композиционный материал с оксидным наполнителем пластинчатой морфологии. Пластинчатые включения ограничивают область течения металла, что определяет отсутствие пластической деформации вплоть до разрушения. Сажевые включения несколько снижают предел прочности. Оксидные структуры в расплаве возникли в результате разрушения оксидной плёнки на поверхности всплывающих пузырей кислорода. Причиной разрушения пузырей кислорода, является насыщение жидкого

металла углеводородами, поскольку аналогичный эксперимент, но без насыщения расплава углеводородами [116] демонстрирует всплытие оксидных пузырей без разрушения.

В работе [120] была предложена гипотеза формирования пластинчато–армированного композита *in situ*:

При насыщении алюминиевого расплава углеводородами происходит их термическое разложение на атомарный углерод и водород. Углерод практически не растворяется в алюминиевом расплаве [126], образуя сажевые включения. Плотность сажевых включений ($1,85 - 1,90 \text{ г/см}^3$) [127] довольно близка к плотности расплава ($2,35 \text{ г/см}^3$), поэтому их всплытие происходит медленно, при всплытии они могут окисляться в атмосфере печи. Водород растворяется в алюминиевом расплаве до $0,68 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ (при температуре плавления) [31], остаток водорода в молекулярной форме сгорает на зеркале расплава. Таким образом, было высказано предположение, что причиной разрушения пузырей кислорода при всплытии является водород. Запуск этого процесса может быть инициирован экзотермической реакцией горения водорода, которая идет при атмосферном давлении при температуре выше $510 \text{ }^\circ\text{C}$.

Водород в алюминиевых сплавах находится в виде раствора внедрения, может заполнять пустоты и поры в молекулярном состоянии и образовывать гидриды, а также адсорбироваться на мелкодисперсных включениях оксидов алюминия внутри металла и образовывать химические комплексы с этими включениями [128]. Это подтверждается и взаимосвязью содержания водорода и оксида алюминия в расплаве [129]. Кроме того, молекулярный водород должен выделяться в виде кавитационных пузырей на внешней поверхности всплывающих пузырей кислорода, покрытых аморфным оксидом алюминия. Оксид алюминия имеет весьма плотную структуру, диффузионный перенос водорода весьма затруднен, что не позволяет использовать для рафинирования алюминиевых сплавов кислородсодержащие газы [31], поэтому не происходит проникновения водорода внутрь пузыря и соответственно разрушения пузыря в объеме расплава. Кислородный пузырь всплывает на зеркало расплава, где происходит взаимодействие водорода с его поверхности и кислорода печной

атмосферы с взрывным выделением разрушающей энергии. Кислород из пузыря выходит в атмосферу печи. Неизмененные останки оксидной плёнки представлены в виде нитевидных (на шлифе, фактически плёночных) включений. Они имеют характерную для оксидных пленок в кислородных пузырях толщину 0,1 мкм [130]. Также адсорбированный водород способствует коагуляции оксидных плёнок [131] при барботаже. Формируются сэндвичевые структуры гидроксида алюминия, представляющие пластины толщиной порядка 2 мкм и предотвращается водородная пористость.

1.4. Выводы главы 1

1. Литейные алюминиевые сплавы с интерметаллидным упрочнением достигли предела прочности 540 МПа, и при этом требуется весьма точная дозировка компонентов, либо компоненты сплава чрезвычайно дорогостоящи (Sc, Be), что ограничивает их применение в авиационной и космической технике. Технология алюмоматричных композитов может в перспективе обеспечить промышленность дешевым, легким и прочным конструкционным материалом.
2. Рассмотрены технологические процессы получения алюмоматричных композиционных материалов. Показана ограниченная возможность их применения в промышленности. Единственной коммерческой технологией в настоящее время является технология замешивания Duralcan, но размеры упрочняющей фазы в нем велики и составляют 10 – 40 мкм, что обусловлено проблемами преодоления сил поверхностного натяжения при вводе частиц в расплав.
3. Показано, что наиболее перспективным методом получения алюмоматричных композитов является насыщение оксидными включениями при взаимодействии расплава с кислородом. Однако оксидные плёнки образуют двойные пленки и пористость. Для решения проблемы необходимо разрушение оксидной плёнки до дисперсных частиц на зеркале расплава.

4. Предложено взять за основу метод получения оксид–алюминиевого композита продувкой алюминиевого расплава кислородом с предварительной гидрогенизацией, который обеспечивает разрушение оксидной плёнки кислородных пузырей на зеркале расплава.

Целью исследования является выявление механизма формирования оксид–алюминиевого композита, разработка на этой основе технологии его получения и определение возможностей его применения. Для реализации цели исследования решаются следующие задачи:

1. Выбор исходного сплава и катализатора разрушения оксидной плёнки для получения дисперсно–армированного композита *in situ* методом продувки расплава кислородом.
2. Исследование структуры, механических свойств, а также коррозионной стойкости полученного композиционного материала.
3. Выявление механизма разрушения оксидной пленки при формировании композиционного материала.
4. Исследование дегидрогенизации расплава при продувке кислородом.

2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АМК И МЕТОДЫ ЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методика получения АМК методом *in situ*

Технологический процесс производства АМК в рамках лабораторных исследований имеет определённые технологические ограничения, связанные с масштабом производства. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 2.1. Для приготовления жидкого расплава алюминиевого сплава была использована шахтная печь сопротивления размерами рабочей камеры 200*200*300 мм. Шахтная печь позволяет установить продувочную фурму.

Печь оборудована регулятором температуры. На период плавки печь закрывалась крышкой на основе пеношамота. В период продувки расплава жидкого алюминия в качестве крышки использовался лист асбеста с отверстием для фурмы. Для внешнего измерения температуры использовалась хромель – алюмелевая термопара.

Большое значение для эксперимента имеет выбор тигля. Отличительной особенностью получения алюмоматричного композита является работа тигля в условиях окислительной атмосферы, при вибрации и кавитации, вызванной разрушением кислородных пузырей на зеркале расплава.

В качестве материала тигля для плавки алюминиевых сплавов используют графит, отличающийся низкой растворимостью в жидком алюминии. Известно, что температура горения графита в струе кислорода составляет 700 – 730 °С [153]. Тем не менее, было принято решение опробовать графитовый тигель, поддерживая температуру по датчику ниже указанного предела. Однако, первая же плавка привела к разгару тигля в районе шлакового пояса. Из этого факта был сделан вывод о наличии свободного кислорода на зеркале расплава и о разогреве расплава в результате химической реакции.

Применение окрашенного чугунного тигля было признано нецелесообразным из-за возможного чрезмерного насыщения расплава железом. Так как термический коэффициент линейного расширения материала разделительной краски (закись цинка) и материала чугунного тигля (железо) различаются, это приводит к ухудшению сцепления и формированию трещин и полостей в разделительном составе. С учётом агрессивной с точки зрения кавитации среды при продувке кислородом жидкого расплава алюминия в объёме расплава высока вероятность размыва разделительного состава и прямого контакта алюминия и тигля.

Широко применяемый в лабораторных и промышленных работах алундовый тигель характеризуется крайне низкой стойкостью при теплосменах. Он также был опробован, но выдержал максимум 5 плавов, а наименьшую стойкость, не выдержав и одной плавки, показал наиболее дорогостоящий алундовый тигель канадского производства. Однако в производстве наиболее целесообразно использование корундовой футеровки как наиболее инертной к расплаву.

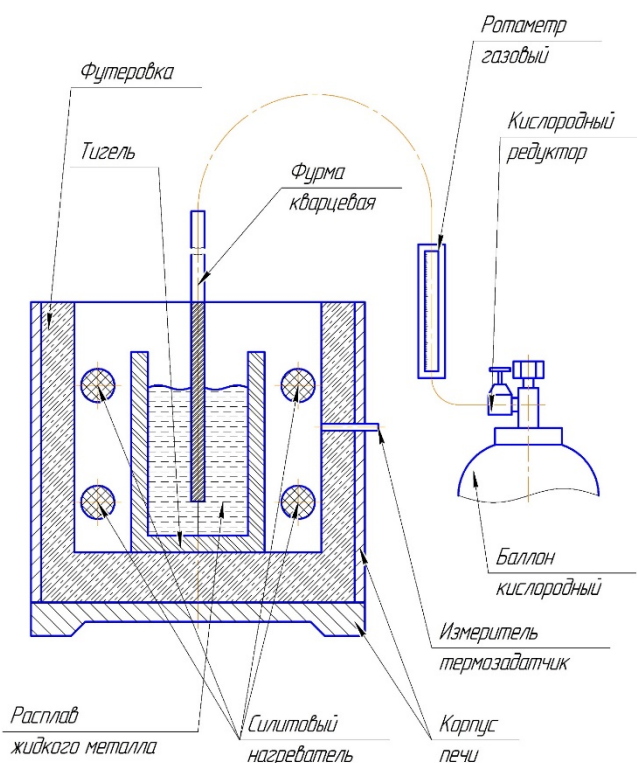


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки

Самым надёжным с точки зрения стойкости показал себя маршаллитовый тигель из формованного шликера. После размытия контактного слоя на границе тигель – жидкий расплав, как показал химический анализ аншлифа использованного тигля, формируется прочный изоляционный слой муллита (стехиометрический состав от $3\text{Al}_2\text{O}_3 * 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{SiO}_2$), предотвращающий дальнейшее взаимодействие расплава и тигля даже при высокой конвекции расплава и повышенных температурах.

В качестве источника водорода применение газообразного водорода [154] чрезвычайно опасно. Это связано с тем, что реакция горения водорода (формула 2.1):



выделяет 120,92 кДж/моль на каждый моль атомарного водорода [202]. При максимальной теплоёмкости алюминия 1 255,8 Дж/кг*К в интервале температур до 1 800 К такое количество выделяемой энергии будет повышать температуру 1 килограмма алюминия на ~ 100 К за каждый грамм вносимого в систему газообразного водорода с высокой опасностью неконтролируемого перегрева и разрушения тигля и даже возгорания расплава. Применение влажного асбеста как источника водорода [102] является не перспективным, так как это одна из разновидностей методов *ex situ*, с соответствующей границей раздела фаз и значительными энергетическими затратами на преодоление этого барьера.

Как было указано в патенте [120], применение углеводородов в качестве источника водорода возможно, однако это приводит к формированию в АМК саже-коксовых включений, являющихся концентраторами напряжений и снижающих механические свойства композита.

В качестве источника водорода при гидрогенизации алюминиевых сплавов при изготовлении алюминиевых пен используется гидрид титана (II) [156]. При температурах 450 – 1 000 °С реакция разложения гидрида эндотермическая, поэтому необходимо обеспечивать достаточный энергетический уровень для поддержания реакции и насыщения алюминиевого расплава водородом. Гидрид титана имеет плотность 3,75 г/см³, поэтому не склонен к всплытию в расплаве жидкого алюминия.

Остаточный титан оказывает положительное, хоть и незначительное влияние на расплав, являясь модификатором структуры второго рода [157]. Для предотвращения выделения водорода непосредственно при вводе гидрида титана вследствие его высокой удельной поверхности он вводился в расплав завёрнутым в алюминиевую фольгу для упаковки [158] с помощью колокольчика.

Недостаточная прочность оксидной плёнки при использовании для продувки кислородсодержащих газовых смесей приводит к разрушению кислородного пузыря в объёме расплава. Это напрямую зависит от количества подводимого в систему кислорода. Всплытие пузыря без разрушения происходит при содержании кислорода более 21 %, что выше содержания кислорода в воздухе [116]. Это позволит сформировать оксидную плёнку на его поверхности с прочностью, достаточной для всплытия этого пузыря на поверхность расплава. Также эта плёнка будет препятствовать диффузии водорода из пересыщенного в результате гидрогенизации гидридом титана расплава в всплывающие кислородные пузыри. Это является гарантией невозможности формирования водяного пара в объёме расплава с соответствующим тепловыделением и опасностью неконтролируемого перегрева расплава. Вследствие вышеизложенного, для продувки был использован чистый кислород, хотя, согласно данным [159], допустимо его разбавление воздухом до критического уровня в 21 %. Использовать воздух для продувки невозможно из-за низкой прочности оксидной плёнки и, вследствие этого, разрушения пузырей в объёме расплава.

Технический кислород [123] поставлялся в расплав с помощью трассы, горячим концом которой служила фурма из кварцевого стекла с наружным диаметром 10 мм и внутренним диаметром – 6 мм.

Процесс изготовления АМК проводится в следующей последовательности:

Шихта загружается в холодный тигель при отключённой печи и плавится до полного перехода в жидкое состояние. При достижении перегрева расплава на 50 °С над температурой ликвидус крышка печи снимается и в расплав погружается колокольчик с фольгой, заправленной гидридом титана (II). Выдержка колокольчика в

расплаве алюминиевого сплава длится до окончания осцилляций на зеркале расплава, а также прекращении вибраций колокольчика, что означает окончание протекания химической реакции. После извлечения колокольчика крышка печи снова закрывает шахту для обеспечения изоляции рабочего пространства и набора необходимого перегрева насыщенного водородом расплава.

Процесс обратного набора температуры занимает не менее 5 минут, затем крышка печи заменяется на асбестовый лист с отверстием для кварцевой фурмы. Кислородный редуктор БКО–50–4 [160] открывается для создания устойчивого расхода в диапазоне 10 – 20 единиц на газовом ротаметре РМ 63 ГУЗ [148] (1 единица деления соответствует 0,063 м³/час). После этого фурма вертикально погружается в предварительно насыщенный водородом расплав. Визуальным контролем протекания реакции служит рост оксидной шапки вокруг погруженной в расплав фурмы. В процессе продувки наблюдаются слабые осцилляции кварцевой фурмы, определяемые органолептически, свидетельствующие об отрыве формирующихся пузырьков с торца фурмы. Свидетельством окончания процесса насыщения расплава частицами является повторный рост шлаковой шапки, связанный с полным удалением необходимого для разрушения оксидных пузырей водорода из расплава. Длительность продувки была около 60 минут. По окончании продувки фурма извлекается, прекращается подача кислорода, оксидная шапка удаляется с помощью литейной ложки. Далее тигель извлекается из шахты печи, и полученный АМК разливается в форму на основе песчано–глинистой смеси. В качестве модельной оснастки используется модель с 3 стандартными образцами №4 тип III для испытаний на временное сопротивление разрушению при растяжении [124].

Закристаллизовавшаяся отливка (рисунок 2.2) выбивается из песчано–глинистой формы, производится обрубка и очистка образцов. Образцы используются для определения механических свойств, с торцов этих образцов после определения механических свойств отбираются пробы для спектро– и микроскопии.

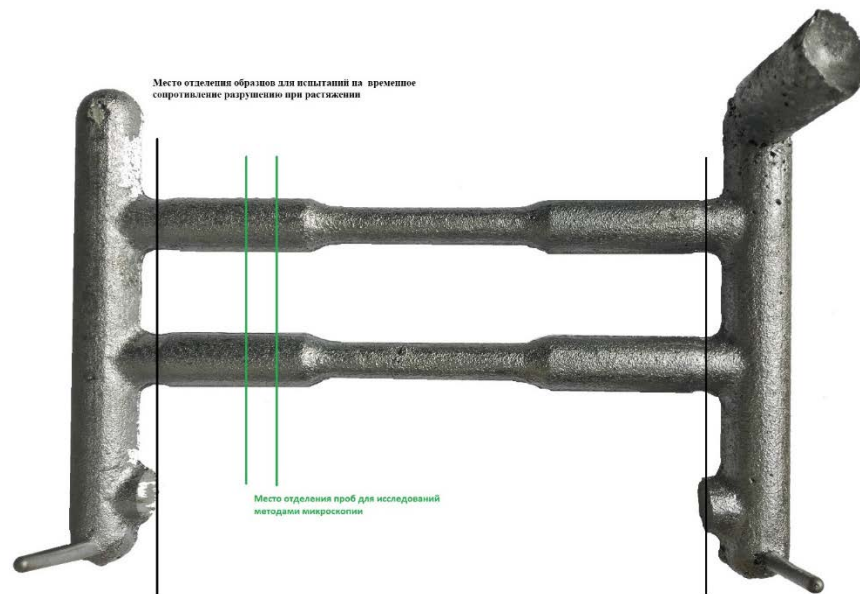


Рисунок 2.2 – Отливка из алюмоматричного композита

2.2. Выбор сплава для получения алюмоматричного композита

Задачей технологического процесса является получение композита, насыщенного оксидными включениями размером значительно меньше зёрен, чтобы они могли обеспечивать упрочнение сплава, блокируя движение вакансий и дислокаций, зернограницное проскальзывание. Крупные оксидные плёны в расплаве приведут к формированию двойных плёнок (сэндвичевых структур), которые будут являться не упрочняющим компонентом, а как раз концентратором напряжений. Поэтому оксидная плёнка, формирующаяся на поверхности раздела расплав – газ, должна иметь в своем составе концентраторы напряжений, приводящие к её разрушению на возможно малые фрагменты. В качестве концентраторов напряжений выступают оксиды, образованные легирующими и примесными компонентами сплава. Механизм разрушения оксидной плёнки предложен в работе [132] и состоит в образовании микротрещины, в которой скорость роста оксидной плёнки становится меньше скорости растекания расплава в образующемся канале.

При производстве алюминиевых отливок чистый алюминий практически не используется в силу его низких механических свойств, высокой температуры

плавления, низкой жидкотекучести, в том числе из-за образующейся на фронте движения расплава высокопрочной оксидной плёнки. Окисление алюминия до высшего оксида по результатам термодинамических расчётов, а также рентгеноструктурного анализа установлено [133], что протекает стадийно через образование низших оксидов:



В работе [134] исследована структура оксидной плёнки, снятой с жидкого алюминия на кольце из нихромовой проволоки (в расплав алюминия окунали нихромовое кольцо и извлекали фрагменты оксидной плёнки). Выявлено, что оксидная плёнка, образовавшаяся при температуре 690 – 700 °С на высокочистом алюминии имеет аморфное строение, при температуре 700 – 710 °С аморфный оксид переходит в кристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждается результатами работ [135, 136].

Термодинамически нестабильный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кубической кристаллической решеткой при выдержке в течение нескольких часов трансформируется в стабильный тригональный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который и наблюдается в отливках [137].

Согласно данным [138] скорость роста оксидной плёнки на алюминии резко увеличивается при 780 °С, поэтому в целях предупреждения повышенного угара автор рекомендует выдерживать температуру расплава под заливку не более 750 °С. В рамках исследуемого технологического процесса для повышения доли оксидного компонента в расплаве следует рекомендовать обратное – температура расплава при продувке должна быть выше 780 °С.

Проблема снижения прочности плёнок на алюминиевых сплавах наиболее остро стоит для тонкостенного литья, преимущественно под давлением, поскольку формирующаяся плёнка препятствует заполнению тонких сечений [139]. Но с другой стороны, наличие в сплаве разрушающих плёнку оксидных включений является фактором коррозии. Для оценки влияния химических элементов на прочность оксидной

плёнки, таким образом, можно использовать теорию образования защитного оксида легирующего элемента [140]. Для оценки влияния химического элемента на сплошность плёнки элемент должен удовлетворять требованиям фактора сплошности Пиллинга–Бэдвордса: – отношению объёма образовавшегося оксида или другого какого–либо соединения к объёму израсходованного на образование этого оксида металла, рассчитываемому по формуле 2.5 [141]:

$$\alpha = \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Ме}}} = \frac{M_{\text{ок}} * \rho_{\text{Ме}}}{n * A_{\text{Ме}} * \rho_{\text{ок}}} \quad (2.5)$$

где $V_{\text{ок}}$ – объём образовавшегося оксида; $V_{\text{Ме}}$ – объём металла, израсходованный на образование оксида; $M_{\text{ок}}$ – молярная масса образовавшегося оксида; $\rho_{\text{Ме}}$ – плотность металла; n – число атомов металла; $A_{\text{Ме}}$ – атомная масса металла; $\rho_{\text{ок}}$ – плотность образовавшегося оксида.

Фактор Пиллинга–Бэдвордса в диапазоне 1,2 – 1,4 характеризует формирование особо плотных плёнок, предохраняющих металл от окисления. При меньшем значении фактора плёнки не являются сплошными, и кислород легко проникает к металлу, что характерно, например, для щелочных металлов. При большем значении фактора образующиеся плёнки являются сплошными, но пористыми, что также приводит к свободному доступу кислорода к металлу.

Основным легирующим компонентом в алюминиевых сплавах является кремний, который образует с алюминием эвтектику и таким образом существенно снижает температуру плавления. Окисление системы Al–Si приводит к формированию окисной плёнки из муллита (стехиометрический состав от $3\text{Al}_2\text{O}_3 * 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{SiO}_2$), муллита и корунда, или только корунда. В сплавах алюминия с магнием оксидная плёнка на расплаве будет содержать окиси магния, алюминия и их совместную шпинель состава MgAl_2O_4 . Преимущественное формирование окиси магния в оксидной плёнке характерно для сплавов с содержанием магния более 2 % [142]. В сплавах системы Al–Cu по данным [31] формируется CuO в составе оксидных плёнок. При выдержке CuO переходит в Cu_2O . В системе Al–Fe при содержании железа до 0,25 % формирование магнетита (Fe_3O_4) или гематита (Fe_2O_3) в плёнке незначительно,

формируется промежуточная шпинель – герцинит (FeAl_2O_4) [143, 144]. При большом содержании железа в оксидной плёнке в основном присутствуют вышеуказанные оксиды.

Расчётные значения фактора Пиллинга–Бэдвордса по данным [145, 146] для приведенных выше простых оксидов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Расчёт фактора Пиллинга–Бэдвордса

Оксид	$M_{\text{ок}}, \text{Г/МОЛЬ}$	$\rho_{\text{Ме}}, \text{Г/СМ}^3$	$M_{\text{Ме}}, \text{Г/МОЛЬ}$	$\rho_{\text{ок}}, \text{Г/СМ}^3$	α
<i>Al–Mg</i>					
MgO	40,3	1,74	24,3	3,58	0,81
<i>Al</i>					
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	102,0	2,70	54,0	3,95	1,29
<i>Al–Zn</i>					
ZnO	81,4	7,13	65,4	5,61	1,58
<i>Al–Si</i>					
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	426,2	2,65	218,0	3,15	1,64
<i>Al–Cu</i>					
CuO	79,5	8,92	63,5	6,31	1,77
<i>Al–Fe</i>					
Fe_2O_3	159,7	7,87	112,0	5,24	2,14

Согласно таблице, все рассмотренные легирующие элементы и примеси приводят к разупрочнению оксидной плёнки, наибольшее влияние оказывают магний и железо [147]. В работах [107, 136] описано влияние оксидной плёнки на жидкотекучесть сплавов системы Al–Si–Cu, в частности, обращено внимание на увеличение в 1,5 раза жидкотекучести при увеличении содержания меди на 2 %. Это не может быть обусловлено изменением вязкости, теплопроводности и интервала кристаллизации сплава. Повышение содержания меди в системе Al–Cu или более многокомпонентных системах на основе алюминия приводит к образованию Cu_2O , что

обеспечивает резкий рост жидкотекучести, из-за снижения прочности оксидной плёнки. Это исследование, как и работа [142], свидетельствует о наличии предельной концентрации легирующего элемента, соответствующей растворимости его в твёрдом сплаве, при котором, согласно явлению наследственности, присутствует нерастворённый металл легирующего элемента или примеси, на котором и образуется оксид.

Экспериментальному исследованию разрушения оксидной плёнки на алюминиевых расплавах посвящена работа [148], в которой производится снятие плёнки с расплава на подвижную рамку. Рамка раздвигалась до разрыва плёнки, динамометром фиксировалась усилие. Давление разрыва плёнки рассчитывалось как соотношение приложенной силы и толщины оксидной плёнки, которая составляла около 0,2 мкм. Автор показал, что все коммерческие алюминиевые сплавы имеют менее прочную оксидную плёнку, чем чистый алюминий, но кремний оказывает значительно меньшее влияние на давление разрушения плёнки, чем магний. В этой работе не учитывается собственное поверхностное натяжение расплава, которое безусловно оказывает значительное влияние на давление разрыва плёнок на расплаве, которое показано в работе [139], где автор также демонстрирует снижение давления разрыва оксидной плёнки при добавке магния. Также в работе [127] подтверждено снижение прочности оксидной плёнки с увеличением содержания магния.

Экспериментальное исследование разрушения оксидной плёнки на алюминиевом расплаве с железом произведено в работе [150], в которой показано, что давление инициации пропитки пористой засыпки в алюминиевых сплавах не подчиняется уравнению Лапласа. Это объясняется дополнительным сопротивлением, которое оказывает оксидная плёнка, формирующаяся на алюминиевых сплавах в окислительной среде. Методикой эксперимента предусмотрена фиксация давления, при котором иницируется пропитка в сравнении с уровнем давления по уравнению Лапласа. Получены следующие данные (таблица 2.2), из которых можно подтвердить тезис о наиболее сильном влиянии железа на механические свойства оксидной плёнки.

Таблица 2.2– Давление разрыва оксидной плёнки

Сплав	A999	AMг5K	AK9Ж1
Давление разрыва оксидной плёнки, Па	18 000	14 000	5 000

Таким образом, по результатам анализа литературных данных наиболее эффективными разупрочнителями оксидной плёнки являются магний и железо. Однако фактор Пиллинга–Бэдвордса для сплавов, имеющих в составе оксидной плёнки MgO, приводит к несплошной оксидной плёнке. Поэтому сплавы системы Al–Mg наиболее склонны к окислению, поэтому их рекомендуется защищать от кислорода воздуха в печной атмосфере при помощи флюсов [151]. Следовательно, при продувке кислородом произойдет выгорание магния из расплава со значительным тепловым эффектом. Таким образом, максимальную дисперсность оксидной пленки должен давать сплав системы Al–Si–Fe. Но, с другой стороны, этот сплав имеет сам по себе незначительный уровень механических свойств. Возможно, увеличение размеров оксидных включений в альтернативных сплавах будет компенсировано повышением прочности матрицы и выделением интерметаллидов.

Проведено экспериментальное изучение систем легирования Al–Cu, Al–Si, Al–Zn–Si для продувки кислородом в технологии получения композиционного материала *in situ* [247]. В качестве экспериментальных сплавов были опробованы AM5, AK12, AK7Ц9, согласно стандарта [19] и высокопрочный сплав ВАЛ10 согласно стандарта [187]. Химический состав исходных сплавов указывался в сертификатах. Технология приготовления образцов приведена в разделе 2.1. Планом эксперимента было предусмотрено 3 плавки, с которых отбирались образцы для исследований. Образцы подвергались исследованиям на механические свойства (таблица 2.3, где И – исходный сплав, К – композит) и химический состав (таблицы 2.4 – 2.7) – таким образом будет проанализирован угар элементов при продувке. Микроструктура исследована методом оптической микроскопии (рисунки 2.3 – 2.6).

Таблица 2.3 – Механические свойства исходных сплавов и композитов

	AM5		AK7Ц9		AK12		BAJ10	
	И	К	И	К	И	К	И	К
Предел прочности σ_b , [МПа]	178,5	123,6	201,6	93,3	137,3	152,3	147,0	166,6
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, [МПа]	178,5	92,0	189,0	84,3	110,0	119,3	121,0	142,6
Относительное удлинение δ , [%]	0,20	1,23	1,60	0,37	1,27	1,33	0,73	0,67
Модуль Юнга [GPa]	2,12	1,61	3,28	1,69	1,54	1,72	1,90	1,88

Таблица 2.4 – Изменение химического состава сплава AM5

	Si	Cu	Mg	Zn	Fe	Ti	Mn
Исходный	0,113	4,678	0,04	0,09	0,2715	0,29	0,66
Композит	0,269	4,814	0,033	0,008	0,282	0,344	0,701
Угар, %	-138,1	-2,9	17,5	91,1	-3,9	-18,6	-6,2

Таблица 2.5 – Изменение химического состава сплава BAJ10

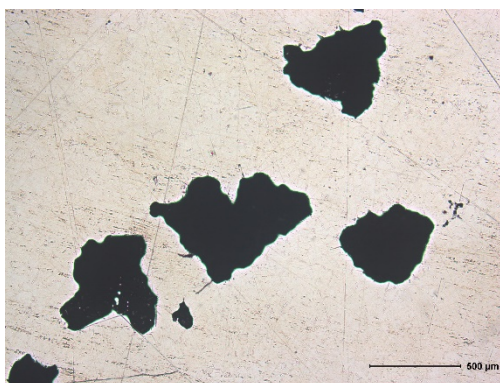
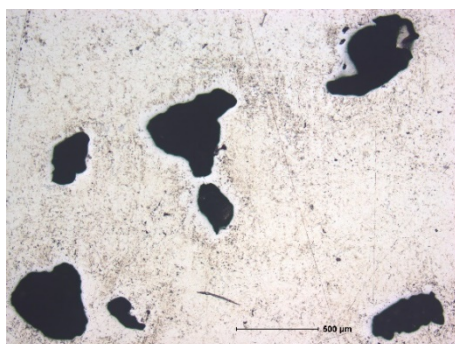
	Si	Cu	Mg	Zn	Fe	Cd	Ti	Mn
Исходный	0,046	4,99	0,023	0,011	0,086	0,17	0,234	0,673
Композит	0,22	5,211	0,025	0,009	0,106	0,151	0,306	0,757
Угар, %	-378,3	-4,4	-8,7	18,2	-23,3	11,2	-30,8	-12,5

Таблица 2.6 – Изменение химического состава сплава АК12

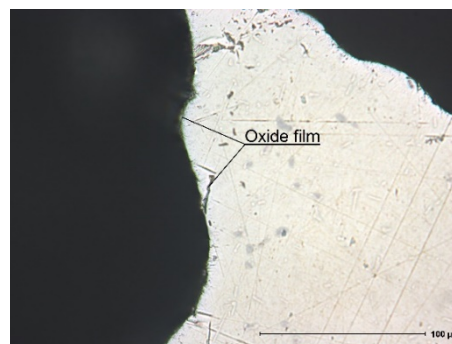
	Si	Cu	Mg	Zn	Fe	Ti	Mn
Исходный	12,214	0,256	0,022	0,28	0,484	0,051	0,224
Композит	12,049	0,277	0,018	0,192	0,514	0,092	0,249
Угар, %	1,4	-8,2	18,2	31,4	-6,2	-80,4	-11,2

Таблица 2.7 – Изменение химического состава сплава АК7Ц9

	Si	Cu	Mg	Zn	Fe	Mn
исходный	6,455	0,41	0,33	8,269	0,322	0,354
композит	6,582	0,427	0,189	5,81	0,347	0,328
Угар, %	-2,0	-4,1	42,7	29,7	-7,8	7,3

Рисунок 2.3 – Литой композит in situ AM5 / Al₂O₃, увеличение 50.

А



В

Рисунок 2.4 – Литой композит in situ ВАЛ10/ Al₂O₃: (А) увеличение 50; (В) увеличение 100.

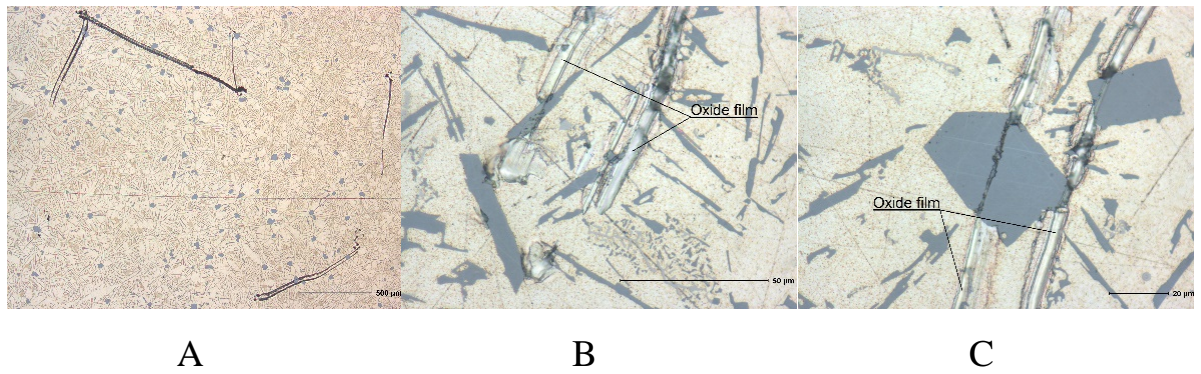


Рисунок 2.5 – Литой композит *in situ* АК12 / Al_2O_3 (А) увеличение 50; (В) увеличение 1000; (С) увеличение 1000

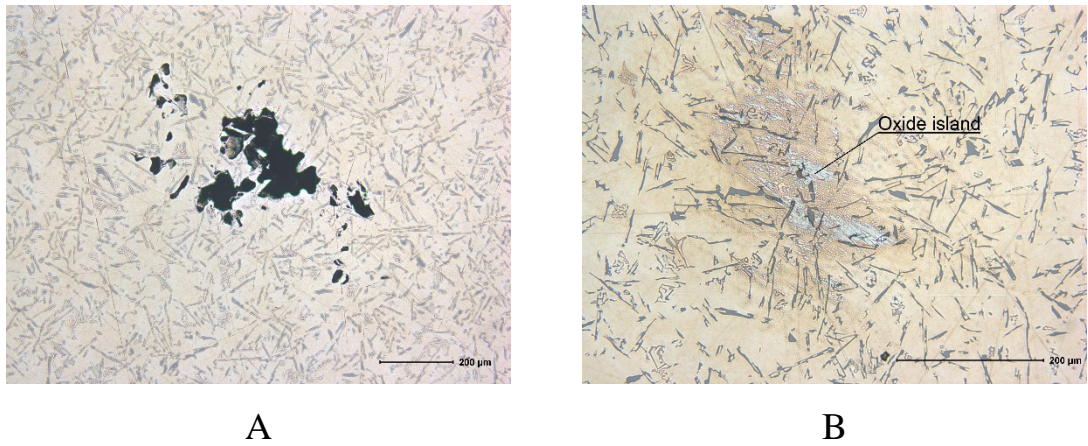


Рисунок 2.6 – Литой композит *in situ* АК7Ц9 / Al_2O_3 (А) увеличение 100; (В) увеличение 200.

Химические составы структурных компонентов были определены для композитов на основе АК12 (рисунки 2.7, 2.8, таблицы 2.8, 2.9) и АК7Ц9 (рисунки 2.9, таблица 2.10).

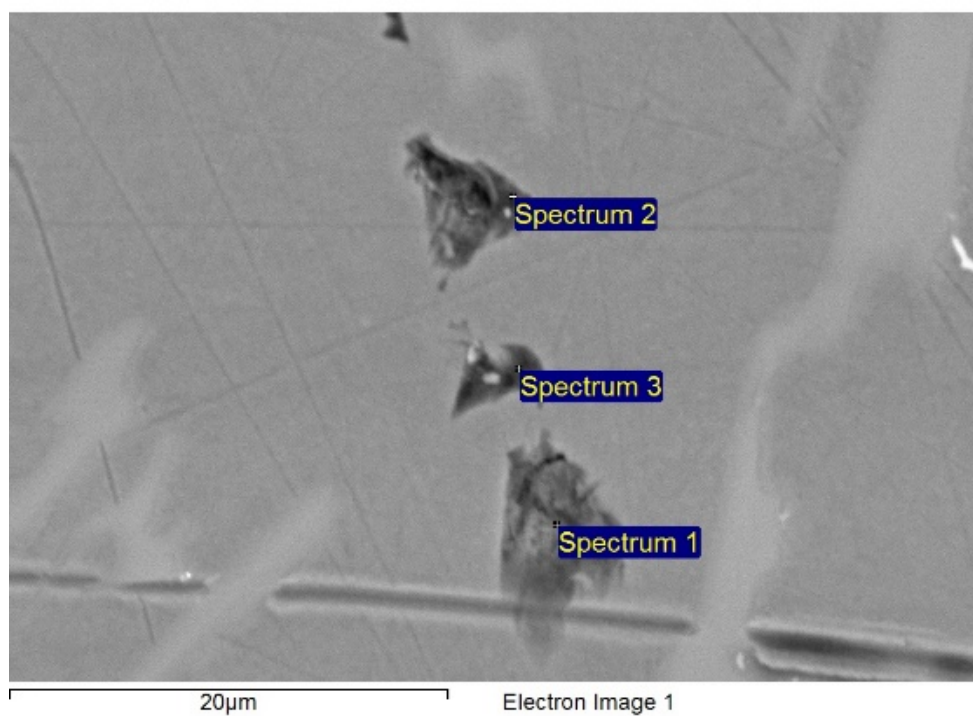


Рисунок 2.7 – Электронная микроскопия композита на основе АК12 – дисперсные включения

Таблица 2.8 – Микрорентгеноспектральный анализ композита на основе АК12 – дисперсные включения

Spectrum	O	Na	Al	Si	Total
Spectrum 1	8,42	0,40	84,03	7,14	100,00
Spectrum 2	19,72	–	60,00	20,27	100,00
Spectrum 3	18,06	–	63,01	18,93	100,00
Max.	17,72	0,40	84,03	20,27	–
Min.	8,42	0,40	60,00	7,14	–

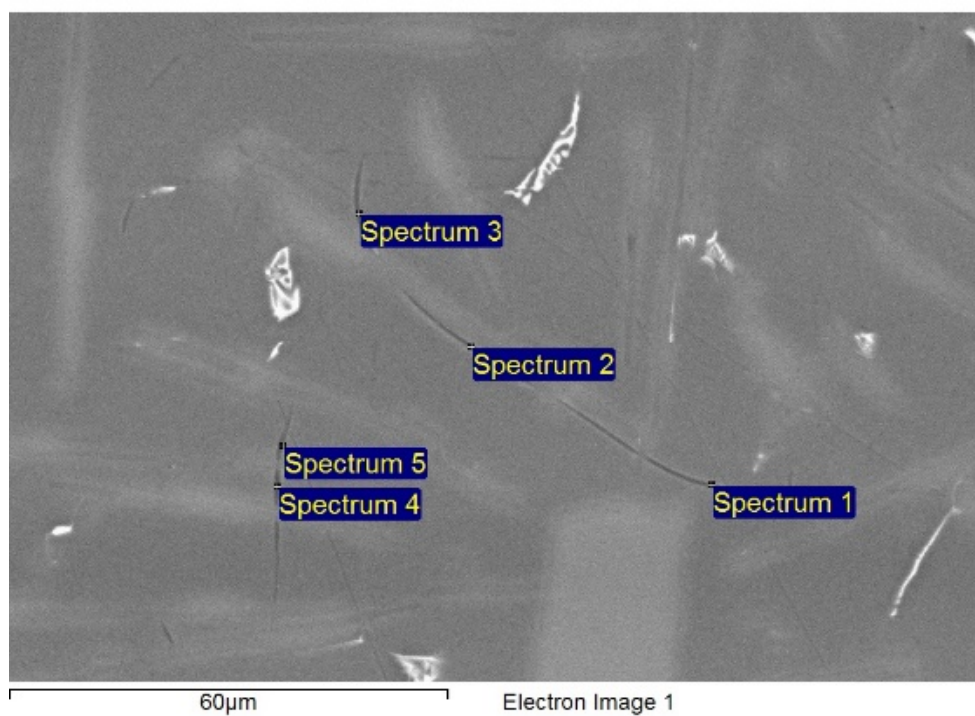


Рисунок 2.8 – Электронная микроскопии композита на основе АК12 – пленки

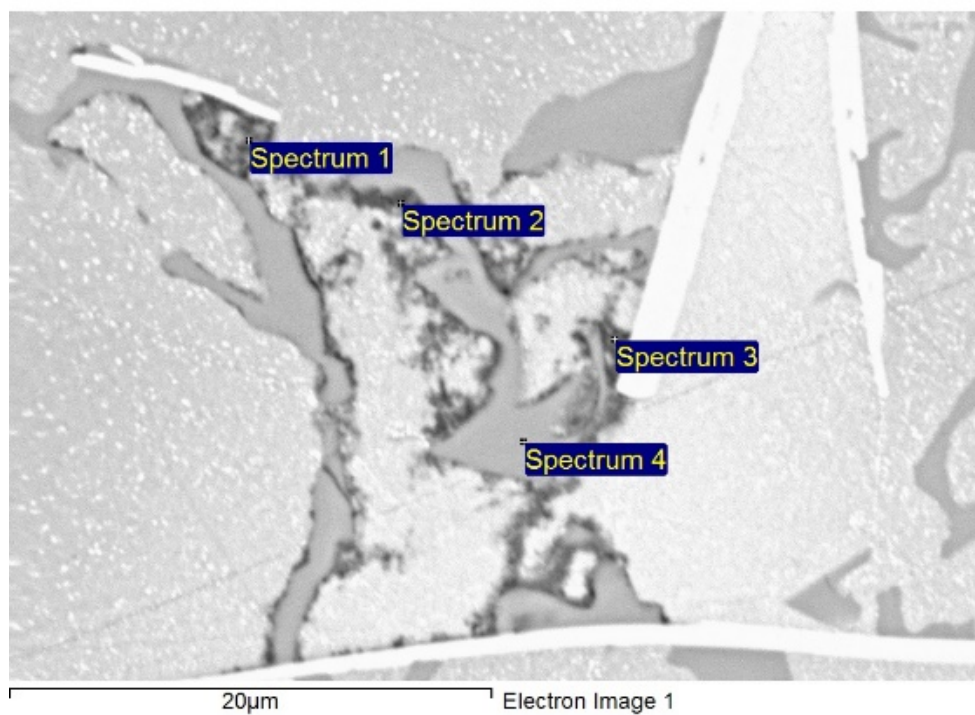


Рисунок 2.9 – Электронная микроскопии композита на основе АК7Ц9 – пленки

Таблица 2.9 – Микрорентгеноспектральный анализ композита на основе АК12 – пленки

Spectrum	O	Al	Si	Total
Spectrum 1	0,88	99,12	–	100,00
Spectrum 2	1,29	89,64	9,08	100,00
Spectrum 3	1,85	93,61	4,54	100,00
Spectrum 4	1,17	92,57	6,26	100,00
Spectrum 5	2,25	91,88	5,87	100,00
Max.	2,25	99,12	9,08	–
Min.	0,88	89,64	4,54	–

Таблица 2.10 – Микрорентгеноспектральный анализ композита на основе АК7Ц9

Spectrum	O	Al	Si	Zn	Total
Spectrum 1	21,07	58,79	5,26	14,88	100,00
Spectrum 2	20,75	29,72	39,43	10,11	100,00
Spectrum 3	18,58	55,95	10,42	15,05	100,00
Spectrum 4	–	1,15	98,85	–	100,00
Max.	21,07	58,79	98,85	15,05	–
Min.	18,58	1,15	5,26	10,11	–

Анализ данных по угару элементов говорит о значительном угаре (около 30%) цинка. Такой значительный угар связан с тем, что при продувке расплав разогревается до температуры 1 000 °С, в то время, как температура кипения цинка – 907 °С [188]. Но упругость паров цинка высока и при более низких температурах, что всегда приводит к довольно высокому угару при переплаве цинксодержащих сплавов. По аналогичной причине наблюдается угар кадмия, который имеет еще более низкую температуру кипения – 764 °С [189]. Угар

кадмия не столь высокий, что связано с его значительно меньшей концентрацией в расплаве.

При низких концентрациях кремния наблюдается его значительный пригар. Это связано с использованием маршаллитового тигля, в котором идет обменная реакция [100]:



$T = 1273 \text{ K}$; $\Delta H = -675.509 \text{ кДж / моль}$; $\Delta S = -0.119 \text{ кДж / моль} \cdot \text{K}$; $\Delta G = -524.068 \text{ кДж / моль}$.

Эта реакция приводит к некоторому насыщению расплава кремнием – около +0,2 %. Высокий пригар титана, связан с вводом его в расплав в составе гидроксида. Незначительный общий пригар остальных элементов связан с преимущественным окислением алюминия при продувке расплава кислородом в соответствии с рассчитанными энергиями Гиббса (таблица 2.11) по данным [100] при 1 000 °С.

Таблица 2.11 –. Расчёт энергий Гиббса для окисления компонентов сплава

Оксид	ΔH	ΔS	ΔG
(Единицы измерения)	кДж / моль	кДж / моль * К	кДж / моль
Al_2O_3	- 3 384,40	- 0,65	- 2 559,85
Fe_2O_3	- 1 619,30	- 0,53	- 939,62
CuO	- 296,11	- 0,16	- 90,88
MgO	- 1 216,98	- 0,23	- 927,93
ZnO	- 773,83	- 0,54	- 90,19
CdO	- 826,65	- 0,48	- 215,36
SiO_2	- 919,66	- 0,18	- 694,78

При небольших абсолютных значениях концентрации элементов значения угара или пригара не значимы из-за возможных флуктуаций и ошибки измерений.

Изменения химического состава сплава при реализации технологического процесса ограничивают возможности использования сплавов, содержащих легколетучие элементы, например, цинк, и требуют учета пригара кремния в результате использования кремнийсодержащих футеровок.

В системе Al–Cu оксидная пленка непрочная – структура отливки содержит множественные пузыри (рисунки 2.3 – 2.4), видимые даже невооруженным глазом. Механические свойства сплава (таблица 2.3) в результате продувки падают из-за неплотной структуры. Значительное относительное удлинение говорит о том, что расплав не насыщается мелкодисперсными включениями оксидов. Оксидная пленка пузырей не разрушается на дисперсные частицы.

В системе Al–Si оксидная пленка еще достаточно прочная, не происходит разрушения оксидной пленки даже на поверхности расплава при температурах 700 – 750 °С, что было использовано авторами [190] для получения алюминиевой пены из оксидных пузырей. Для разрушения пленки в результате формирования газообразных субоксидов требуется температура более 1 000 °С [188], создаваемая в результате горения водорода на зеркале металла. Микрофотографии (рисунок 2.5) подтверждают эти данные – структура отливки плотная, но содержит крупные пленки, которые при шлифовке частично разрушились (рисунок 2.5С). Механические свойства сплава (таблица 2.3) незначительно повысились, что говорит о наличии армирующих частиц оксида. Относительное удлинение сплава практически не изменилось, не смотря на наличие охрупчивающих оксидных плен. Это свидетельствует о наличии незначительного количества дисперсных оксидных частиц. Эти оксидные частицы, как видно по результатам SEM с EDS (рисунок 2.7, таблица 2.8), имеют характерный размер 5 μm и толщину 0,1 – 0,5 μm , и по соотношению алюминия

и кремния близки к химическому составу сплава. Подвергнуть микрорентгеноспектральному анализу можно только пленки оксида, расположенные в плоскости исследования, если пленка расположена перпендикулярно, вследствие малой толщины можно отметить лишь небольшое повышение содержания кислорода относительно матрицы (рисунок 2.8, таблица 2.9). Но характерные нелинейные углубления, которые можно идентифицировать как крупные пленки оксида, есть только на одном образце, это композит на основе сплава АК7. Также на всех шлифах присутствуют и множественные линейные царапины, возникшие в процессе шлифовки от мелких оксидных частиц.

В сплаве системы Al–Si–Zn разрушение плен также происходит на зеркале расплава, о чем свидетельствует незначительная оксидная пористость (рисунок 2.6А). Структура отливки в основном плотная. Оксид в структуре сгруппирован в «острова» (рисунок 2.6В), образовавшиеся в результате разрушения оксидной пленки на небольшие фрагменты. Эти «острова» представляют собой скопления пленки на небольшие фрагменты. Эти «острова» представляют собой скопления пленки. Единственная обнаруженная пора является результатом разрушения «материнского» пузыря в объеме расплава, но форма пузыря говорит о наличии в пленке концентраторов напряжений, в качестве которых, очевидно, выступает оксид цинка.

Механические свойства сплава также повысились, но причиной этого являются не дисперсные частицы оксида, а оксидные «острова» средним размером 200 мкм, состоящие из оксидных плен. Относительное удлинение также практически не изменилось. SEM и EDS исследование микрофотографий шлифов (рисунок 2.9, таблица 2.10) продемонстрировало широкий диапазон размеров оксидных частиц в «островах», при сохранении их толщины, от изотропных (0,1 – 0,5 μm) до 5 μm , Оксидные частицы покрывают кристаллы кремния, аналогично полученным в работе [191] результатам.

Таким образом, проведенное экспериментальное исследование возможности использования более высокопрочных сплавов, чем система Al–Si–

Fe показало, что медьсодержащие сплавы имеют малопрочную оксидную пленку, которая разрушается в процессе всплытия формируя оксидные пузыри в сплаве. Оксидная пленка в эвтектическом силумине весьма прочная, и разрушается на зеркале расплава, но не на мелкодисперсные, а на крупные частицы. Оксидная пленка на сплаве системы и Al–Si–Zn также разрушается на зеркале расплава, на более мелкие частицы, чем пленка на эвтектическом силумине, но эти частицы формируют «острова», вследствие анизотропной формы оксида. Анализ структуры подтверждается механическими свойствами, ни один из исследованных сплавов не обеспечивает значительного прироста предела текучести, как в патенте [120], ставшем основой для исследования, а, следовательно, не годится в качестве исходного сплава технологии получения композита *in situ*.

Анализируя результаты эксперимента, можно определить критический уровень фактора Пиллинга – Бэдвортса для основного легирующего элемента, необходимый для предотвращения разрушения оксидного пузыря при всплытии. Он равен 1,64. Но после разрушения пузыря на зеркале расплава, он должен разрушиться на возможно более мелкие фрагменты, иначе получится структура двойных пленок и «островов», поэтому нужен дополнительный разупрочняющий элемент, в качестве которого наиболее эффективно железо, как обладающее максимальным уровнем фактора Пиллинга – Бэдвордса.

Поэтому наиболее перспективным вариантом исходного сплава из изученных для получения алюмоматричного композита является именно система Al–Si–Fe, случайно ставшая основой для патента [120]. Выбор системы Al–Si–Fe подтверждается тем, что для литья под давлением разработана группа сплавов, включающих до 2% железа [152], поскольку разрушение оксидной плёнки оказывает большее влияние на заполняемость, чем повышение вязкости сплава вследствие образования при охлаждении расплава до 650 °С интерметаллидов Al_5FeSi , повышающих вязкость сплава. Для экспериментов были использованы широко распространенные сплавы АК7 – АК9 согласно ГОСТ [19]. Так как эти сплавы производят в основном из ломов,

склонных к накоплению железа (вредной примеси в большинстве алюминиевых сплавов) при переплаве, то производство алюмоматричного композита из вторичных сплавов обеспечит им некоторое снижение себестоимости, что будет являться конкурентным преимуществом на рынке подобных изделий.

2.3. Электронные методы исследования структуры

Для исследования структуры АМК были задействованы следующие методы:

- I. Атомно–эмиссионная спектроскопия для исследования химического состава фаз.
- II. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия для изучения качественного и количественного состава фаз.
- III. Сканирующая электронная микроскопия для тонкого исследования микроструктуры и химического состава совместно с методом дифракции обратно рассеянных электронов для определения кристаллографической решетки в целях идентификации фаз и субзёрен внутри фаз.
- IV. Исследование морфологии поверхности сканирующим зондовым микроскопом для идентификации фаз.
- V. Рентгеновская дифрактометрия для идентификации фаз.

Образцы для исследования в виде дисков подвергали механической и электролитической полировке, в результате чего высота неровностей поверхности не превышала 10 нм.

2.3.1. Атомно–эмиссионная спектроскопия

Атомно–эмиссионная спектроскопия– способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно–эмиссионного анализа используют различные виды плазмы, включая

плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно–связанную плазму, тлеющий разряд и другие [162].

Процесс атомно–эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных звеньев [163]:

- Пробоподготовка (подготовка образца).
- Испарение анализируемой пробы.
- Диссоциация – атомизация её молекул.
- Возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы.
- Разложение возбужденного излучения в спектр.
- Регистрация спектра.
- Идентификация спектральных линий –с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ).
- Измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению.
- Нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.

Для АЭС использован высокочастотный плазмотрон с индукционной катушкой, питаемой высокочастотным генератором (индуктивно связанная плазма) (ICP–AES – Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy). Для получения плазмы используется аргон (Ar). Как любой благородный газ, он является инертным одноатомным простым веществом с высоким потенциалом ионизации [164].

Плазма содержит большое количество ионизированных атомов и молекул, что позволяет считать ее газообразным проводником. Взаимодействие с магнитным полем высокочастотного генератора позволяет индуктивно связать ее с источником высокочастотной энергии, в результате чего получается индуктивно связанная плазма, которая является современным универсальным источником возбуждения в эмиссионной спектроскопии.

Индуктивно связанная плазма представляет собой сильно ионизированный инертный газ с одинаковым числом электронов и ионов, поддерживаемых радиочастотным (РЧ) полем. Высокая температура, достигнутая в плазме, последовательно десольватирует, превращает в пар, возбуждает (детектирование методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС)) и ионизирует (детектирование методом масс-спектрометрии (МС)) атомы испытуемого образца.

Плазма формируется тангенциальным потоком поддерживающего газа через «горелку», т.е. систему, состоящую из трех концентрических кварцевых трубок. Металлическая катушка окружает верхний конец горелки и подсоединена к радиочастотному генератору. На катушку подается мощность и образуется переменное магнитное поле с частотой, соответствующей частоте генератора. Плазма образуется, когда газ-носитель становится проводящим и возникают первичные электроны и ионы. В индуцированном магнитном поле заряженные частицы движутся по замкнутой кольцевой траектории. Из-за наличия сопротивления движению происходит разогревание, в результате которого появляется дальнейшая ионизация. Процесс происходит почти мгновенно, и плазма развивается до своих полных размеров и мощности. В качестве регистрирующего прибора использовался эмиссионный спектроскоп с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV, принципиальная схема установки приведена на рисунке 2.10.

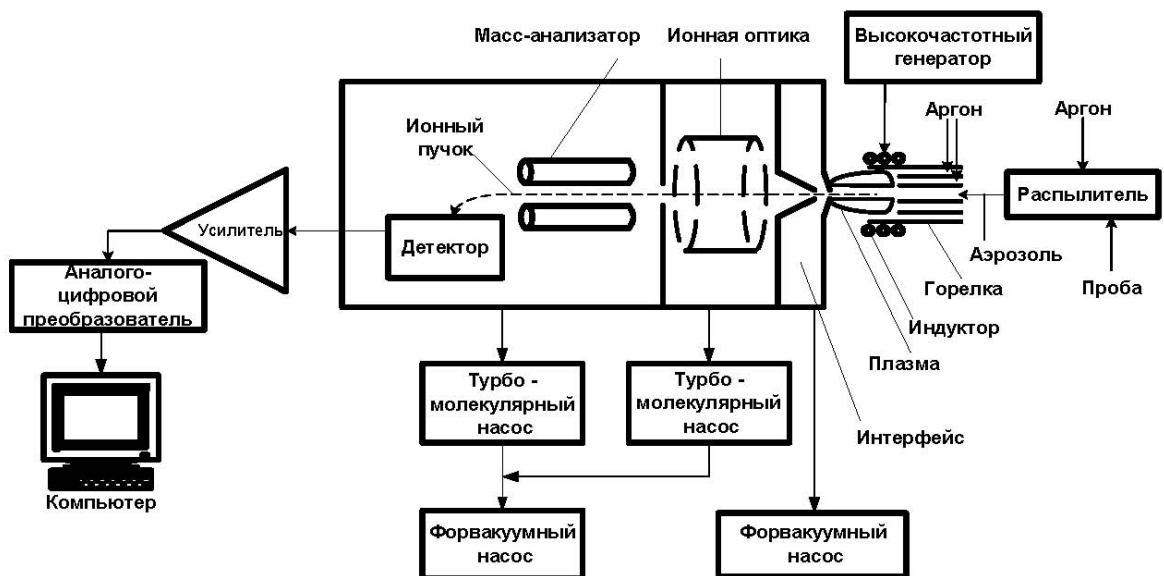


Рисунок 2.10 – Принципиальная схема атомно-эмиссионного микроскопа

2.3.2. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy–dispersive X–rayspectroscopy, EDX, EDRS или EDS) – аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра, является вариантом рентгеноспектрального анализа.

Исследуемый образец помещается в вакуумную камеру растрового электронного микроскопа и облучается сфокусированным направленным пучком электронов высокой энергии. Пучок электронов взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной обычно менее нескольких микрон. Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Рентгеновское излучение появляется в результате двух главных процессов: эмиссии характеристического излучения и эмиссии фонового излучения [165].

Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней электронной оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией в оболочке. Переход в нормальное состояние происходит, когда один из электронов внешней оболочки заполняет данную вакансию, что сопровождается изменением его энергии, а величина изменения определяется уникальной для каждого химического элемента электронной структурой атома. Эта характеристическая энергия может высвободиться из атома двумя способами. Один из них – эмиссия рентгеновского фотона с характеристической энергией, специфической для каждого перехода и, соответственно, для определенного элемента. Второй способ – высвобождение электронов Оже [166].

Эмиссия фотонов рентгеновского излучения фона – тормозного излучения – проявляется, когда электрон падающего пучка испытывает торможение в электрическом поле атома. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами мишени, теряют разное количество энергии. Энергия таких фотонов имеет непрерывное распределение от нуля до величины ускоряющего напряжения электронного зонда, т.е. испускаемый при этом спектр имеет непрерывный характер.

Максимальная энергия фотонов тормозного излучения соответствует энергии электронов пучка, полностью потерявших энергию в результате взаимодействия с полем атома. Значение этой энергии называется «пределом Дуана–Ханта». Если образец не имеет поверхностного заряда, предел Дуана–Ханта равен энергии падающего пучка.

Количественный рентгеноспектральный микроанализ – это относительный метод, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце с интенсивностями соответствующих линий в надлежащем стандартном образце известного состава, при известных токах зонда и идентичных прочих аналитических условиях (одинаковое ускоряющее напряжение, одинаковая геометрия установки образца и стандарта, одинаковое состояние поверхности и др.). Содержание элемента рассчитывается из отношения интенсивностей на образце и стандарте с известной концентрацией определяемого элемента в последнем.

При работе электронного микроскопа пучок электронов выходит из источника – электронной пушки– и ускоряется высоким напряжением. При попадании на объект часть электронов рассеивается в зависимости от порядкового номера элемента и его окружения в кристаллической структуре, часть возбуждает атомы вещества объекта, вызывая при этом эмиссию характеристического излучения. Анализируя энергетический спектр эмитированного рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка и атомов объекта, с помощью детектора электронного микроскопа, дополнительно изучают также и его состав. В качестве детектора применяются полупроводниковые анализаторы.

Путём наведения с помощью электронного микроскопа на интересующие области включений алюминиевой матрицы производится последующая бомбардировка электронным пучком из электронной пушки с помощью ускоряющего напряжения. Возбуждённые таким образом атомы испускают характеристическое присущее только им излучение, которое формируется в виде гистограмм [167]. Испытания проводились на установке Carl Zeiss Auriga CrossBeam – сканирующем электронном микроскопе для исследования морфологии, химических и структурных

свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением, позволяющим проводить исследования с применением методик: сфокусированного ионного пучка, рентгеновского микроанализа (EDS), дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), компенсации заряда, электронно–лучевой литографии [168].

2.3.3. Дифракция обратно рассеянных электронов

Для построения карт разориентаций кристаллитов используется метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) [169], обеспечиваемый установкой соответствующих боковых улавливающих детекторов в сканирующий электронный микроскоп. В режиме детектора дифракции обратно рассеянных электронов (дифракции Кикучи) [171, 172] в СЭМ пучок электронов падает на наклонённый под 70° к углу атаки образец (рисунок 2.11).

Обратно рассеянные электроны попадают на детектор, служащий регистратором излучения. Углы отражения зависят от ориентации кристаллитов [165]. Диффузно рассеянные электроны в объёме образца при своем дальнейшем движении встречают плоскости, от которых они дополнительно отражаются в соответствии с законом Вульфа–Брэгга. Выполнение условия Вульфа–Брэгга [173] для излучения позволяет определить межплоскостное расстояние в кристаллах и направление максимумов дифракции (формула 2.7):

$$2 * d * \sin \theta = n * \lambda \quad (2.7)$$

где d – межплоскостное расстояние; θ – угол скольжения (Брэгговский угол); n – порядок дифракционного максимума; λ – длина волны.

В тех случаях, когда удовлетворяется условие дифракции Брэгга для плоскостей атомов решетки кристалла, образуются по 2 конусообразных пучка дифрагированных электронов (конусы Косселя) для каждого семейства кристаллических плоскостей. Там, где конусообразные пучки электронов пересекаются с флуоресцентным экраном, они «проявляются» (оставляют след) в виде тонких полос, называемых полосами Кикучи.

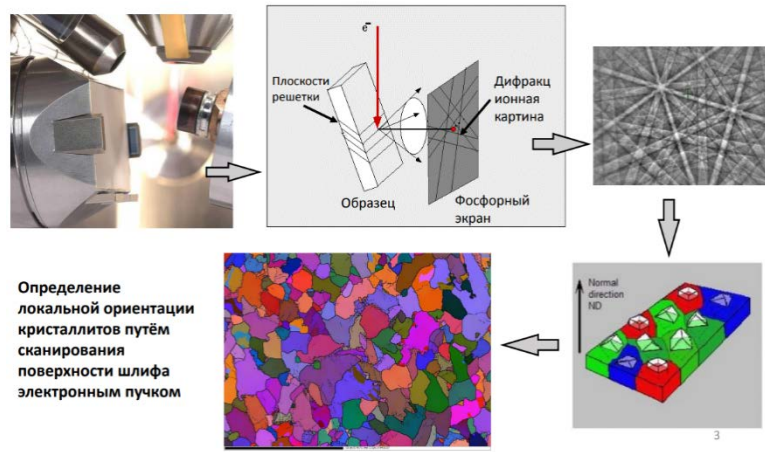


Рисунок 2.11 – Принцип работы приставки ДОРЭ

Каждая из этих полос соответствует определенной группе кристаллических плоскостей. ЭВМ установки обчисляет с высокой скоростью наклоны кристаллитов относительно ориентации кристалла образца, находящегося в исходном положении (ориентация элементарной ячейки, при которой совпадают направление оси X и направление одного из базисных векторов), и формирует цветное изображение карт наклона для участка, наблюдаемого средствами СЭМ (рисунок 2.12).

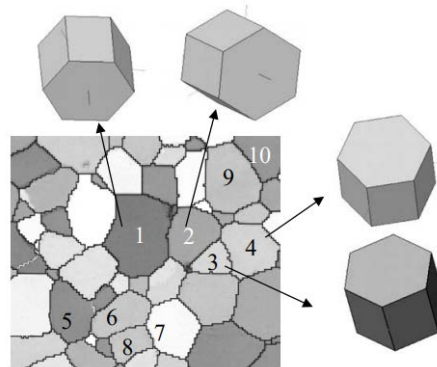


Рисунок 2.12 – Визуальное отображение ориентации кристаллитов

Математическим аппаратом для этого служат матричные преобразования поворотов с помощью некоммутативных операций вращения для углов Эйлера (прецессия, нутация и собственное вращение) (рисунок 2.13), где N – линия узлов между пересечением координатных плоскостей xu и XU , α – угол между осью x и

линией узлов (прецессия), β – угол между осями z и Z (нута́ция), γ – угол между осью X и линией узлов [173].

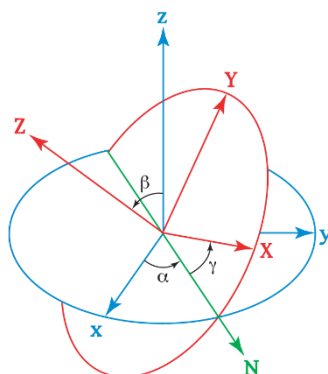


Рисунок 2.13 – Пространственное положение углов Эйлера

2.3.4. Сканирующая зондовая микроскопия

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом подготовленных зондов в виде игл (рисунок 2.14). Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1 – 10 нм [174].

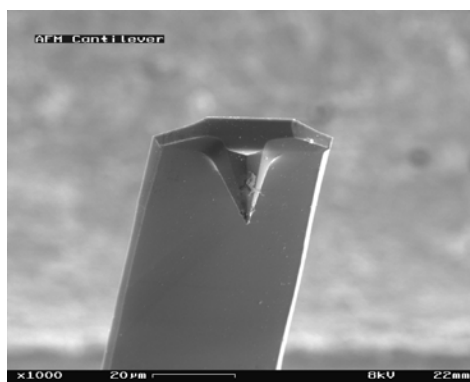


Рисунок 2.14 – Изображение рабочей части зонда

Одним из видов СЗМ является атомно – силовой микроскоп (АСМ) [175], обладающий высоким разрешением сканирования поверхностей исследуемых материалов. Для фиксации рельефа поверхности используется упругая консоль с наноразмерным остриём (кантилевер), отклонение которой при движении по поверхности образца фиксируется с помощью оптической системы, направленной на внешнюю сторону консоли. Кантилевер представляет собой гибкую балку ($175 \times 40 \times 4$ мкм – усредненные данные) с определенным коэффициентом жесткости k ($10^{-3} - 10$ Н/м), на конце которой находится микро игла. Диапазон изменения радиуса закругления r наконечника иглы составляет от 100 до 5 нм. Угол при вершине иглы α – также немаловажная характеристика зонда, находящаяся в диапазоне $20 - 70^\circ$. При этом лазерный луч отражается и попадает на фотодетектор. Современные динамические методы с помощью пьезо вибраторов заставляют колебаться регистрирующую консоль с определённой частотой и фазой (рисунок 2.15).

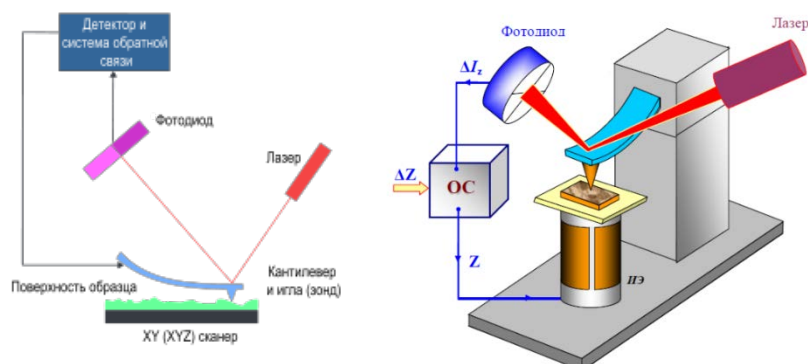


Рисунок 2.15 – Схема работы атомно–силового микроскопа

Силы Ван–дер–Ваальса приводят к изменению изгиба консоли при приближении к поверхности исследуемого объекта, вначале являясь силами притяжения, а при существенном приближении к объекту – силами отталкивания.

Контактный режим работы АСМ (один из трёх возможных) переводит регистрирующую установку в режим работы профилометра. Остриё консоли в данном режиме находится в непосредственном контакте между образцом и поверхностью,

поэтому здесь действуют отталкивающая составляющая сил Ван-дер-Ваальса (рисунок 2.16) [176].



Рисунок 2.16 – График силы Ван-дер-Ваальса

Исследование морфологии поверхности проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) NTEGRA Aura.

2.3.5. Рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновская дифрактометрия (рентгенодифракционный анализ, XRD – X-ray diffractometry) основана на способности рентгеновских лучей отражаться от плоских сеток, образованных атомами в кристаллической решетке материала [177]. Это приводит к возникновению дифракционной картины в виде дифракционных максимумов, каждое из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью.

Различают два типа рентгеновского излучения – тормозное (непрерывный спектр) и характеристическое (дискретный спектр). Наличие непрерывного тормозного излучения является следствием неупругого торможения ускоренных электронов мишенью. Основными составляющими частями дифрактометра являются (рисунок 2.17):

- Источник рентгеновского излучения;
- Гониометр;
- Детектор, регистрирующий дифрагированное излучение.

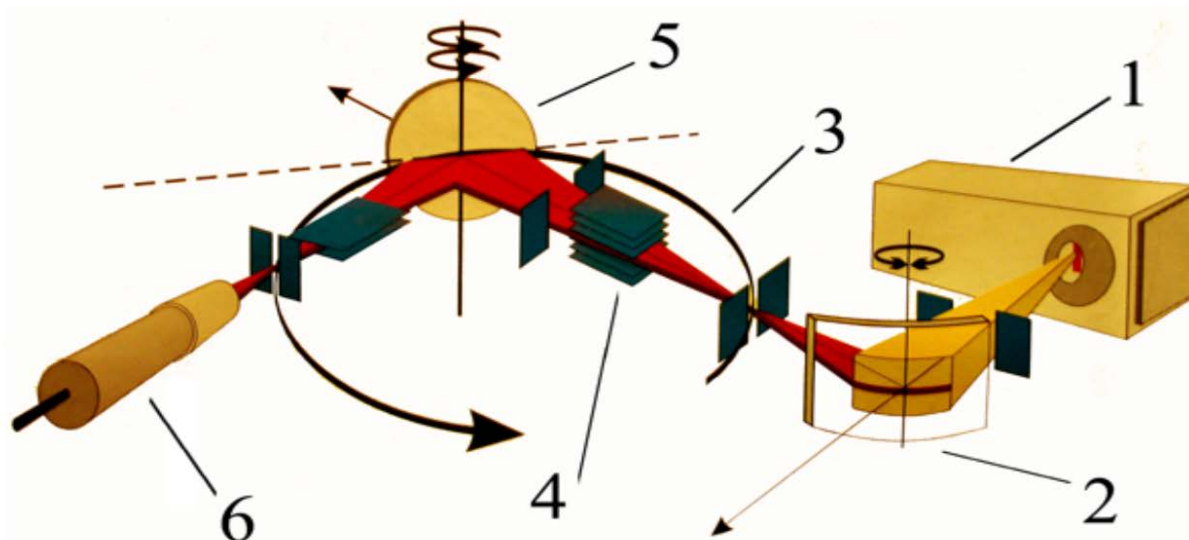


Рисунок 2.17 – Схема дифрактометра: 1. Рентгеновская трубка. 2. Монохроматор. 3. Гониометр. 4. Система щелей. 5. Исследуемый образец. 6. Детектор

В лабораторном источнике рентгеновского излучения электроны ускоряются напряжением 20 – 50 кВ по направлению к твердой мишени, где они тормозятся в результате столкновения. Это приводит к образованию линейчатого спектра на фоне непрерывного (тормозного).

Гониометр является основным узлом дифрактометра, на котором установлены детали (щели, монохроматор, держатель образцов), создающие оптимальную геометрию для получения и регистрации дифракционной картины. Гониометр служит для приведения в движение держателя образцов и поворота приёмной щели детектора, а также для точного отсчёта углов и расстояний. Детекторами служат сцинтилляционные счётчики. Рентгеновская дифрактометрия позволяет анализировать поликристаллические и монокристаллические объекты, как в виде объёмных материалов, так и в виде тонких пленок. В поликристаллических объектах рентгеновская дифрактометрия позволяет определить [178]:

- химические соединения, присутствующие в образце.
- параметры решетки отдельных соединений.
- размер областей когерентного рассеяния.

Наиболее распространенный вид дифрактометрических исследований – идентификация фаз и количественный анализ фазового состава образца. На рисунке показана типичная дифрактограмма образца: состоит из двух кристаллических фаз с разными размерами кристаллитов и аморфной фазы.

Каждой фазе образца соответствуют свои пики дифракции рентгеновского излучения (показаны различными цветами). Остроконечные пики получены от кристаллических фаз образца, а нелинейный фон – от аморфной фазы (рисунок 2.18).

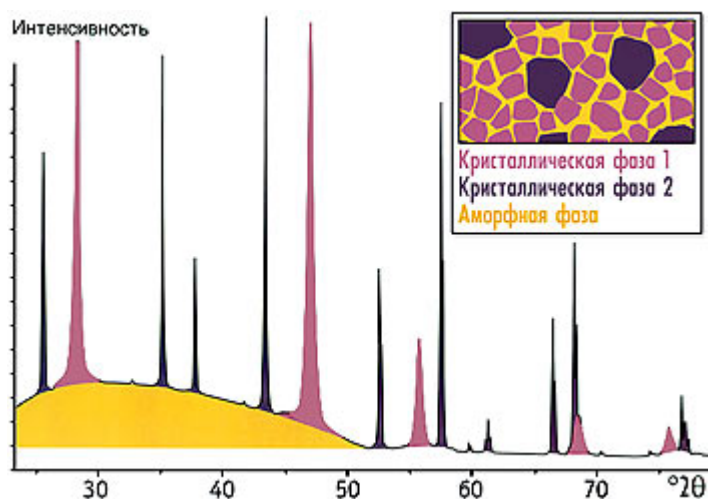


Рисунок 2.18 – Определение фазового состава образца

Дифрактограмма содержит пики от всех фаз образца независимо от их числа. По положению пиков дифрактограммы определяют, какие кристаллические фазы присутствуют в образце т.е. происходит идентификация фаз.

Идентификация достигается путем нахождения в базе данных таких же рентгеновских пиков, как на дифрактограмме исследуемого образца. По высоте (интенсивности) пиков производят количественный анализ кристаллических фаз, то есть определяют концентрацию каждой кристаллической фазы образца. По интенсивности нелинейного фона определяют суммарное содержание аморфных фаз.

В качестве рентгеновского дифрактометра был использован BrukerD8 Advance. Полученные данные сравниваются с библиотекой кристаллических структур для идентификации фаз.

2.4. Выводы главы 2

1. Для обеспечения дисперсности оксидных включений необходимо иметь оксидную плёнку, не разрушающуюся при всплытии, но затем разрушающуюся на мелкодисперсные фрагменты. Предложено в качестве критерия прочности оксидной плёнки использовать фактор сплошности Пиллинга–Бэдвордса. Проведенный анализ и эксперименты показали, что минимальный уровень фактора Пиллинга –Бэдвордса основного легирующего элемента, при котором не происходит разрушение пленки в объеме расплава, составляет 1,64, но требуется иметь в составе сплава дополнительный компонент с наиболее высоким уровнем фактора Пиллинга–Бэдвордса для диспергирования оксидной пленки после разрушения на зеркале расплава. На этой основе в качестве исходного сплава для алюмоматричного композита предложено использовать сплавы АК7–АК9 с повышенным содержанием железа.
2. Предложено использовать в качестве источника водорода в сплаве гидрид титана, традиционно используемый для насыщения алюминиевого расплава водородом при получении алюминиевых металлопен.
3. Представлена технологическая схема установки для получения алюмоматричного композита, для исследования структуры которого применены:
 4. Описаны физические принципы методов, использованных в исследовании.
 - Атомно–эмиссионная спектроскопия для исследования химического состава фаз.
 - Сканирующая электронная микроскопия для тонкого исследования микроструктуры и химического состава.
 - Метод дифракции обратно рассеянных электронов для определения кристаллографической решетки в целях идентификации фаз и субзерен внутри фаз.

- Исследование морфологии поверхности сканирующим зондовым электронным микроскопом для идентификации фаз.
- Рентгеновская дифрактометрия для идентификации фаз.

3. АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АМК

3.1. Исследование структуры и свойств литых образцов

Основной характеристикой, определяемой структурой материала, являются его механические свойства. На рисунке представлены диаграммы нагрузка – деформация (%) для литых образцов сплава, изготовленного по предлагаемой технологии и исходного сплава (1, 2, 3 – композиты из разных плавов, 0 – исходный сплав). Механические свойства рассчитаны автоматически программным обеспечением системы измерений параметров испытаний Instron 3382 и приведены в таблице 3.1.

Как видно из рисунка 3.1, разрушение образца из исходного сплава происходит после пластической деформации, демонстрируя характерное для данного сплава поведение. Механические свойства образца исходного сплава несколько ниже значений [19], что может быть обусловлено наличием внутренних дефектов. С другой стороны, образцы сплава, приготовленного по предлагаемой технологии АМК *in situ*, демонстрируют хрупкое разрушение после незначительной пластической деформации.

Такое существенное изменение механики разрушения твёрдого тела сообщает нам о формировании материала, существенно отличающегося от исходного сплава. Полученный материал сходен по механическим свойствам с чугуном марки СЧ20 ($\sigma_{\text{в}} = 200$ МПа, $\delta = 0,3 \div 0,8$ %) [179], однако поскольку плотность АМК значительно ниже плотности чугуна, удельные прочностные характеристики значительно превосходят таковые у чугуна.

Поскольку пластическая деформация сплава обеспечивается движением вакансий и дислокаций, следует предположить, что полученный сплав насыщен структурными элементами, препятствующими этому процессу. Предел прочности также существенно увеличился, что свидетельствует о смещении положения материала

вдоль кривой Бочвара–Одинга [180] в сторону повышения плотности дислокаций согласно уравнению Петча–Холла [181, 182].

Таблица 3.1 – Механические свойства образцов

Параметры	Образцы композита			Образец исходного сплава
	1	2	3	
Модуль упругости, ГПа	2,75	2,60	2,86	1,42
Предел текучести, МПа	179	180	177	91
Предел прочности, МПа	181	180	194	148
Общее удлинение, %	0,2	0,2	0,3	2,6

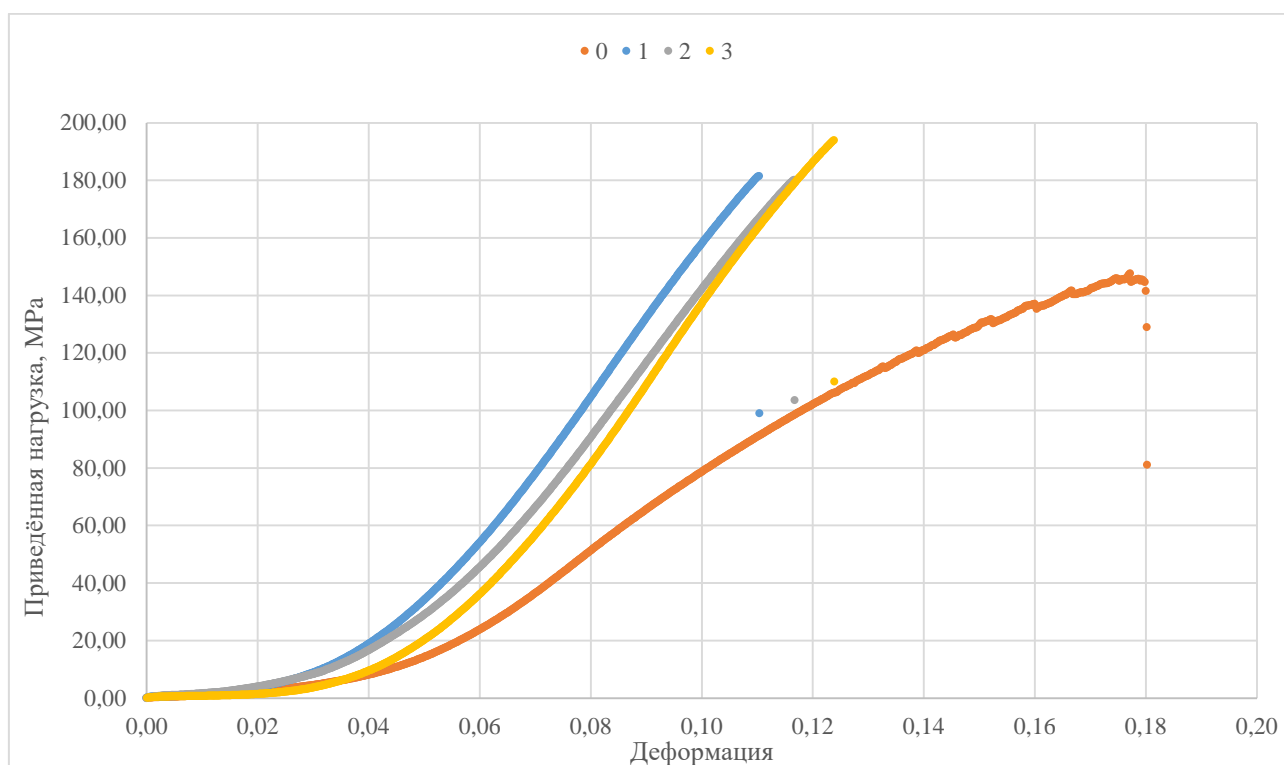


Рисунок 3.1 – Кривые «Нагрузка – деформация» для исходного сплава и композита

Атомно–эмиссионная спектроскопия для исследования химического состава фаз до и после обработки расплава системы Al–Si–Fe кислородом, представленная в таблице 3.2, показывает угар легкоокисляющихся элементов – магния, алюминия. Прирост титана произошел в результате ввода его в состав сплава в виде гидроксида. Такие изменения являются очевидным результатом продувки расплава. В то же время,

изменение химического состава сплава незначительно, поскольку кислород окисляет все представленные в таблице элементы, и они являются компонентами оксидной плёнки, образующейся в процессе продувки.

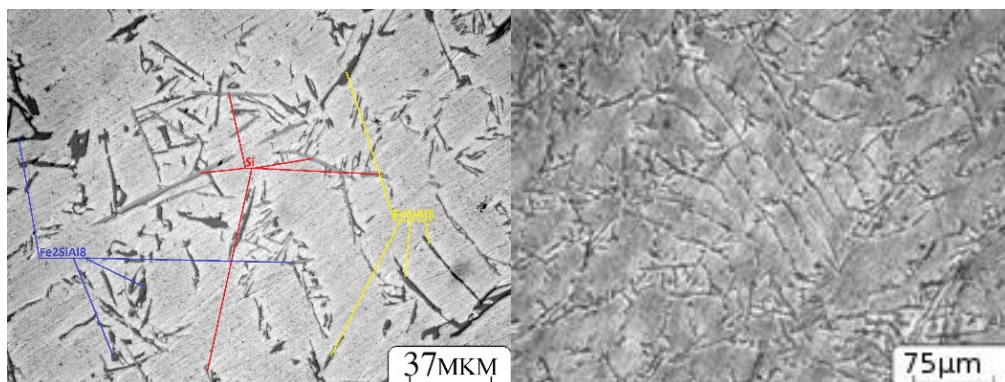


Рисунок 3.2 – Микроструктура исходного сплава АК7

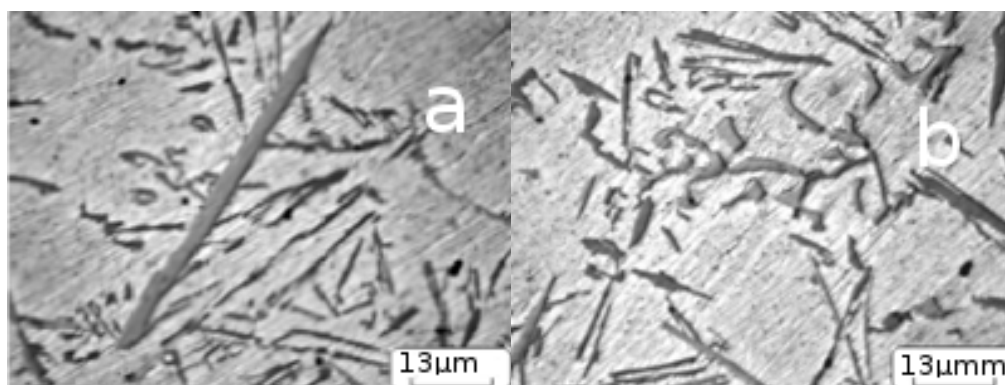


Рисунок 3.3 – Микроструктура исходного сплава АК7: а – FeSiAl_5 в форме тонких пластин; б – Fe_2SiAl_8 в форме китайского иероглифа

Оптическая микроскопия показала, что исходный сплав (рисунок 3.2 и 3.3) состоит из первичных дендритов $\alpha\text{-Al}$ (твёрдого раствора на основе алюминия) и сложных многокомпонентных эвтектик. Железосодержащие фазы Fe_2SiAl_8 и FeSiAl_5 , которые понижают пластичность материала, образуют эвтектику ($\alpha\text{-Al} + \text{Fe}_2\text{SiAl}_8 + \text{FeSiAl}_5 + \text{Si}$). Кристаллы Fe_2SiAl_8 имеют форму китайских иероглифов, кристаллы Si и FeSiAl_5 – форму пластин. Также в сплаве можно обнаружить фазы, характерные для данного химического состава [183, 184, 185]: Q ($\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$), Mg_2Si , Al_2Cu , π ($\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$).

Таблица 3.2 – Элементный состав образцов до и после продувки, масс. %

Элемент	Al	Si	Mg	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
Образцы до продувки								
1	90,49	6,29	0,55	0,07	0,32	1,03	0,69	0,56
2	90,48	6,23	0,58	0,08	0,31	1,08	0,67	0,57
3	90,41	6,21	0,61	0,10	0,31	1,04	0,72	0,60
Среднее	90,46	6,24	0,58	0,08	0,31	1,05	0,69	0,58
Образцы после продувки								
1	89,53	6,87	0,55	0,16	0,41	1,07	0,75	0,66
2	89,55	6,80	0,53	0,17	0,39	1,12	0,77	0,67
3	89,50	6,78	0,57	0,19	0,40	1,08	0,78	0,70
Среднее	89,53	6,82	0,55	0,17	0,40	1,09	0,77	0,68

Сравнительный анализ изображений до и после продувки показывает, что произошло измельчение фаз Fe_2SiAl_8 , FeSiAl_5 и Si соответствующим увеличением площади межфазного контакта с матричным алюминием (рисунок 3.4, 3.5). Это существенно увеличило плотность дислокаций и снизило возможности их течения в матрице материала.

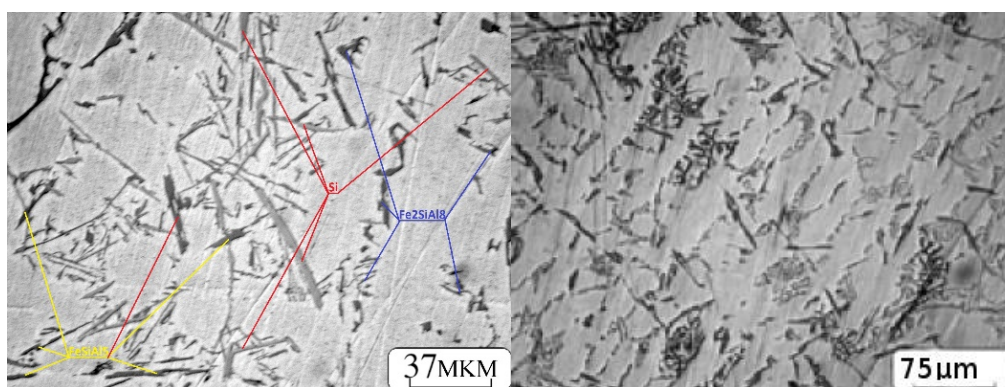


Рисунок 3.4 – Микроструктура композита на основе АК7

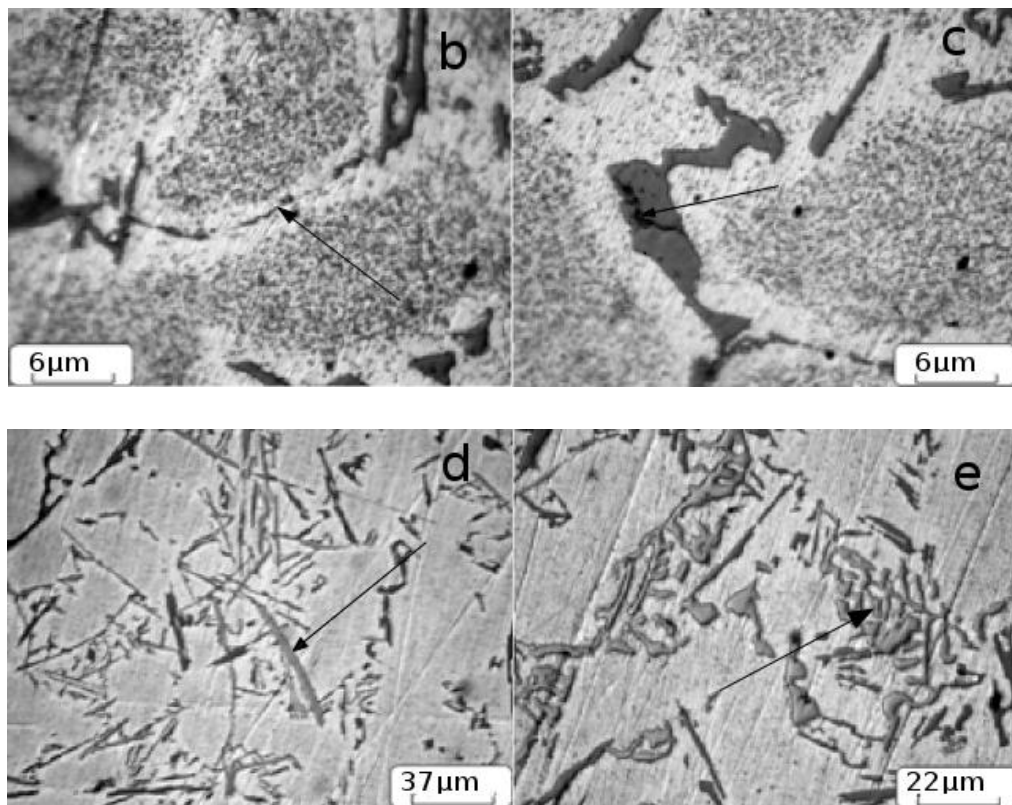


Рисунок 3.5 – Микроструктура композита на основе АК7: b – включения Al_2O_3 в алюминиевой матрице; c – включения Al_2O_3 в кристалле кремния; d – FeSiAl_5 в форме тонких пластин; e – Fe_2SiAl_8 в форме китайского иероглифа

Измельчение фазы Fe_2SiAl_8 с морфологией китайского иероглифа позволяет повысить механические характеристики, так как крупные включения этих кристаллов являются концентраторами напряжений и местами освобождения накопленной потенциальной энергии при внешнем нагружении. Измельчение остальных фаз также оказывает положительный эффект на уровень прочностных характеристик материала. Причиной измельчения фаз может являться наличие в расплаве частиц оксида алюминия, образующегося в процессе продувки, ограничивающего их рост. Также на шлифе была обнаружена одиночная пора (рисунок 3.6).

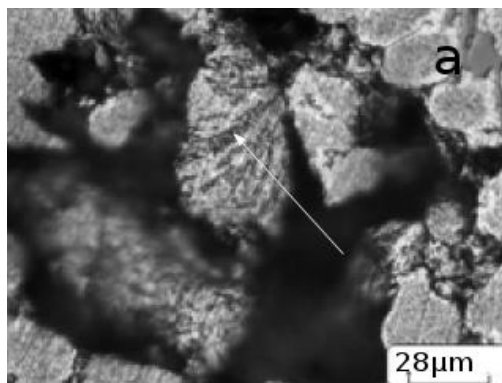


Рисунок 3.6 – Микроструктура композита на основе АК7: одиночная пора

Анализ оптической металлографии, сделанный по результатам 3 измерений, (таблица 3.3) показал, что доля эвтектики в сплаве осталась неизменной, дендритный параметр остался также на том же уровне, так что повышение прочности сплава связано не с уменьшением размера зерна, а с измельчением интерметаллидных железосодержащих фаз и кристаллов кремния. Измерения дендритного параметра в силуминах проводились с применением автоматизированного метода пакета программного обеспечения SIAMS 700.

Таблица 3.3 – Результаты металлографических измерений, среднее арифметическое

Сплав	Объёмная доля эвтектики, %	Дендритный параметр – толщина междендритного слоя, мкм
Исходный сплав	14	19,5 – 1,8
Композит	15	20,5 – 3,8

Средствами РЭМ (EDS–анализ) удалось обнаружить сегрегации атомов кислорода в трещинах кристаллов Fe_2SiAl_8 и Si (рисунок 3.7 и 3.8) для сплава АК7 после продувки расплава кислородом. Включения Al_2O_3 при кристаллизации способствуют измельчению кристаллов Fe_2SiAl_8 и Si, механически ограничивая их рост. Путем построения карт разориентаций кристаллитов, в формализме углов Эйлера обнаружено, что неметаллические включения в виде частиц Al_2O_3 ограничивают рост субзерен $\alpha-Al$ (рисунок 3.9 – до продувки расплава кислородом, 3.10 – после продувки расплава кислородом).

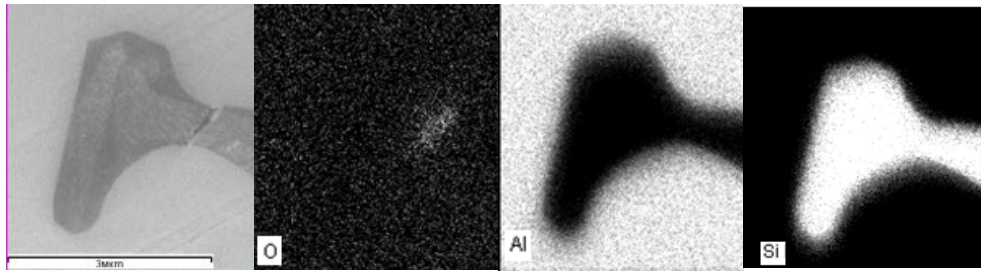


Рисунок 3.7 – Композит на основе АК7: РЭМ–изображение кристалла Si и карты распределения элементов

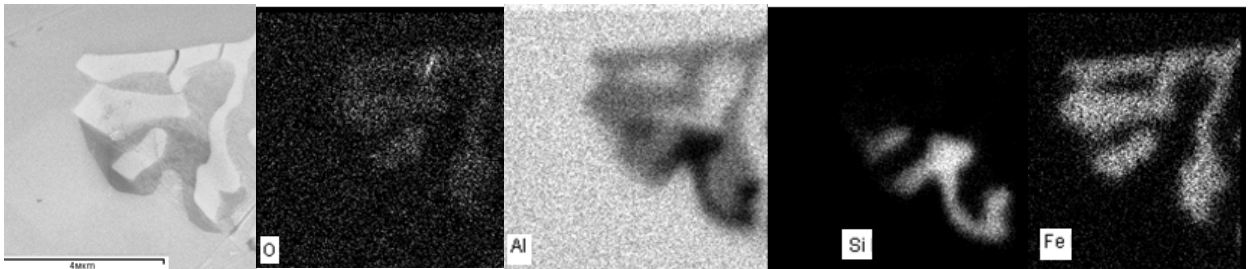


Рисунок 3.8 – Композит на основе АК7: РЭМ–изображение кристалла Fe_2SiAl_8 и карты распределения элементов

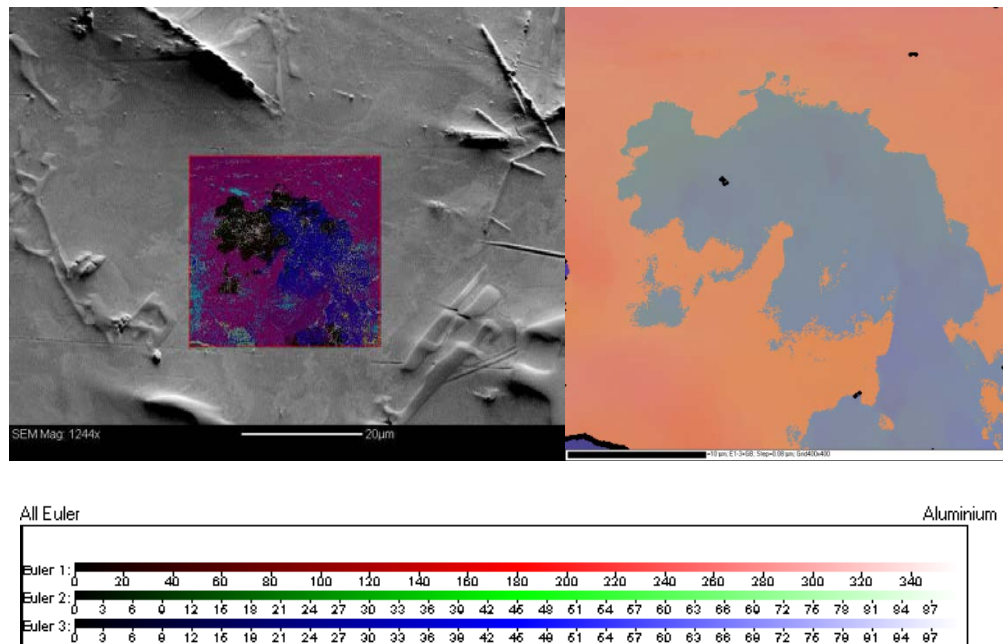


Рисунок 3.9 – РЭМ–изображение микроструктуры сплава АК7 с наложением карт разориентаций кристаллитов в формализме углов Эйлера

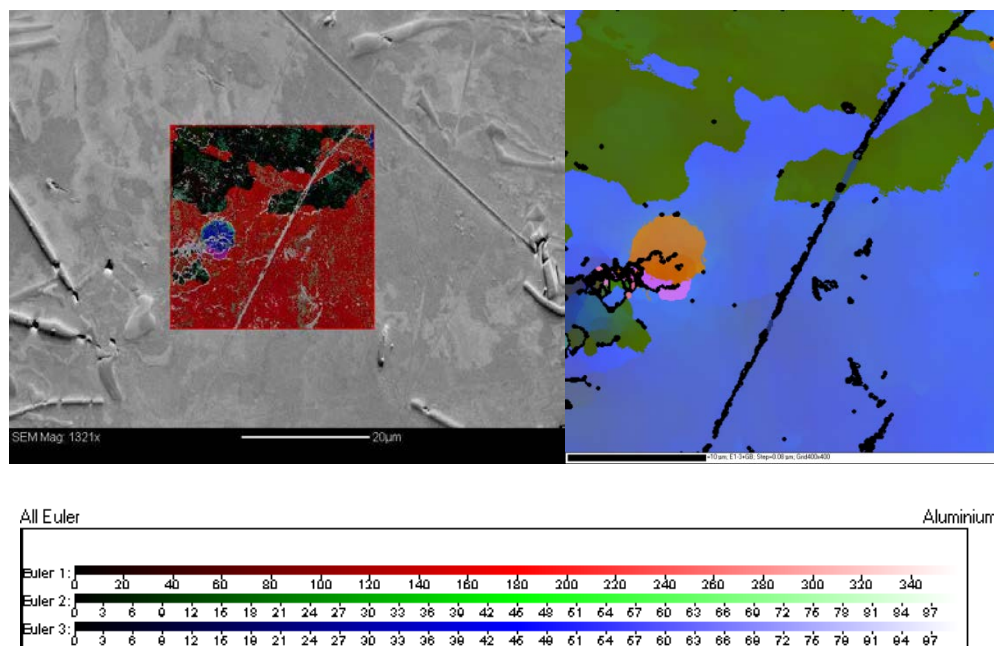


Рисунок 3.10 – РЭМ–изображение микроструктуры композита на основе АК7 с наложением карт разориентаций кристаллитов в формализме углов Эйлера

Исследование морфологии поверхности проводилось сканирующим зондовым электронным микроскопом для идентификации фаз. Средствами СЗМ (контактный режим, метод фазового контраста) удалось визуализировать включения по границам субзерен α -Al и вокруг пор (рисунок 3.11) [186]. Таким образом, включения Al_2O_3 обнаружены по границам субзерен α -Al, в трещинах кристаллов Fe_2SiAl_8 и Si.

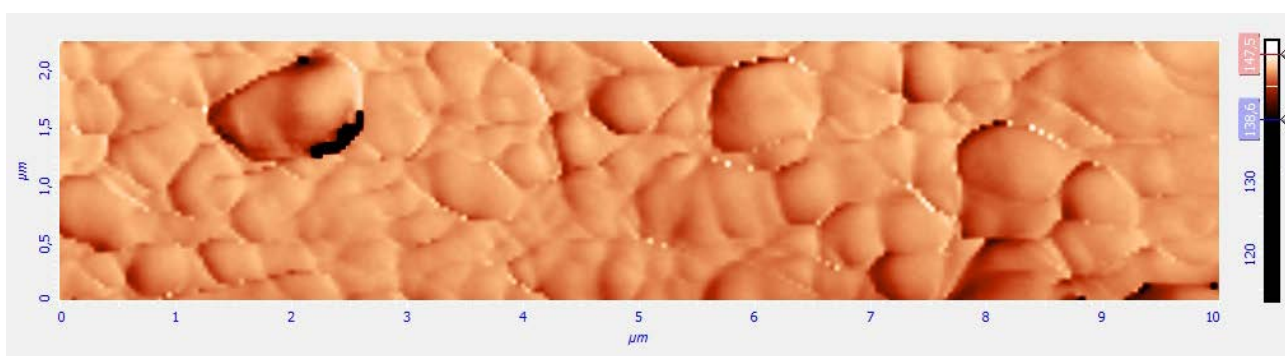


Рисунок 3.11 – СЗМ–изображение поверхности образца композита на основе АК7 (α -Al) (контактный режим, метод фазового контраста)

Локализация включений Al_2O_3 действительно подтверждает их модифицирующее влияние на микроструктуру сплава АК7 после продувки расплава кислородом. Наличие неметаллических включений по границам субзерен,

ограничивающих межсубзёрненное скольжение, и является причиной описанного выше хрупкого характера разрушения полученного композита. Оксидные включения имеют размер порядка 100 – 300 нм и являются продуктом разрушения оксидной плёнки.

Результаты измерения площади поверхности субзёрен, полностью попавших в область сканирования, представлены в виде гистограммы на рисунке 3.12. Проведённый анализ распределения показывает его соответствие нормальному распределению с не симметричной формой, при котором площадь субзерна не более $0,4 \text{ мкм}^2$. Это свидетельствует об измельчении структуры вследствие ограничения роста субзёрен из-за механического препятствия в виде частиц оксида.

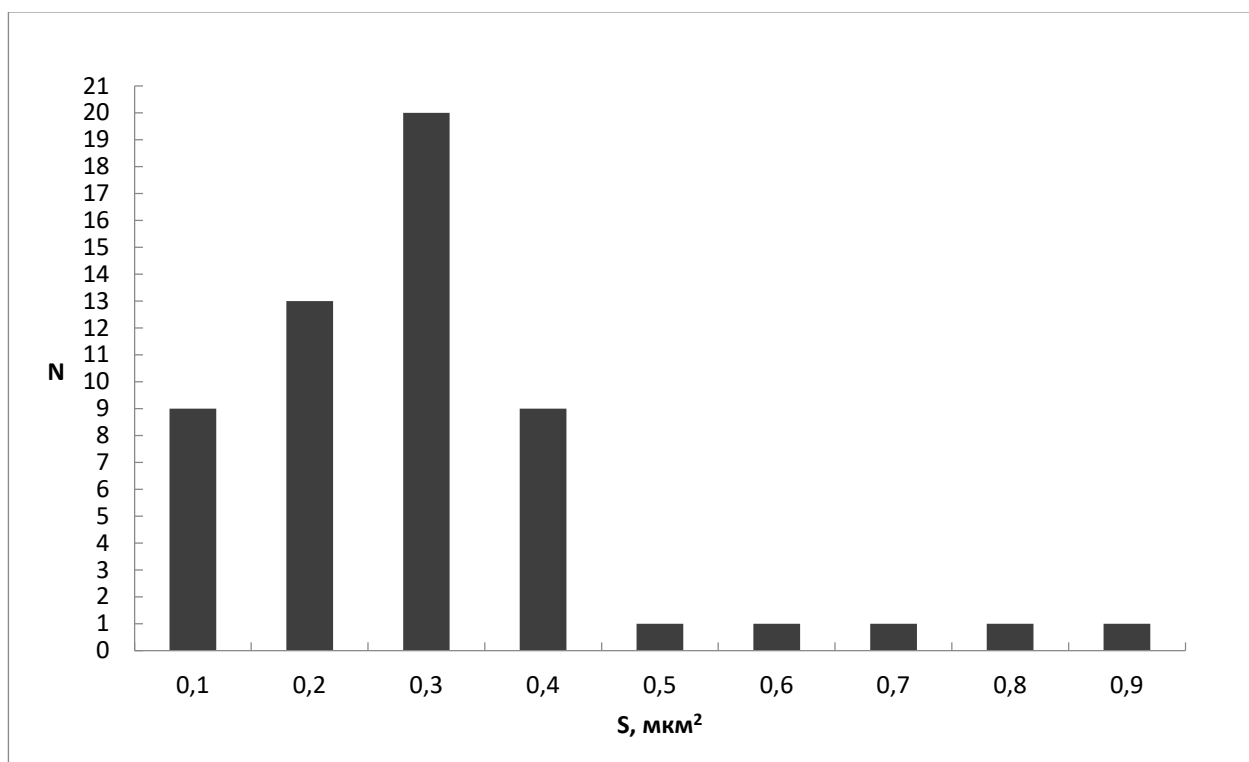


Рисунок 3.12 – Гистограмма распределения размеров зёрен

Сравнительный анализ гистограмм разориентаций кристаллитов α -Al (рисунок 3.13) также показал, что в результате продувки расплава кислородом формируется субзёрная структура α -Al с высокой долей малоугловых границ.

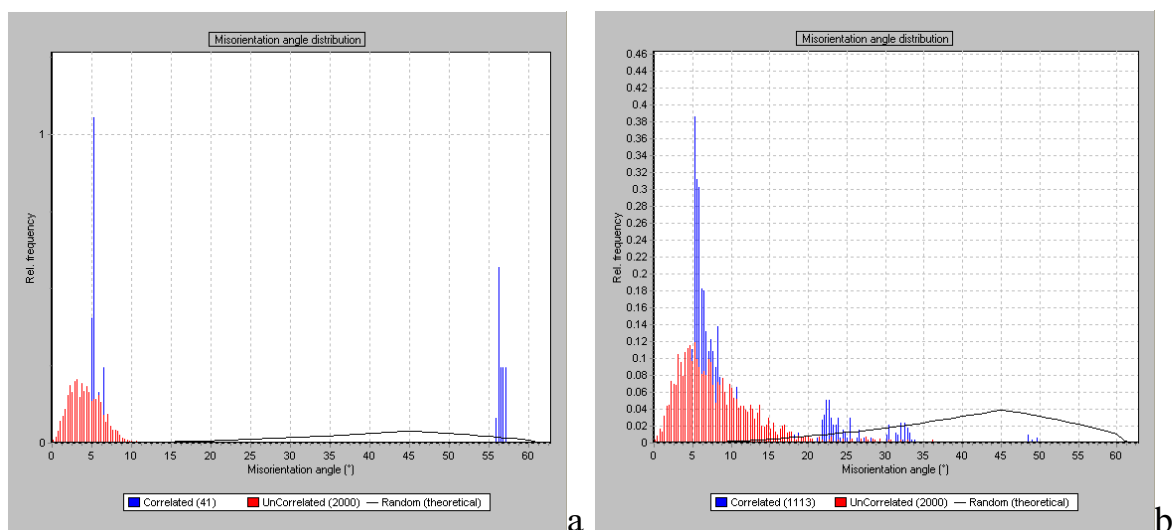


Рисунок 3.13 – Гистограммы разориентаций субзерен α -Al для: (а) сплава АК7; (б) композита на основе АК7

Фазовый анализ образцов, проведенных с использованием рентгеновского дифрактометра «BrukerD8 Advance». Результаты исследования микроструктуры и рентгеновского микроанализа композита на основе АК7 показаны на рисунке 3.14. Микроструктура композита на основе АК7 содержит кристаллы Al_5SiFe (1, рисунок 3.14), которые включаются в эвтектику (α -Al + Al_5SiFe + Si), Кристаллы кремния (2, рисунок 3.14) и Al_5SiFe равномерно распределены в микроструктуре литого образца. В микроструктуре также наблюдаются частицы $Al_5(Fe, Mn)$ (3, рисунок 3.14). Поры (4, рисунок 3.14) субмикронного размера, возможно, являются ямками травления.

Элементный анализ структуры сплава представлен на рисунке 3.15. Он показывает повышение концентрации кислородсодержащих частиц, расположенных по границам фазовых составляющих структуры. Таким образом, частицы оксида алюминия, располагающиеся по границам фаз, обеспечивают повышение сопротивления перемещению фазовых компонентов под нагрузкой, повышая предел прочности на растяжение.

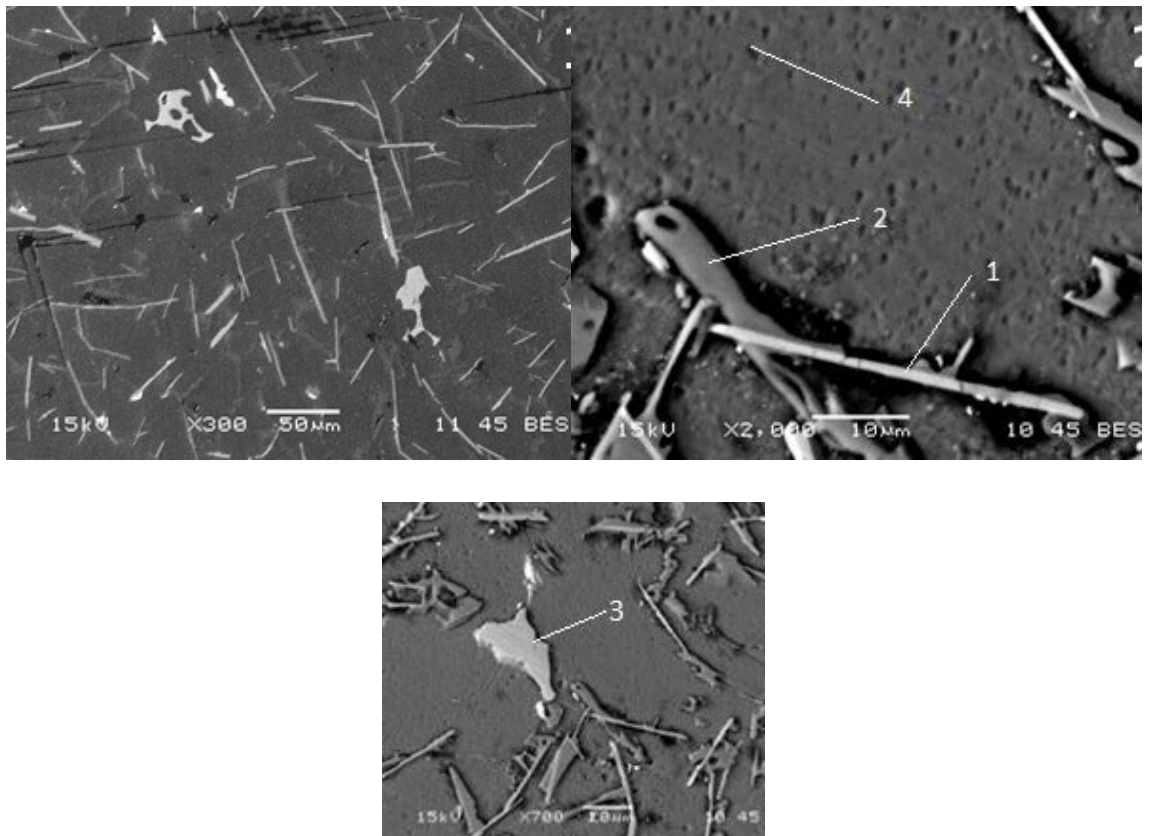


Рисунок 3.14 – Микроструктура композита на основе АК7

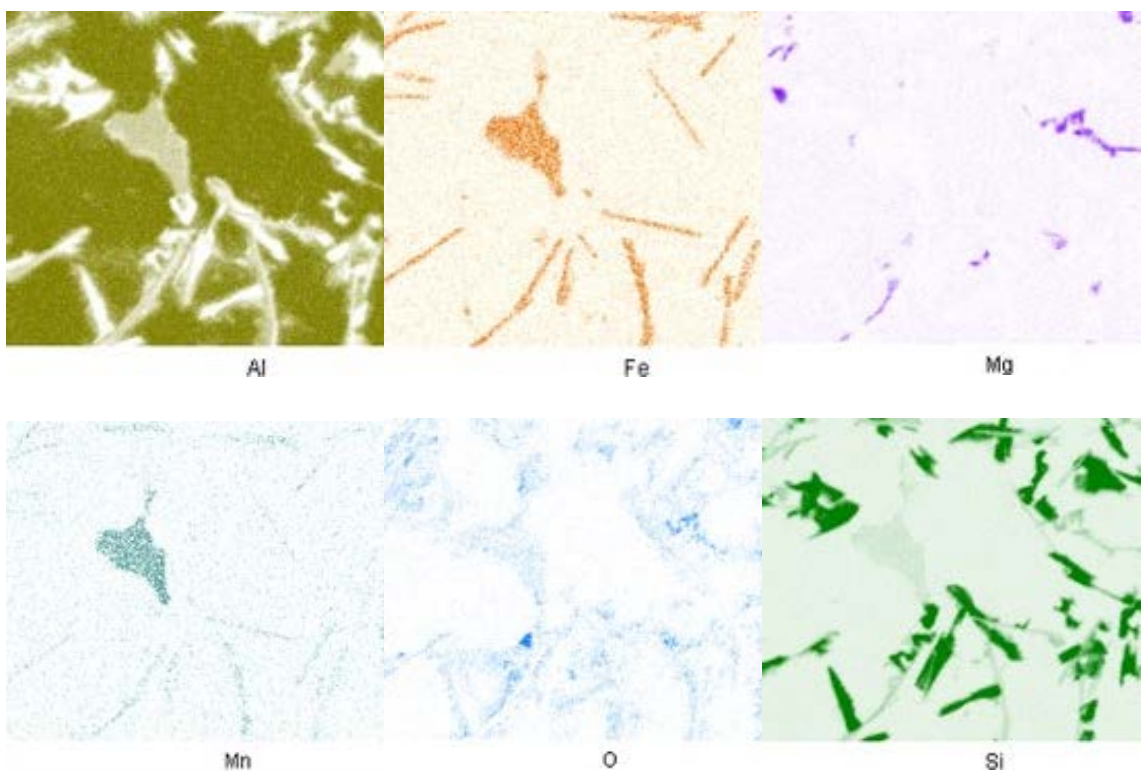


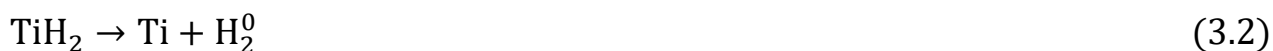
Рисунок 3.15 – Элементный состав структуры сплава

3.2. Анализ процесса формирования АМК

Первой стадией формирования АМК является насыщение расплава водородом, которое проводится при помощи гидрида титана (II). Зависимость растворимости водорода от температуры в диапазоне 660 – 1 050 °С в жидком алюминии описывается уравнением [192, 193], % масс. (формула 3.1):

$$\lg[\%H] = -1,08 - \frac{3086}{T} \quad (3.1)$$

Разложение гидрида титана (II) начинает происходить при преодолении температурного порога 300 °С [194] согласно реакции (формула 3.2):



Для гидрогенизации расплава необходимо ввести гидрид титана, обеспечивая превышение предела растворимости выделяющегося при его разложении водорода. Расчёт минимальной количества гидрида титана (II) можно рассчитать по формуле 3.3:

$$\text{TiH}_2 = \frac{\text{Mr}(\text{TiH}_2) * (\%H)}{\text{Mr}(\text{H}_2)} \quad (3.3)$$

где $\text{Mr}(\text{TiH}_2)$ и $\text{Mr}(\text{H}_2)$ – молярная масса гидрида титана (II) и выделяющегося водорода соответственно.

Поскольку введение в расплав гидрида титана должно быть выше расчётного значения, а горение не усвоившегося в расплаве водорода в атмосфере печи связано с выделением тепла на зеркале расплава и соответственно повышением температуры расплава. Для расчёта потребности в гидриде титана (доля в расплаве) по формулам (3.2–3.4) произведён перерасчёт исходя из предельной концентрации водорода согласно данным [193] в температурном диапазоне 660 – 1 050 °С (рисунок 3.16).

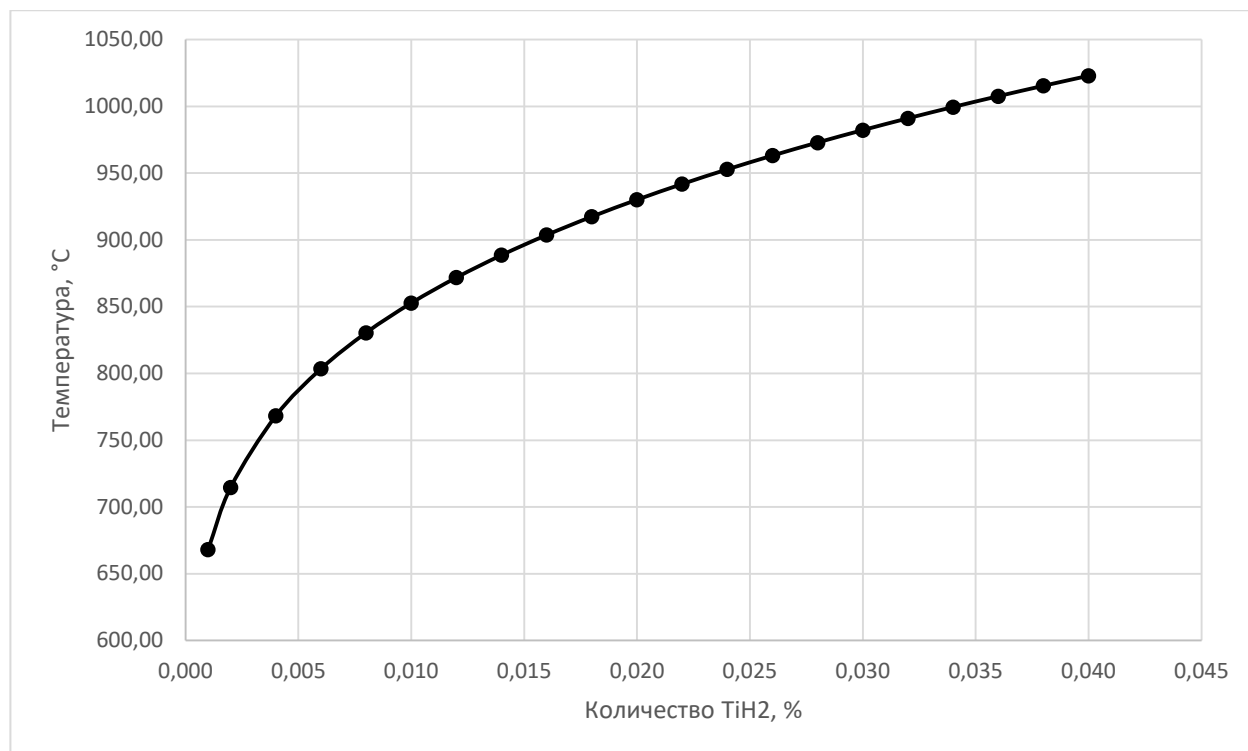


Рисунок 3.16 – Минимальная доля гидрида титана для насыщения расплава водородом

При продувке расплава кислородом через фурму на её срезе образуются пузыри, покрытые оболочкой из плёнки оксида алюминия. Для жидких расплавов в работе [194] была исследована продувка металлического расплава газом через фурму. Авторы изучали системы ртуть – азот, серебро – аргон и железо – аргон. Исходя из полученных данных была предложена полуэмпирическая формула 3.4 для расчёта диаметра образующегося газового пузыря, м:

$$d_b = \left[\left(\frac{6 * \sigma * d_n}{\rho_l * g} \right)^2 + 0,0242 * (V_g^2 * d_n)^{0,0867} \right]^{\frac{1}{6}} \quad (3.4)$$

где V_g – расход газа, м³/с; ρ_l – плотность расплава, кг/м³; g – ускорение свободного падения м/с²; σ – поверхностное натяжение расплава, Н/м; d_n – внешний диаметр фурмы, м.

По результатам [195], на размер пузыря оказывает влияние внешний диаметр фурмы. Авторы объясняют это несмачиваемостью материала фурмы расплавом. Физически этот факт связан с соотношением таких факторов, как гидростатическое давление жидкости и газа на срезе фурмы, угол смачивания расплавом материала

фурмы, поверхностное натяжение расплава и с другими условиями процесса смачивания и растекания по срезу фурмы, что может быть предметом отдельного исследования. Поскольку условия реализации эксперимента, указанные в главе 2, в частности толщина стенки фурмы, соответствовали экспериментам Мори и Сано [195], можно принять эту гипотезу, и использовать внешний диаметр фурмы для расчёта диаметра пузыря. Согласно данным [196], смачивания в системе кварцевое стекло – алюминиевый сплав в исследуемом температурном диапазоне не происходит.

Расчёт для условий эксперимента, приведенных в п. 2.2. показал значение диаметра пузыря – 14,4 мм. Оптимальным режимом барботажа является свободный, при котором одиночный пузырь всплывает на поверхность. Поднимающиеся вверх пузыри приводят к циркуляции металла в ванне (рисунок 3.17) [197].

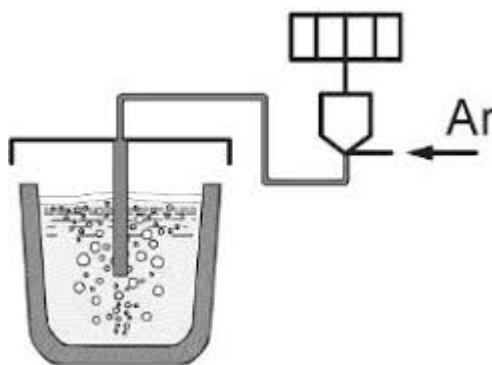


Рисунок 3.17 – Конвекция расплава в тигле при продувке.

Это явление активно используется для рафинировочных процессов в металлургии [198]. Конвективные потоки обеспечивают насыщение расплава частицами оксидов, образующимися при разрушении оксидных пузырей на его зеркале. В случае разрушения оксидных пузырей в объёме расплава [101, 199, 200, 130] в сплаве образуются оксидные плёны значительных размеров (до 2 мм), формирующие в том числе поры (рисунок 3.6).

При цепном режиме барботажа обеспечивается наибольшая площадь раздела газовой и жидкой фаз, обеспечивающая наиболее интенсивную конвекцию. При сплошном потоке газа к поверхности формируется зона поверхности межфазного взаимодействия значительно меньшей площади, снижающая циркуляцию ванны.

Согласно [201] условие свободного барботажа определяется максимальным расходом газа по формуле 3.5:

$$Q_{кр} \approx \sqrt[3]{\frac{0,03 * d_0^4 * \sigma^4}{g * (\rho_l - \rho_g) * \mu_{ж}^3}} \quad (3.5)$$

где d_0 – внутренний диаметр фурмы, м; ρ_g – плотность газа, кг/м³; ρ_l – плотность расплава, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; σ – поверхностное натяжение расплава, кг/с²; $\mu_{ж}$ – динамическая вязкость расплава, кг * м/с.

Максимальное расчётное значение расхода газа в зависимости от диаметра фурмы представлено на рисунке 3.18. Задаваемый расход кислорода в эксперименте (0,063 м³/ч), будучи меньше критического, обеспечивал режим свободного барботажа.

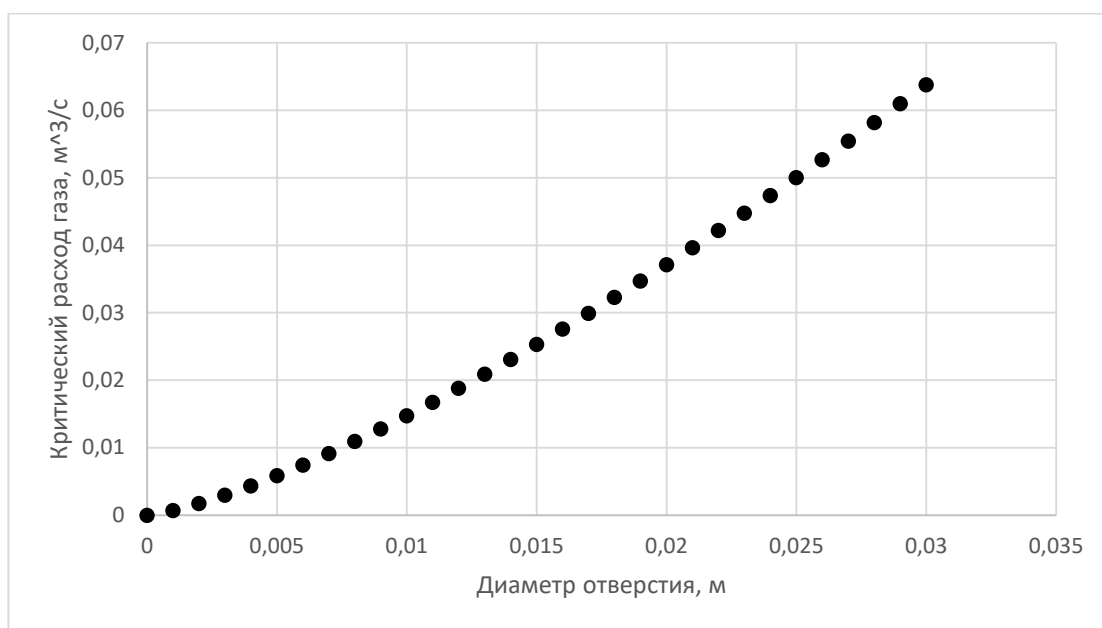


Рисунок 3.18 – Критический расход газа

При продувке образуется оксидная плёнка. Поверхность образованной оксидной плёнки для одного пузыря рассчитывается по формуле 3.6, м² [202]:

$$S_b = \pi * d_b^2 \quad (3.6)$$

Толщина частиц плёнки $h_{Al_2O_3}$ составляет по результатам электронной микроскопии (п. 3.1) около 200 нм (рисунок 3.19). Оксидная плёнка образуется в процессе формирования пузыря на фурме, его отрыве и всплытии. Параболический

закон окисления жидкого алюминия в диапазоне температур 800 – 1 560 °С выявлен в работе [203]. Полученные значения константы реакции соответствуют уравнению Аррениуса [9], $\text{г}^2 * \text{см}^4 / \text{с}$:

$$K = A * e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.7)$$

где $A = 3,3 * 10^{-6} \text{ г}^2 * \text{см}^4 / \text{с}$; $E = 77 496 \text{ Дж/моль}$.

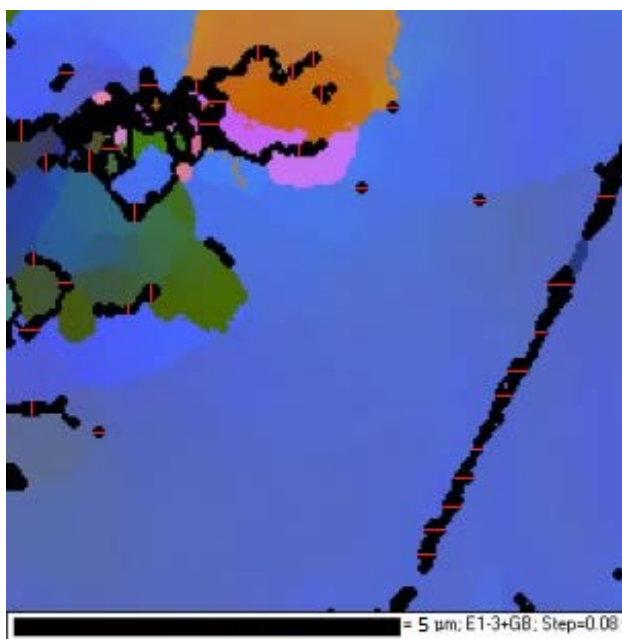


Рисунок 3.19 – Оксидные плёнки / частицы в металле (чёрные области)

Константа реакции характеризует изменение массы продукта реакции на единице площади в единицу времени. Для расчёта толщины оксидной плёнки, образованной на единице площади, поделим константу реакции на плотность оксида алюминия $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (формула 3.8) [70]:

$$K_x = \frac{K}{\rho} \quad (3.8)$$

Параболический характер кривых окисления свидетельствует, что скорость роста плёнки обратно пропорциональна её толщине (формула 3.9) [132]:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_x * \frac{1}{x} \quad (3.9)$$

Интегрирование этого уравнения дает формулу 3.10 для скорости роста оксидной плёнки [217]:

$$x = \sqrt[2]{2 * K_x * \tau} \quad (3.10)$$

Таким образом, толщина оксидной плёнки является функцией времени ее формирования, то есть времени формирования и всплытия пузыря на поверхность. Согласно предложенным в работе [201] зависимостям (формула 3.11):

$$Re_{\pi} = \frac{\omega_{\pi} * d_b * \rho_l}{\mu_{ж}} \quad (3.11)$$

ω_{π} – скорость подъёма пузырей. Для турбулентного режима (формула 3.12) [201], м/с:

$$\omega_{\pi} = 0,70 * \sqrt[2]{\frac{d_b * (\rho_l - \rho_{г}) * g}{\rho_l}} \quad (3.12)$$

а скорость всплытия составляет 0,25 м/с ($Re \gg 9$ [201]). В условиях эксперимента (гл.2) время всплытия составит 0,2 с, а время формирования пузырька 0,09 с согласно формуле 3.12. Тогда согласно формуле 3.8 толщина плёнки, образовавшейся за это время, составит 192 нм, что близко к полученным экспериментальным данным, а масса образовавшегося оксида алюминия за час продувки составит (формула 3.13), г:

$$m_{Al_2O_3} = v_{отрыва} * t * \pi * d_b^2 * h_{Al_2O_3} * \rho_{Al_2O_3} \quad (3.13)$$

t – время продувки; $v_{отрыва}$ – частота образования пузырей, рассчитывается по формуле 3.14, 1/с:

$$v_{отрыва} = \frac{6 * V_g}{\pi * d_b^3} \quad (3.14)$$

Расчётная масса оксида алюминия в сравнении с экспериментальными данными приведена в массовом балансе кислорода плавки (таблица 3.4) в сравнении с экспериментальными данными (таблица 3.5) растворения алюминиевого сплава в смеси бромистого калия, калия и этилацетата согласно [207]. Исследования были проведены

в лаборатории кафедры общей химии УрФУ на трёх образцах, полученных из разных плавок.

Таблица 3.4 – Материальный баланс плавок

Параметр	Масса, г		
	1	2	3
Расход кислорода, м ³ /ч	0,063	0,063	0,063
Время продувки, мин	60	56	39
Расход кислорода, м ³	0,063	0,0588	0,04095
Расход кислорода, г	81	76	53
Доля оксида в металле	0,051	0,048	0,043
Доля оксида в металле, расчётная	0,044	0,045	0,033
Масса оксида в металле, г	23,66	18,76	21,32
Масса кислорода в оксиде, г	11,14	8,83	10,03
Несвязанный кислород, г	70,13	67,02	42,79

Таблица 3.5 – Доля оксида алюминия в композите

№ опыта	Масса навески, мг	Масса оксида алюминия, мг	Доля оксида алюминия, %
1	161,64	8,3	5,1
2	175,92	8,6	4,8
3	184,13	7,9	4,3

Стабильно меньшая расчётная доля оксида в сплаве, чем полученная экспериментально, связано с истончением фурмы за счёт растворения кварцевого стекла в алюминиевом расплаве, как было указано выше, что приводит к уменьшению диаметра при сохранении расхода дутья, и соответственно, увеличению поверхности пузырей. Материальный баланс металла плавок, выполненный на весах модели

ANDGF–4000 (с точностью измерения 0,01 г пределом измерения 4100 г.) представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Материальный баланс плавов

Параметр	Номер опыта, г		
	1	2	3
Расход	1	2	3
Фольга для гидрида титана	0,6	0,6	0,5
АК7 чушковый	477,1	400,1	499
Гидрид титана	1,3	0,8	1
Итого:	479,0	401,5	500,5

Приход	1			2			3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Отливка	355,1	350	435,1						
Шлак	61,6	17,4	10,4						
Скрап, сливы	47,3	23,4	50,4						
Итого:	464,0	390,8	495,9						
<i>Невязка, г</i>	<i>15,0</i>	<i>10,7</i>	<i>4,6</i>						
<i>Невязка, %</i>	<i>3,1</i>	<i>2,7</i>	<i>0,9</i>						

В массовом балансе не учтён прирост массы за счёт окисления, поскольку для этого требуется определить долю оксида алюминия в шлаке, а неоднородность шлака не позволит сделать это с высоким уровнем достоверности. Однако этого и не требуется, поскольку даже без учёта прироста массы за счёт окисления сплава по массовому балансу видно, что часть алюминиевого сплава перешла в газовую фазу и вышла из зоны реакции. Это явление может происходить только на зеркале расплава и является следствием образования газообразных субокислов при температуре 1 050 – 1 400 °С [5]. А в работе [207] показано, что образование газообразных субокислов начинается при температуре от 900 °С. Кроме того, из таблицы следует зависимость угара металла в газовую фазу и содержания оксидных включений в сплаве.

Экспериментальное исследование температурного режима продувки проводилось с применением термоэлектрического преобразователя ТХА тип К [208]. Приведённый ниже график демонстрирует установление теплового равновесия при продувке на уровне около 980 °С (рисунок 3.20). Для оценки влияния экзотермических реакций окисления предложена модель термического режима плавки, которая строилась на предположении о основном источнике тепловыделения – зеркале расплава, вследствие очевидно низких потерь через стенки и дно тигля, а также футеровку печи из-за их низкой теплопроводности.

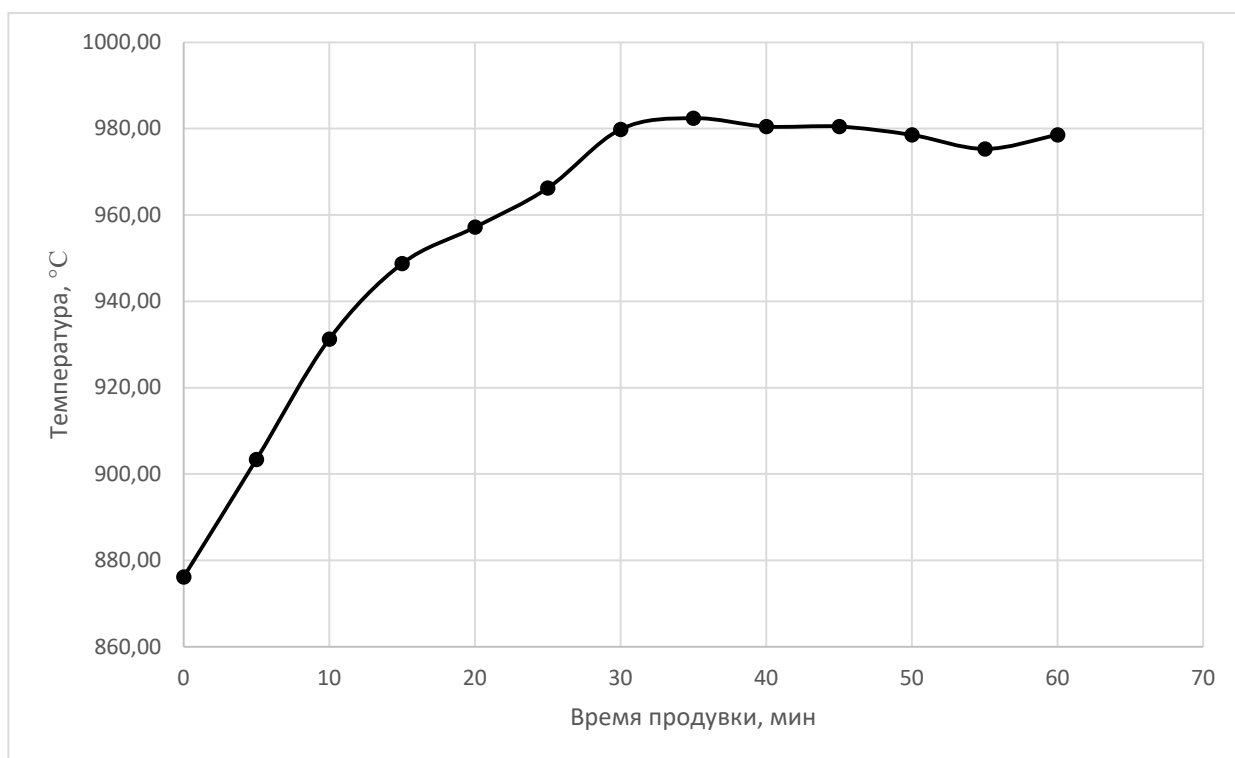


Рисунок 3.20 – Температурный режим продувки

Тепловой баланс плавки определяется суммой тепловых эффектов:

1. Выделением тепла в расплаве вследствие алюмотермии (экзотермической реакции окисления алюминия).
2. Выделением тепла в результате реакции окисления водорода.
3. Отводом тепла в результате выхода остаточного (не прошедшего на реакцию окисления) кислорода от зеркала расплава.
4. Отводом тепла в результате излучения от зеркала расплава.

Реакция окисления алюминия является экзотермической (формула 3.15):



Выделение тепла при реакции окисления алюминия является функцией температуры и описано в главе 1. Считая тепловыделение при продувке кислородом постоянным, мощность тепловыделения можно рассчитать по формуле 3.16, Вт:

$$N_0 = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} * Q_0}{M_{\text{rAl}_2\text{O}_3} * t} \quad (3.16)$$

где t – время продувки.

Начальное повышение температуры расплава обеспечивается сгоранием избыточного водорода, выделяющегося при разложении гидрида титана (формула 3.17).



Увеличение температуры расплава можно рассчитать по формуле 3.18:

$$C_{\text{Al}} * m_{\text{Al}} * \Delta T = \frac{m_{\text{H}_2} * Q}{M_{\text{rH}_2}} \quad (3.18)$$

где C_{Al} – теплоемкость расплава, Дж/кг * °С; m_{Al} – масса расплава, г; Q – тепловой эффект реакции, Дж/моль; M_{rH_2} – молярная масса молекулы водорода, г/моль; m_{H_2} – масса избыточного водорода в расплаве, рассчитывается по формуле 3.19, г:

$$m_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{rH}_2} * m_{\text{TiH}_2}}{M_{\text{rTiH}_2}} \quad (3.19)$$

где M_{rTiH_2} – молярная масса гидрида титана, г/моль; m_{TiH_2} – масса гидрида титана, г; C – предельная растворимость водорода в расплаве. Откуда (формула 3.20):

$$\Delta T = \frac{m_{\text{H}_2} * Q}{M_{\text{rH}_2} * m_{\text{Al}} * C_{\text{Al}}} \quad (3.20)$$

Прирост температуры при добавке 1 г гидрида титана на 490 г расплава составит 48,6 °С. Этот прирост происходит непосредственно при вводе гидрида титана. В дальнейшем вклад горения водорода в повышение температуры расплава незначителен. Конвективная теплоотдача от зеркала расплава сводится к отводу нагретого кислорода от поверхности расплава. Расход энергии на нагрев кислорода составит (формула 3.21), Дж:

$$Q = C_{O_2} * m_{O_2} * \Delta T \quad (3.21)$$

где C_{O_2} и m_{O_2} – теплоемкость и масса свободного кислорода соответственно; ΔT – разность температуры расплава и окружающей среды.

Теплоотдача излучением от зеркала расплава рассчитывается по формуле 3.22, Вт:

$$N = S * \sigma * \varepsilon * T^4 \quad (3.22)$$

где S – поверхность зеркала расплава (формула 3.23), м²:

$$S = \frac{\pi * D^2}{4} \quad (3.23)$$

где D – верхний диаметр тигля (100 мм); σ – постоянная Стефана – Больцмана $5,67 * 10^{-8}$ Вт/(м² * К⁴); ε – степень черноты поверхности расплава и шлаковой шапки [209]; T – абсолютная температура.

Баланс тепловой мощности реакции для разных температур приведён в таблице 3.7. При температурах ниже 1 000 °С теплоотвод из зоны реакции не компенсирует тепловыделение, и происходит прогрев расплава, а при достижении температуры чуть ниже 1 000 °С возникает стационарный температурный режим, что можно наблюдать и на термограмме продувки. Повышение температуры расплава до 1 000 °С обеспечивает измельчение структуры сплава согласно данным работ [210, 211], что и повышает предел прочности на растяжение.

Таблица 3.7 – Тепловая мощность реакций системы

Мощность нагрева, Вт, при температуре °С	700	800	900	1 000
Окисление алюминия	+ 71	+ 70	+ 69	+ 67
Конвекция (нагрев кислорода)	– 17	– 20	– 22	– 25
Излучение	– 11	– 18	– 29	– 45
Итого:	+ 43	+ 32	+ 17	– 2

Как показано в работе [116], при продувке расплава алюминиевого сплава кислородсодержащим газом с содержанием кислорода более 21 % разрушения оксидных пузырей при температуре 750 °С не происходит, логично предположить, что причиной разрушения оксидных пузырей является высокая температура.

Было проведено экспериментальное исследование продувки в отсутствие предварительной добавки в расплав водородсодержащего реагента [188]. Расплав алюминиевого сплава АК7 прогревался до температуры 1 000 °С. Методика эксперимента описана в главе 2. Результаты исследования шлифов представлены на рисунках 3.21 и 3.22 [213].

В структуре сплава, обработанного продувкой кислородом видны многочисленные поры, аналогично наблюдаемым при предварительной гидрогенизации расплава. Размер пор значительно больше, они в основном несферической формы. В то же время, как видно на рисунке, оксид алюминия достаточно равномерно распределен в структуре сплава. Некоторое увеличение его содержания видно на наиболее тугоплавких компонентах сплава – железосодержащих интерметаллидах. При формировании в расплаве тугоплавких фаз оксид алюминия осаждается на них (рисунок 3.23).

Из анализа структуры (рисунок 3.24) следует, что в расплаве, как и предполагалось, происходит разрушение оксидных пузырей на достаточно мелкие фрагменты размером частиц 200 нм. Однако именно в связи с разрушением пузырей в

процессе всплытия часть кислорода остается в расплаве, и не флотируется на поверхность, благодаря барботажной конвекции в тигле.

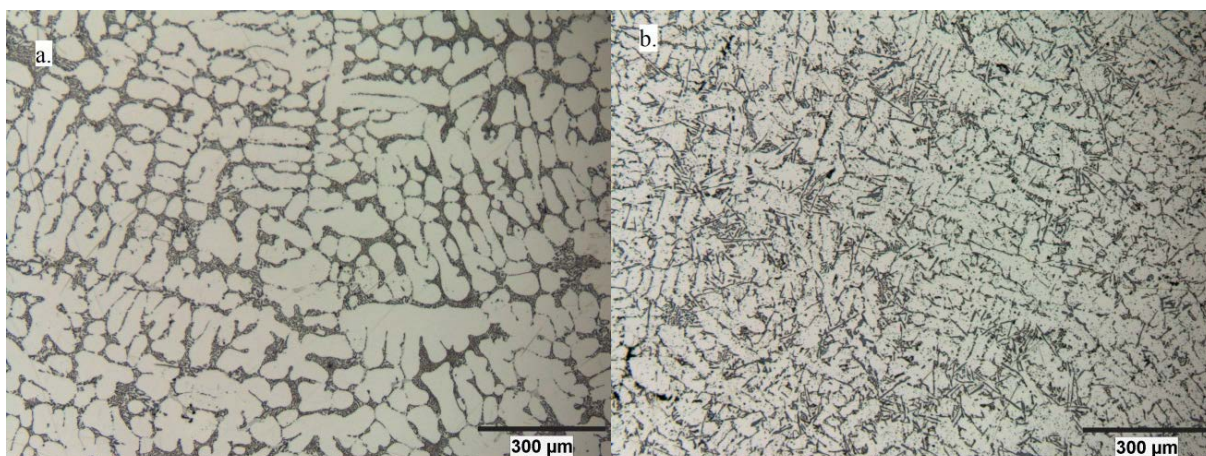


Рисунок 3.21 – Оптическая микроструктура (а) исходного сплава АК7 и (б) сплава АК7, обработанного газообразным кислородом

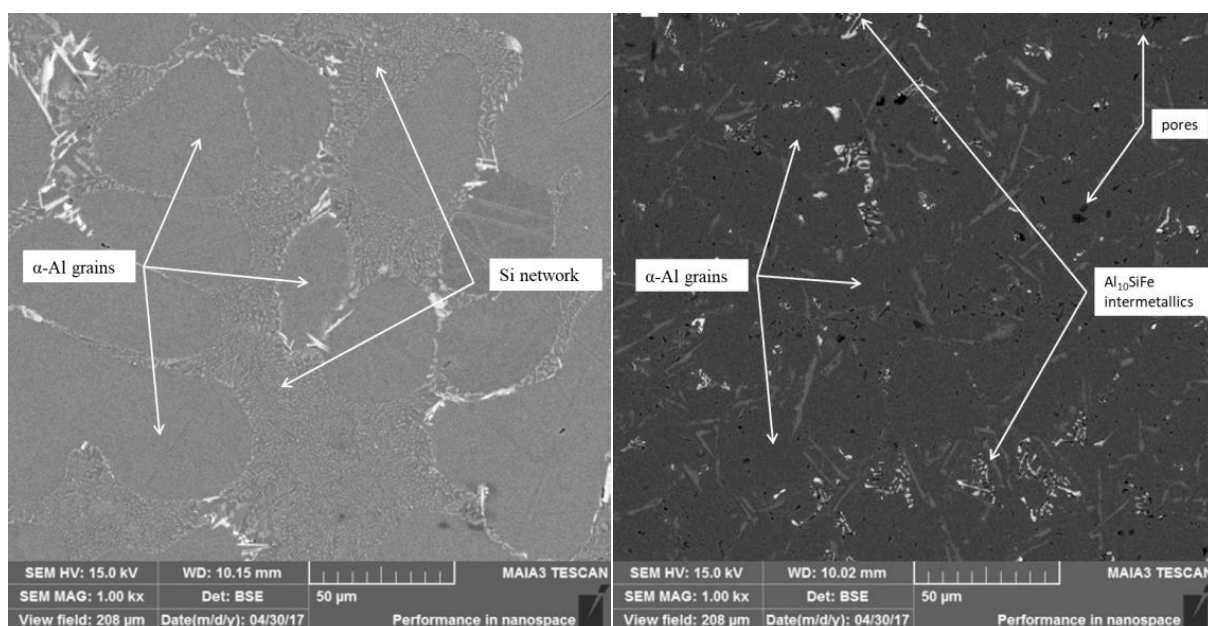


Рисунок 3.22 – Сканирующая электронная микроскопия изображений исходного сплава АК7 (слева) и сплава АК7, обработанного кислородом (справа)

В результате, не смотря на значительное измельчение структуры, не происходит существенного увеличения механических свойств сплава, причем сплав, продутый кислородом, демонстрировал, в отличие от алюмоматричного композита, низкий предел текучести обусловлен наличием значительного количества пор (таблица 3.8)

[188]. Также, из-за пор не повышается предел прочности, несмотря на измельчение структуры.

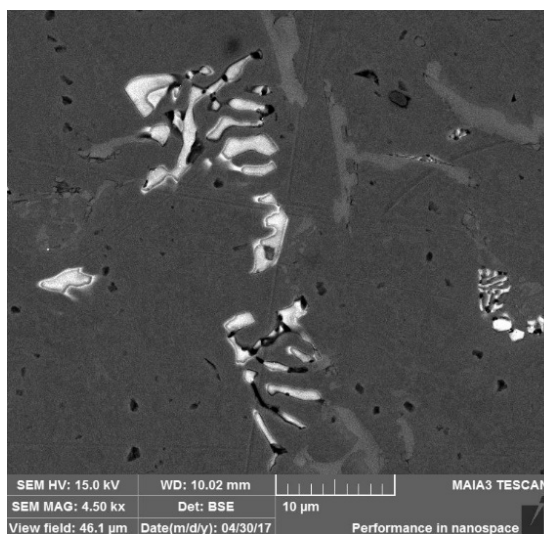


Рисунок 3.23 – Сканирующая электронная микроскопия комплексного интерметаллического соединения $Al_{10}SiFe$

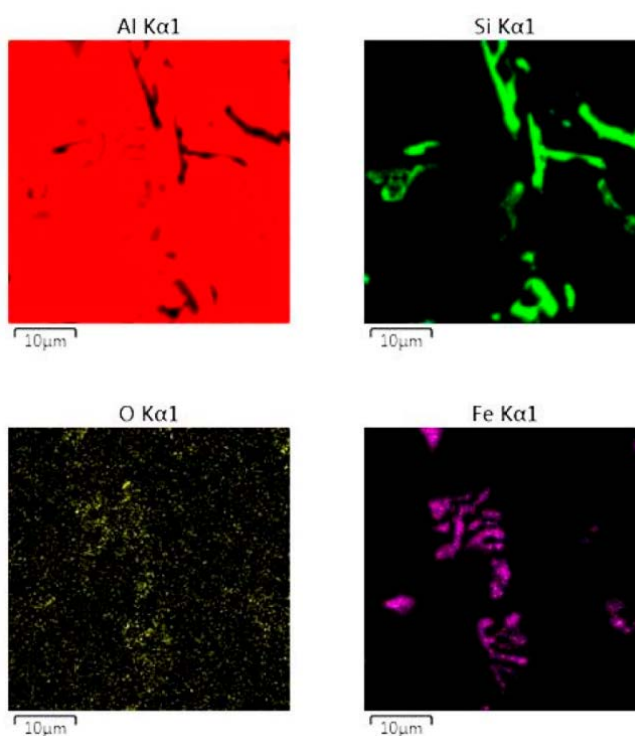


Рисунок 3.24 – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS) комплексного интерметаллического соединения $Al_{10}SiFe$

Рассчитаны баланс массы для плавки исходного сплава, а также баланс массы для плавки сплава, подвергнутого продувке с помощью кислорода, и результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.8 – Механические свойства исходного сплава и сплава, обработанного кислородом

№ п/п	σ_B	σ_T	δ
Исходный сплав			
1	122	117	10
2	130	122	10,2
3	128	120	10,2
Среднее	127	120	10,1
Обработанный сплав			
1	130	95	11
2	135	98	10,7
3	136	94	10,5
Среднее	134	96	10,7

Таблица 3.9 – Массовый баланс исходного и обработанного кислородом сплава

Параметр	Исходный сплав	Обработанный сплав
Изменение массы, %	+ 0,12	- 1,56

Снижение массы сплава происходит вследствие перехода алюминия в газовую фазу. В системе Al – Al₂O₃ могут быть образованы различные летучие соединения, включая Al, AlO, Al₂O и Al₂O₂. Они были впервые исследованы в середине 20-го века Брюэром и Сирси [213], а позднее Хохом и Джонстоном [214], которые показали образование стабильного газообразного монооксида диалюминия Al₂O в температурном интервале 1 050 – 1 600 °С, где происходит следующая химическая реакция (формула 3.24):



Однако в работе Zhang показано, что Al_2O является метастабильным соединением уже в интервале температур 900 – 1 000 °С [54]. А в работе [214] диапазон температуры метастабильности уточнен – 950 °С. Затем этот монооксид диалюминия дожигается в среде избытка кислорода до стабильного высшего оксида Al_2O_3 . Очевидно, что летучие субоксиды также образуются на поверхности расплава.

Результаты эксперимента по высокотемпературной продувке расплава кислородом показывают, для формирования АМК необходимо обеспечить разрушение оксидных пузырей на поверхности расплава, что и достигается при гидрогенизации. Растворенный в расплаве водород адсорбируется на поверхности пузыря и флотируется на зеркало расплава, где окисляется. В результате локального подъема температуры происходит переход оксида алюминия в газовую фазу по механизму, описанному выше, разрушение пузыря, выход кислорода из пузыря в атмосферу печи. Оксид алюминия от разрушенной оксидной плёнки армирует расплав, и равномерно распределяется в нем благодаря конвективным потокам при барботаже (рисунок 3.25).

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос о влиянии разрушения микронеоднородностей в жидком сплаве АК7 при перегреве на микроструктуру и механические свойства литого металла. В процессе продувки расплава кислородом происходят экзотермические реакции образования оксидов элементов, что приводит к его перегреву до ~ 1 000 °С. Известно, что такой перегрев расплава позволяет перевести его из микронеоднородного состояния в состояние квазиистинного раствора [101, 215, 216], что также является самостоятельным фактором повышения прочности. Например, в работе при перегреве расплава (Al-8-10%Si-1%Fe), произошло повышение прочности на 30 – 80 % [217].

Образованный в результате химического взаимодействия оксид алюминия откладывается по границам растущих зёрен матричного алюминия, существенно измельчая структуру.

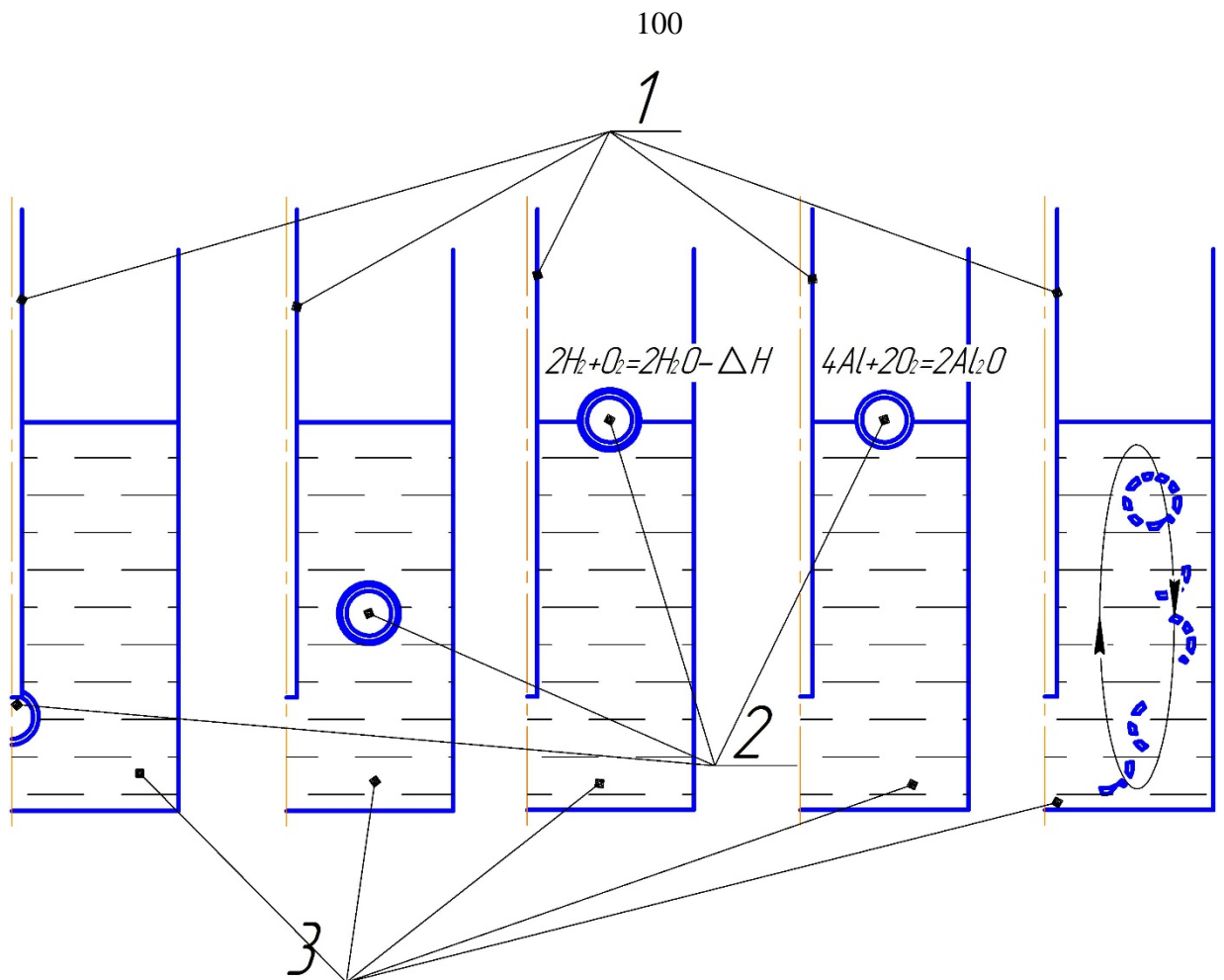


Рисунок 3.25 – Схема процесса: 1. Фурма. 2. Кислородный пузырь. 3. Расплав алюминийевого сплава.

3.3. Дегидрогенизация расплава при получении композиционного материала

Для изготовления композита используется предварительно гидрогенизированный расплав с введением гидрида титана (II). Как показано в работе [218], основной проблемой при получении литых композитов на алюминиевой матрице является водородная пористость. В работе [219] пористость композитов поделена на 2 типа – это пористость на границе раздела фаз и пористость матричного сплава. Причем пористость первого типа наиболее опасна, поскольку лишает связи упрочняющие частицы с матричным металлом,

и деформация начинается при небольших нагрузках [220]. Иногда незначительная пористость в сочетании с упрочнением наночастицами приводит к неожиданным эффектам, в частности к очень высокому относительному удлинению, что вообще нехарактерно для композитов [221], и является следствием уменьшения модуля Юнга. Пористость второго типа в металлической матрице является следствием значительного падения растворимости водорода в алюминии при кристаллизации [31]. В процессе формирования композиционного материала водород интенсивно выгорает, но, возможно, не в полном объеме. Поэтому, важнейшей задачей разработки технологического процесса является исследование влияния остаточного содержания водорода на формирование газовых дефектов.

Обзор работ по формированию пор в алюминиевом сплаве [222] дает картину прямой зависимости объема пор от содержания водорода, причем при равновесной концентрации при температуре кристаллизации объем пор составляет 3 %. Также в этой работе продемонстрировано прямая зависимость площади поверхности оксидных частиц на формирование водородной пористости. Поверхность оксидной частицы, является твердой подложкой, на которой осаждаются атомы водорода, и при критической их концентрации идет порообразование. А при высокой чистоте расплава от неметаллических включений возможно глубокое перенасыщение без образования пор. Таким образом, согласно многочисленным литературным данным, включения провоцируют порообразование. Применительно к композитам это было комплексно исследовано в работе [223], где показано увеличение пористости при увеличении удельной поверхности упрочняющего компонента. С другой стороны, в работе [224] продемонстрировано перенасыщение алюминиевого сплава водородом при наличии оксидных плен значительной площади.

Не смотря на предварительное насыщение сплава водородом, композит демонстрировал полное отсутствие водородной пористости [246]. Этот эффект был применен при изготовлении отливки «Головка соединительная рукавная

напорная ГР–150» (рисунок 3.26) на ООО «Уралцветлит» литьем под давлением позволило обеспечить полное отсутствие дефектов по гидропроницаемости, а изготовление отливки из обычного коммерческого сплава АК7 (А356) приводило к 30 – 40 % брака (ПРИЛОЖЕНИЕ Б).



Рисунок 3.26 – Отливка «Головка соединительная рукавная напорная ГР–150»
из композита

В процессе продувки водород расходуется на горение на зеркале расплава, что обеспечивает локальный перегрев и разрушение кислородных пузырей на поверхности, необходимое для формирования композиционного материала. При отсутствии водорода продувка расплава кислородом, как предлагается в [225] приведет к формированию крупных оксидных включений и, соответственно, невозможности использовать полученный материал в качестве конструкционного. После выгорания всего растворенного в расплаве водорода

оксидные пузыри, всплывающие на поверхность, перестают разрушаться, и на зеркале расплава нарастает шлак, что является визуальным сигналом к прекращению процесса продувки.

В качестве шихты использовался коммерческий силумин АК7 массой 500 г ± 1 г. Измерения масс твердых веществ проводились на весах AND GF-4000 и AND GR-300. Химический состав сплава приведен в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Химический состав экспериментального сплава

Элемент	Al	Si	Mn	Fe	Mg	Cu	Zn	Ti
Литой сплав	Основа	6,788	0,376	1,078	0,544	0,733	0,456	0,154

Равновесный предел растворимости водорода был определен для сплава химического состава, приведенного в таблице 3.19, и вышеуказанной температуры на основании данных [226], где приведена система коэффициентов коррекции равновесной растворимости водорода в зависимости от содержания легирующих и примесных элементов. Расчётное равновесное содержание водорода в расплаве алюминиевого сплава составляет 0,9124 ppm, требуемая масса гидрида титана составила, таким образом, 0,01 г на 500 г расплава. Масса гидрида титана, вводимого в расплав перед продувкой, была принята со значительным превышением предела растворимости для реализации локального перегрева в процессе продувки, как указано выше, а именно $1 \pm 0,05$ г. Следовательно, начальное содержание водорода в расплаве – 91 ppm.

Для предотвращения выделения водорода непосредственно при вводе он вводился в расплав завёрнутым в алюминиевую фольгу с помощью колокольчика. Тем не менее, часть водорода выгорает сразу после ввода в расплав в гидриде титана. Затем расплав продувался кислородом с постоянным расходом 0,63 м³/час, определяемым по расходомеру РМ 63 ГУЗ. Время полного выгорания водорода не фиксировано, и определяется по резкому росту шлака на зеркале металла, что контролируется визуально. По опыту время продувки с

указанным расходом до окончания процесса выгорания водорода составляет примерно 1 час, поэтому были проведены следующие плавки:

1. Без продувки, только с введением гидрида титана;
2. С продувкой 30 мин (неполное выгорание водорода);
3. С продувкой до полного выгорания водорода (5 плавок).

По окончании продувки расплав сливался в песчано – глинистую форму. Из полученных отливок вырезались образцы для исследования. С каждой плавки отбиралось 3 образца.

В образцах была определена доля оксида алюминия по методике [206], растворением алюминиевого сплава в смеси бромистого калия, калия и этилацетата. Концентрация водорода в образцах была исследована на приборе "ОНН–2000". В основном в литературе содержание водорода в металлах оценивается в мл/100 г. Прибор "ОНН–2000" выдает концентрацию водорода в массовых долях ppm. Конвертация производится по массе водорода в 1 см³, а именно 0,000089 г. Таким образом, 1 см³/100 г = 0,00000089 = 0,89 ppm.

Металлографические исследования образцов с целью выявления пористости выполняли с использованием оптического микроскопа Olympus VX–51. Выявленное в образцах содержание водорода и доля оксида алюминия приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Содержание водорода и доля оксида алюминия

Плавка	Содержание водорода, ppm	Доля оксида алюминия, %
Без продувки	10,85 ± 0,05	>0,1
Неполная продувка	12,6 ± 0,05	1,9 ± 0,01
Полная продувка 1	26,3 ± 0,05	5,1 ± 0,02
Полная продувка 2	22,6 ± 0,05	4,3 ± 0,02
Полная продувка 3	24,0 ± 0,05	4,8 ± 0,02
Полная продувка 4	22,6 ± 0,05	4,6 ± 0,02
Полная продувка 5	24,1 ± 0,05	4,8 ± 0,02

Шлиф образца, продутого до полного выгорания водорода (рисунок 3.27) не свободен от пористости. Размер пор составляет до 200 мкм. Однако эта пористость, как показано в работе не водородного происхождения. Поверхность пор покрыта оксидом, толщина которого значительна и характерна для образования в расплаве, в отличие от водородных пор, толщина оксида на поверхности которых значительно меньше. То есть, поры образованы вследствие неполного разрушения кислородного пузыря в процессе продувки. Также на кислородное происхождение пор указывает их неокруглая форма. К поре прилегает зона дендритной пористости, вокруг альфа-твердого раствора, очевидно, усадочного происхождения, возникшая в интервале кристаллизации в результате непроницаемости оксидной пленки для расплава. Оксидная пористость носит локальный характер, и, естественно, несколько снижает механические свойства композита, но не оказывает влияние на гидропроницаемость.

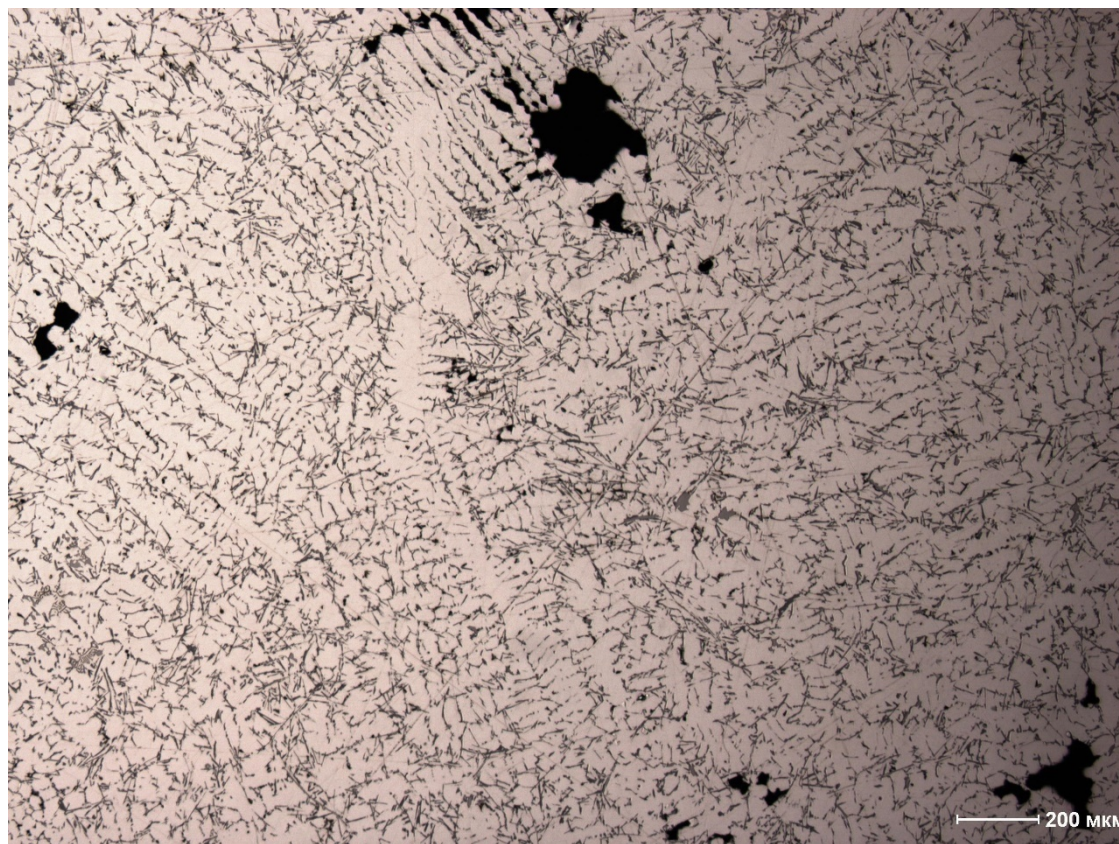


Рисунок 3.27 – Композит, продувка до полного выгорания водорода

Водород в композите после окончания горения на зеркале расплава может находиться только в связанном состоянии, адсорбированный на поверхности оксида алюминия. Зависимость содержания водорода в композите можно представить графически (рисунок 3.28), линейный тренд описывается уравнением 3.25:

$$\% (\text{H}_2 \text{ ppm}) = f (\text{Al}_2\text{O}_3) = 4,7069 * (\% \text{Al}_2\text{O}_3) + 1,7034 \quad (3.25)$$

Остаточный член характеризует перенасыщение водородом расплава в условиях отсутствия твердых частиц, а значит и условий для гетерогенной нуклеации пор. В работах [227] продемонстрировано перенасыщение сплава системы Al–Cu водородом до 0,43 мл/100 г, что соответствует 0,48 ppm, что уже значительно больше известного равновесного уровня, связанного с гетерогенной нуклеацией. Однако, уровень возможного перенасыщения расплава в условиях отсутствия гетерогенной нуклеации не является основной темой представленного исследования, и для уточнения этого параметра требуется провести значительно большее количество экспериментов.

В исследованной литературе часто приводится взаимосвязь содержания водорода и оксида алюминия [228], аналогично выполненной на рисунке 3.28. Однако такой подход допустим только для определенных геометрических размеров частиц оксида, поскольку адсорбция водорода происходит только на его поверхности, только она является активной. В то же время, как известно, толщина оксидных пленок на алюминии может варьироваться от нескольких нанометров до нескольких микрометров в зависимости от условий их формирования [229]. Влияние формы и размера оксидных плен на содержание водорода в расплаве и формирование газовой пористости исследовано в работе [230].

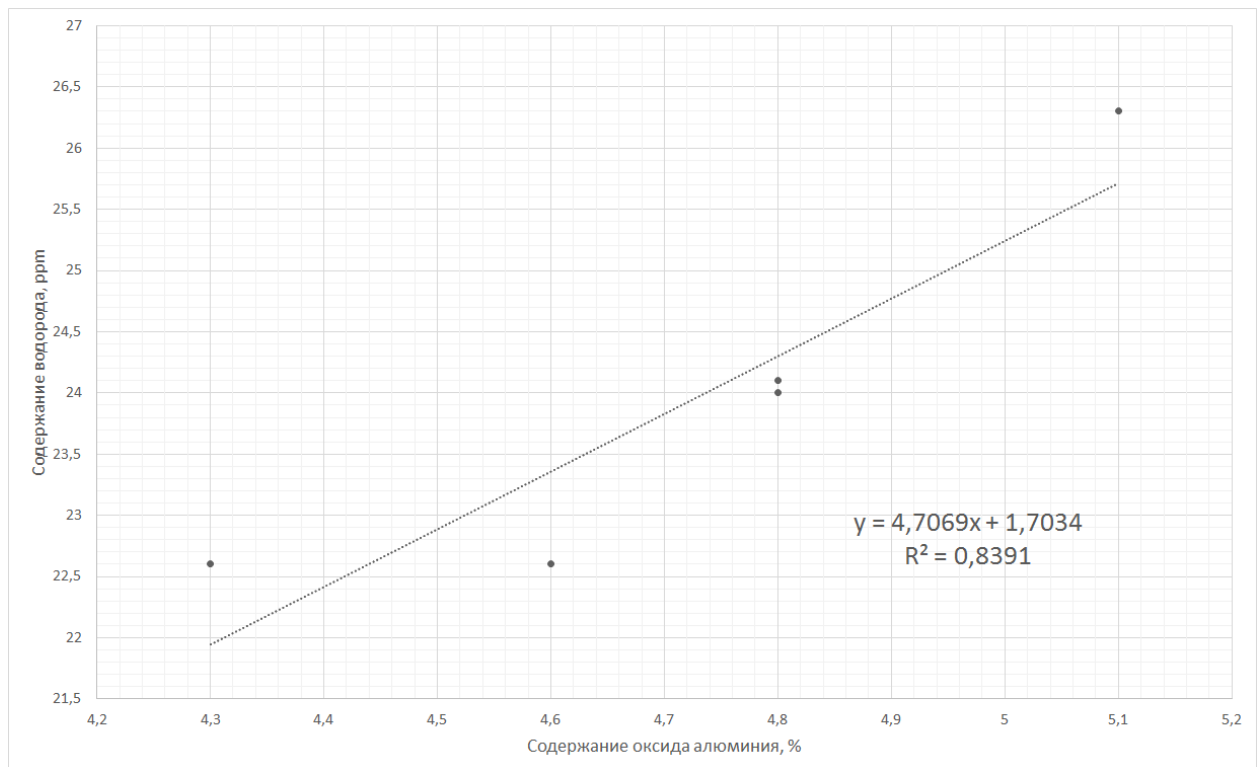


Рисунок 3.28 – Зависимость содержания водорода в композите от доли оксида алюминия

Как видно из результатов работы [231], частицы оксида алюминия в исследуемом композите имеют форму, близкую к изотропной. В то же время, поскольку они представляют собой продукт разрушения оксидной пленки, их форма должна быть близка к кубической, о чем свидетельствует аномально высокая вязкость расплава композита, исследованная в работе [232]. Толщина динамически сформированной оксидной пленки по данным [130] составляют до 100 нм, аналогичный результат показан в работе [231]. Таким образом, в рамках разрабатываемой математической модели примем частицы оксида алюминия кубической формы с гранью 100 нм, объемом 1000000 нм^3 . Поверхность активного к водороду оксида алюминия рассчитываем исходя из параметра ромбической решетки альфа-алюминия 0,512 нм. Активный объем представляет из себя полый куб с наружной гранью 100 нм и толщиной 0,512 нм. Объем этой фигуры составит $15\,281 \text{ нм}^3$, а соотношение активного и общего объема оксида алюминия 1,528 %. На основании данных таблицы 3.19 произведем расчет

абсорбции водорода на молекулах оксида алюминия (таблицы 3.12). Молярная масса оксида алюминия 102 г/моль, водорода 1 г/моль.

Таблица 3.12 – Расчет соотношения водорода к активному оксиду алюминия в композите

Эксперимент	1	2	3	4	5
Масса оксида алюминия на 100 г, г	5,1 ± 0,1	4,3± 0,1	4,8± 0,1	4,6± 0,1	4,8± 0,1
Масса активного оксида алюминия	0,077	0,065	0,072	0,069	0,072
Количество моль активного оксида алюминия	0,00075	0,00063	0,00071	0,00066	0,00071
Масса водорода на 100 г	0,00263	0,00226	0,0024	0,00226	0,00241
Количество моль водорода	0,00263	0,00226	0,0024	0,00226	0,00241
Отношение водорода к активному оксиду алюминия	3,48	3,54	3,38	3,46	3,39

Таким образом, адсорбция водорода поверхностью оксида алюминия соответствует соотношению $Al_2O_3 * 3,46H$, что предполагает, даже с учетом модельного представления (неполного разрушения оксидных плен до кубических частиц) не более чем моноатомный слой водорода на поверхности оксида алюминия, то есть фактически имеет место химическая адсорбция, показанная в работе [233]. О снижении порообразования в присутствии мелких продуктов разрушения оксидной пленки говорят и результаты работы [234].

Шлиф образца с неполной продувкой (рисунок 3.29) имеет ярко выраженную водородную пористость. Размер пор достигает 600 мкм. Расчет по формуле (3.25) также показывает близкое, но недостаточное содержание оксида для абсорбции водорода из расплава (11,79 по расчету против 12,60 по факту), тем более, что при неполной продувке значительная часть оксидных плен остается не разрушенной, и предложенная модель, соответственно, неадекватной. Эффект водородной пористости в алюминиевых сплавах, загрязненных значительным количеством тонкодисперсных окислов, описан в [235], но поверхность окислов в литейных сплавах крайне незначительна относительно композиционных материалов. Окись алюминия в расплаве, как и любая суспензия, затрудняет процесс газовыделения из отливки.

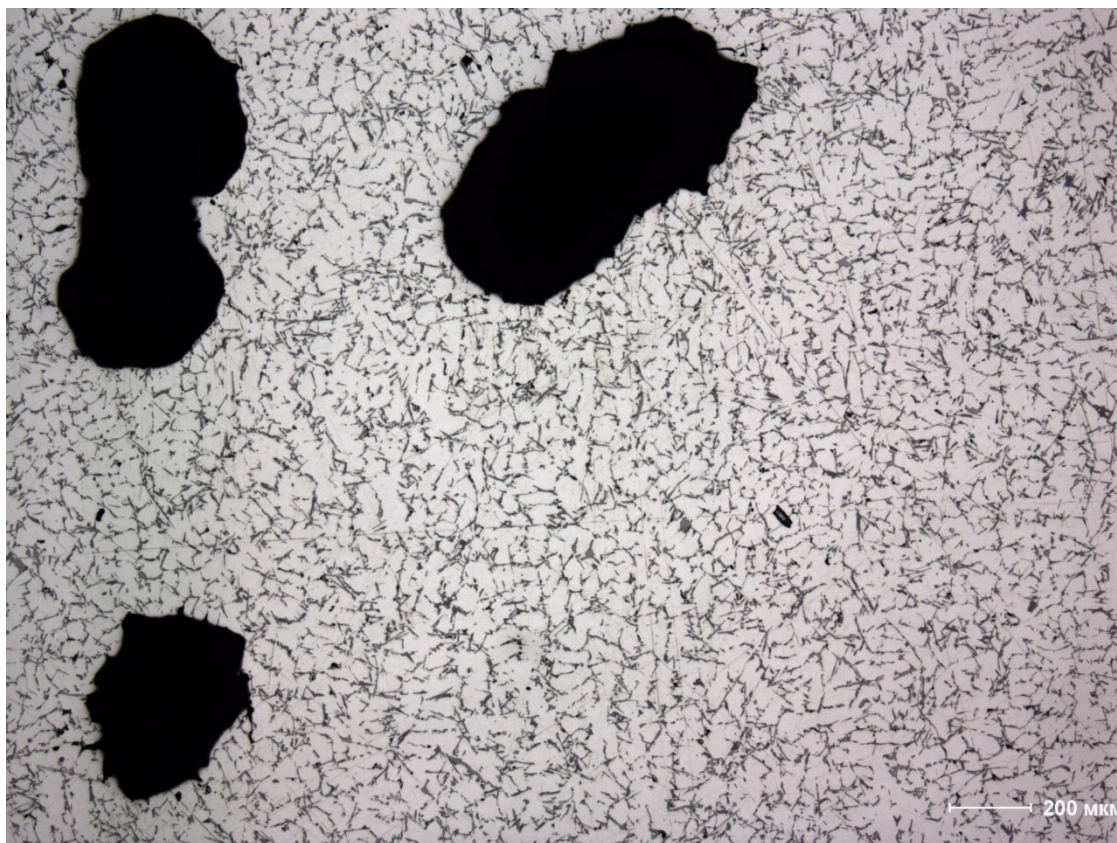


Рисунок 3.29 – Композит, неполное выгорание водорода

Шлиф образца без продувки (рисунок 3.30) демонстрирует водородную пористость меньших размеров, чем с неполной продувкой. Это связано с тем, что при заливке расплава в форму начинается горение водорода на границе раздела металл–форма, и твердая корочка на поверхности отливки долго не образуется,

обеспечивая дегазацию расплава. Тем не менее, газовая пористость в наводороженном расплаве присутствует, поры имеют высокую дисперсию по размерам, встречаются поры как размером 300 мкм, так и мелкие поры 50 мкм. Малый размер водородных пор говорит о низком градиенте температур при кристаллизации отливки.

Технология получения композиционного материала методом продувки предварительно гидрогенизированного сплава $AlSi7Fe1$ кислородом позволяет получать гидроплотные отливки, что обеспечивается выгоранием водорода в процессе продувки на зеркале расплава и абсорбцией остаточного водорода на поверхности оксидных частиц. При неполном выжигании водорода из расплава в отливках формируется водородная пористость. Предложенный метод предотвращения газовой пористости в литых композитах альтернативен традиционному – предлагается не очистка расплава от оксидных включений, а наоборот, значительное увеличение их удельной поверхности, позволяющее снизить содержание водорода на поверхности включений до моноатомного уровня.

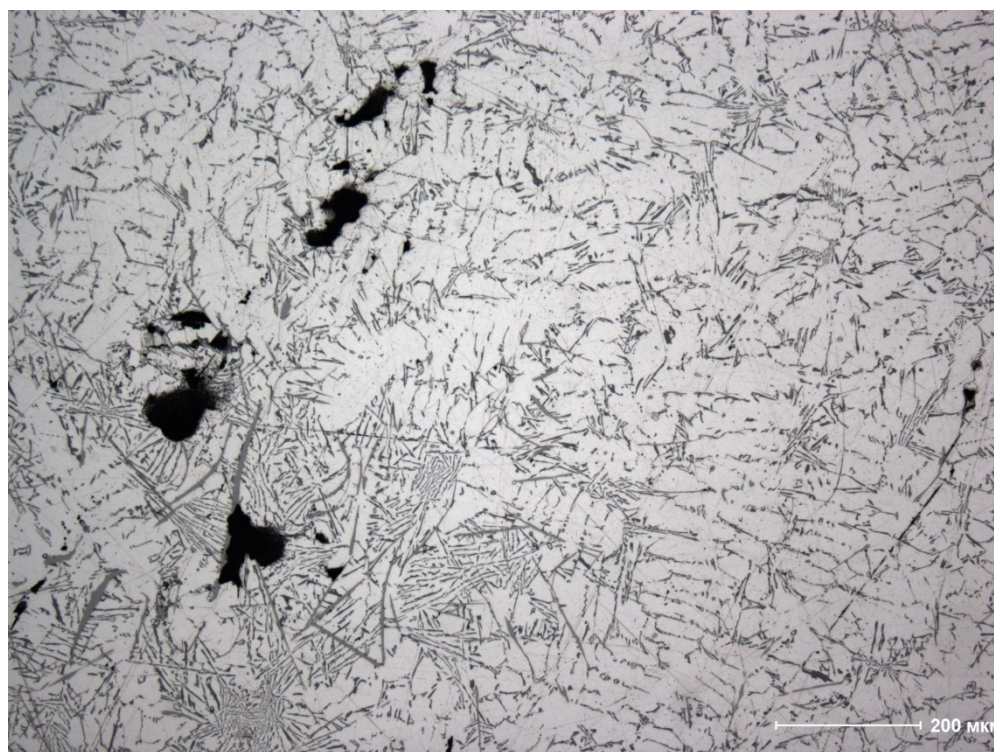


Рисунок 3.30 – Сплав без продувки

3.3 Коррозионная стойкость алюмоматричного композита

Как показано в главе 2, оптимальным выбором из рассмотренных сплавов является AlSi7(9)Fe1 (AK7 – AK9) с повышенным содержанием железа, используемых для литья под давлением. Но именно железо является наиболее коррозионно-проблемной примесью в литейных алюминиевых сплавах системы Al–Si–Mg[236], причём точно по тем же причинам, по которым сплав имеет низкопрочную оксидную плёнку, технологически необходимую для максимальной дисперсности распределения оксида в структуре композита. Для анализа возможности применения композиционного материала необходимо оценить его коррозионную стойкость[191].

В работе [237] рассмотрены особенности коррозии алюмоматричных композитов, среди которых формирование гальванической пары между упрочняющей фазой и матрицей, а также выборочная коррозия на границе упрочняющая фаза – матрица, коррозия дефектов матрицы в композите. Для композита *in situ* системы Al – Al₂O₃ вследствие инертности упрочняющей фазы, и её формирования непосредственно из расплава, опасна только коррозия на дефектах матрицы. Чистый алюминий не подвержен коррозии, поскольку моментально покрывается оксидной плёнкой, предотвращающей трансфер газов. Коррозия алюминиевых сплавов [238] обусловлена наличием легирующих, примесных элементов, образующих дефектные участки оксидного слоя. В присутствии агрессивной среды, обычно хлоридов, на участках оксидного слоя возникают гальванические пары, при этом алюминий в анодной области растворяется с образованием ионов (формула 3.26):



свободные электроны вступают в реакцию (формула 3.27):



В результате в коррозионной среде происходит образование гидроокиси алюминия с последовательным формированием раковин.

В последнее время для защиты алюминиевых сплавов от коррозии активно применяется технология микродугового оксидирования [239], при которой коррозионная стойкость повышается за счёт формирования на поверхности отливки слоя продуктов окисления сплава отливки, чем обеспечивается снижение массообмена между окружающей средой и металлом. В то же время, поскольку α -фаза и так устойчива к коррозии, достаточно покрытия оксидом других фаз сплава.

Решение этой задачи и обеспечивается технологией продувки кислородом предварительно наводороженного расплава системы Al–Si–Mg с высоким содержанием железа [240], предназначенного для литья под давлением. Поскольку железосодержащие интерметаллиды имеют температуру плавления выше ликвидус сплава, то оксидные частицы преимущественно осаждаются на них (рисунок 3.24).

Для проверки этой гипотезы было проведено исследование образцов, отлитых по технологии [231] с продувкой кислородом из сплава с высоким содержанием железа (более 1 %) и без продувки кислородом из сплава с низким содержанием железа (до 0,3 %), который был дополнительно модифицирован лигатурой Al5Ti в количестве 2 % от массы расплава в колокольчике. Модифицирование сплава титаном согласно данным [241] проводится в целях измельчения структуры, и также положительно сказывается на коррозионной стойкости. В качестве альтернативного композиционному материалу сплава не был выбран исходный сплав, потому что сравнение с ним, согласно проведенному обзору источников, даст лучшее значение коррозионной стойкости. Для сравнения, следовательно, надо использовать просто более чистый по примесям, особенно по железу, коммерческий сплав. Химический состав сплавов, среднеарифметическое из 3 проб, на спектроанализаторе Spectromaxx приведен в таблице 3.13.

Таблица 3.13– Химический анализ образцов

Элемент	Al	Si	Mn	Fe	Mg	Cu	Zn	Ti
Композит, %	Основа	6,788	0,376	1,078	0,544	0,733	0,456	0,154
Сплав сравнения, %	Основа	7,150	0,102	0,125	0,424	0,219	0,321	0,184

Отливки были залиты в песчаные формы, из них механической обработкой вырезаны образцы диаметром 15 и длиной 50 мм, по 2 образца из каждого сплава. Испытания 7 % соляного тумана проводились в камере КСТ–1 на подвесках согласно стандарту ASTM–B117 [242] при температуре 22 °С в течение 300 часов. Коррозионная стойкость была определена изменению массы образцов, измеренной на аналитических весах.

Исследованные образцы и их микроструктура представлены на рисунке. Результаты измерения массы образцов представлены в таблице 3.14 [191].

Таблица 3.14 – Изменение массы образцов при испытании

	Масса исходная, г	Масса после испытания, г	Убыль массы, %
Композиционный материал на основе AlSi7Fe1			
Образец 1	23,58	21,94	6,95
Образец 2	23,71	22,10	6,80
Сплав AlSi7			
Образец 1	24,23	22,59	6,76
Образец 2	24,31	22,48	7,52

Как видно на рисунке 3.31 [191], образцы имеют характерную для своего состава и условий формирования микроструктуру. В свободном по железу сплаве наблюдается мелкозернистая эвтектика. В композиционном материале присутствует значительное количество кремния и интерметаллидов Al_5SiFe , имеющих характерную пластинчатую форму. Однако, как видно из формы контактной зоны, они не оказывают никакого влияния на коррозию, вследствие покрытия оксидной фазой. Это подтверждают и данные таблицы – коррозионная стойкость композиционного материала с высокой долей железа и чистого по железу сплава очень близки.

Полученные результаты показывают существенное отличие коррозионного поведения композитов *ex situ* [243, 244] от *in situ* вследствие различий в размерах и расположении в матрице упрочняющей фазы [245]. В композитах *ex situ*

интерметаллидная фаза матричного сплава провоцирует питтинговую коррозию, хотя скорость коррозии снижается в результате пропорционального сокращения коррозионно – активной поверхности за счёт упрочняющих частиц, а в композитах *in situ* поверхность интерметаллидов будет хорошо изолирована от коррозионной среды.

Таким образом, исследованный композиционный материал может быть рекомендован как коррозионнотойкая альтернатива сплавам с повышенным содержанием железа, используемым для литья под давлением.

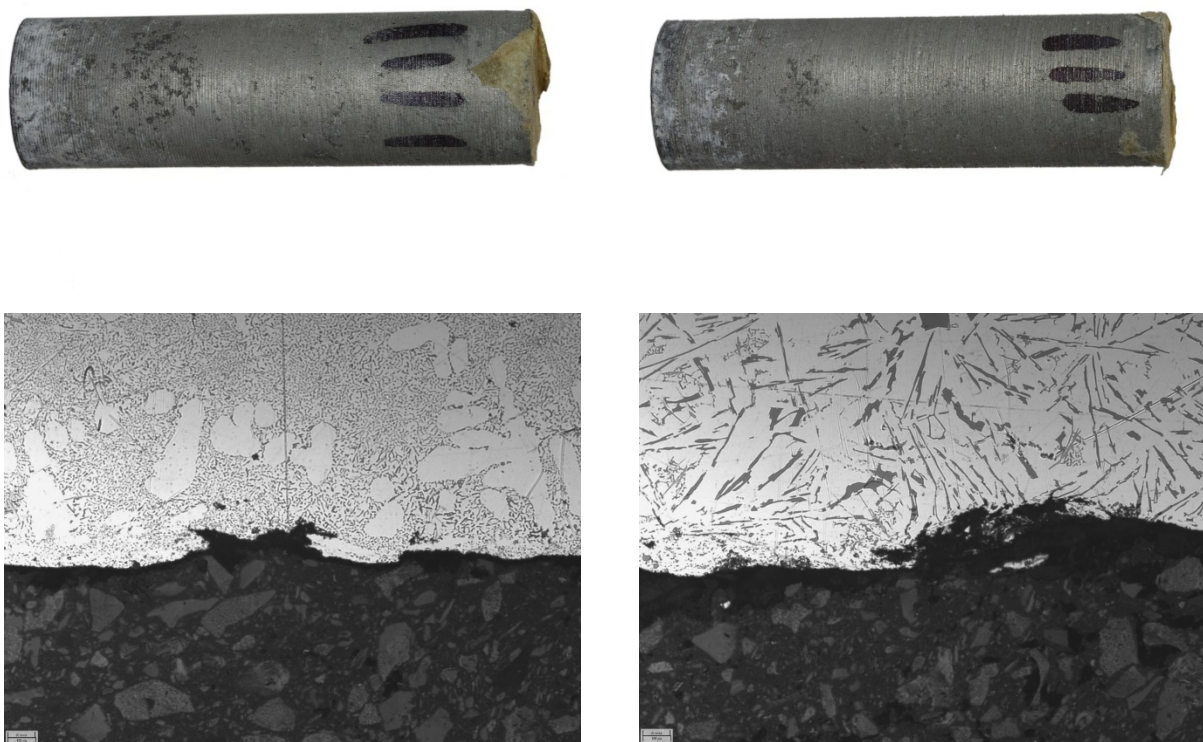


Рисунок 3.31 – Внешний вид и микроструктура сплава AlSi7 (левый столбец) и АМК *in situ* основе AlSi7Fe1 (правый столбец)

3.4. Выводы главы 3

1. Исследована структура алюмоматричного композита. Средствами электронной микроскопии доказано наличие в структуре частиц оксида алюминия размером около 200 нм. Выявлено измельчение фазовых составляющих композита, связанное с механическим препятствием росту фаз частицами оксида алюминия. Доля частиц оксида алюминия, определенная химически растворением металла, составляет около 5%.
2. Исследованы механические свойства композита. Выявлено увеличение предела прочности на 50 % от исходного сплава, а также хрупкий характер разрушения, без пластического течения. Механическое поведение композита полностью соответствует наблюдаемой структуре.
3. Предложена модель процесса формирования оксидных пузырей при продувке. Расчётная доля оксида алюминия пузырей близка полученным экспериментально значениям оксида алюминия в композите.
4. Доказано по материальному балансу плавки, что причиной разрушения оксидных пузырей является образование летучих субоксидов алюминия при температуре 950 – 1 400 °С. Разрушение оксидных пузырей при продувке при температуре 1 000 °С в объёме расплава подтверждено экспериментально.
5. Показано, что для предотвращения пористости необходимо обеспечить разрушение оксидных пузырей не в объёме, а на зеркале расплава, что достигается предварительным насыщением расплава водородом, его флотацией на поверхности оксида на зеркало расплава, и горением в атмосфере печи, локально повышающим температуру.
6. Предложен теплофизический баланс, позволяющий объяснить саморегулируемый характер процесса, при котором тепловой эффект реакций окисления балансируется теплоотдачей от зеркала расплава при температуре около 1 000 °С. (Экспериментально – 980 °С).
7. Технология получения композиционного материала методом продувки предварительно гидрогенизированного сплава $AlSi7Fe1$ кислородом позволяет

получать гидроплотные отливки, что обеспечивается выгоранием водорода в процессе продувки на зеркале расплава и абсорбцией остаточного водорода на поверхности оксидных частиц. Предложенный метод предотвращения газовой пористости в литых композитах альтернативен традиционному – предлагается не очистка расплава от оксидных включений, а наоборот, значительное увеличение их удельной поверхности, позволяющее снизить содержание водорода на поверхности включений до моноатомного уровня

8. Исследованный композиционный материал может быть рекомендован как коррозионно–стойкая замена демонстрирующая рост прочностных характеристик по отношению к сплавам с повышенным содержанием железа, используемым для литья под давлением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Литейные алюминиевые сплавы с интерметаллидным упрочнением достигли предела прочности 540 МПа, и при этом требуется весьма точная дозировка компонентов, либо компоненты сплава чрезвычайно дорогостоящи (Sc, Be), что ограничивает их применение. Технология алюмоматричных литых композитов может в перспективе обеспечить промышленность дешевым, легким и прочным конструкционным материалом. Единственной коммерческой технологией в настоящее время является замешивание керамических частиц Duralcan, но размеры упрочняющей фазы в нем велики и составляют 10–40 мкм, что обусловлено проблемами преодоления сил поверхностного натяжения при вводе частиц в расплав.

2. Методом получения алюмоматричных композитов с меньшими размерами упрочняющего наполнителя является технология химического взаимодействия газообразного прекурсора с расплавом (*in situ*). Наиболее термодинамически эффективным вариантом метода *in situ* является насыщение расплава оксидными включениями при взаимодействии с кислородом. Для этого предложено взять за основу метод получения алюмоматричного композиционного материала продувкой алюминиевого расплава кислородом через фурму с предварительной гидрогенизацией. В процессе продувки в расплаве формируются кислородные пузыри, покрытые непроницаемой для водорода оксидной плёнкой. При всплытии происходит адсорбция водорода на внешней поверхности плёнки. При всплытии пузыря водород сгорает, обеспечивая локальное повышение температуры с разрушением оксидной плёнки не в объёме, а на зеркале расплава, предотвращая образование двойных плён и пористости. Частицы оксидной плёнки армируют расплав.

3. Для обеспечения максимальной дисперсности оксидных включений в композиционном материале в качестве исходного сплава для алюмоматричного композита предложено использовать сплавы АК7–АК9 с повышенным содержанием железа, применяемые для литья под давлением. Соединения железа, согласно фактору

сплошности Пиллинга–Бэдвордса, в оксидной плёнке выступают в качестве разупрочняющих дефектов. Проверка возможности использования более высокопрочных алюминиевых сплавов не дала положительного результата. В качестве источника водорода предложено использовать гидрид титана, традиционно используемый для насыщения алюминиевого расплава водородом при получении алюминиевых металлопен.

4. Экспериментально доказано разрушение оксидных пузырей при температуре 1 000 °С, что свидетельствует о критическом разупрочнении оксидной плёнки. Причиной разупрочнения является образование летучих субоксидов алюминия, что доказано по материальному балансу плавки. Даже без учёта прироста массы за счёт окисления сплава, наблюдается угар около 1,5 %.

5. Исследована структура полученного алюмоматричного композита средствами электронной микроскопии. Доказано наличие в структуре частиц оксида алюминия около 5 % по массе, размером около 200 нм. соответствующих по толщине и массе оксидной плёнке, образующейся за время всплытия пузыря согласно разработанной физико–математической модели.

6. Выявлено измельчение фазовых составляющих композита, связанное с механическим препятствием росту фаз частицами оксида алюминия. Исследование механических свойств композита показало увеличение предела текучести вдвое от исходного сплава, увеличение предела прочности на 25 %, а также хрупкий характер разрушения, без пластического течения, что соответствует наблюдаемой структуре.

7. Технология получения композиционного материала методом продувки предварительно гидрогенизированного сплава $AlSi7Fe1$ кислородом позволяет получать гидроплотные отливки, что обеспечивается выгоранием водорода в процессе продувки на зеркале расплава и адсорбцией остаточного водорода на поверхности оксидных частиц. Предложенный метод предотвращения газовой пористости в литых композитах альтернативен традиционному – предлагается не очистка расплава от оксидных включений, а наоборот, значительное увеличение их удельной поверхности, позволяющее снизить содержание водорода на поверхности включений до моноатомного уровня

8. Исследование коррозионной стойкости композиционного материала показало близкий уровень к сплаву с низким содержанием железа, поэтому он может быть рекомендован как коррозионно–стойкая альтернатива сплавам с повышенным содержанием железа, используемым для литья под давлением.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Представленная диссертационная работа является первым шагом в исследовании нового технологического процесса получения алюмоматричного композита *in situ* методом продувки кислородом предварительно гидрогенизированного алюминиевого сплава и даёт ответ только на вопрос о механизме его формирования. Дальнейшие исследования будут направлены на:

- повышение его механических свойств;
- исследование эксплуатационных свойств;
- гидродинамику и теплофизику формирования;
- синтез специального сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Динамика среднедушевого потребления первичного алюминия [Электронный ресурс]. – М. : Ассоциация «Объединение производителей, поставщиков и потребителей алюминия», 2019. – Режим доступа: http://www.aluminas.ru/aluminum/in_the_world/.
2. Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению "Хим. технология неорг. веществ и материалов" и по специальности "Машины и аппараты хим. пр-в" направления "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в хим. технологии, нефтехимии и биотехнологии" / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов ; под ред. И. В. Семёновой. – М. : Физматлит, 2002. – 336 с.
3. London Metal Exchange [Электронный ресурс] / R. Thornhill. – London, 2019. – Режим доступа: <https://www.lme.com>.
4. Троицкий И. А. Металлургия алюминия : Учеб. пособие для техникумов цв. металлургии / И. А. Троицкий, В. А. Железнов. – 2-е изд., доп., перераб. – М. : Металлургия, 1984. – 398 с.
5. Глушко, В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочник. В 4 т. Ч. 3. Элементы В, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba / [В. П. Глушко и др.] ; под общ. ред. В. П. Глушко. – М. : Наука, 1981. – 472 с.
6. Короновский, Н. В. Основы геологии: Учеб. пособие для географ. спец. вузов / Н. В. Короновский, А. Ф. Якушова. – М. : Высш. шк., 1991. – 416 с.
7. Реми, Г. Курс неорганической химии : пер. с нем. В 2 т. / Г. Реми. – М. : Мир, 1966. – 836 с.
8. Wetzels, S. Metal casting design & purchasing magazine / S. Wetzels. – Schaumburg, 2019. – Режим доступа: <https://www.metalcastingdesign.com>.

9. Frenkel, J. On the theory of plastic deformation and twinning. I / J. Frenkel, T. Kontorova // *Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz.* – 1939. – т. 1. – с. 137–149.
10. Frenkel, J. On the theory of plastic deformation and twinning. II / J. Frenkel, T. Kontorova // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1938. – т. 8. – с. 1340–1348.
11. Гуляев, А. П. *Металловедение : учеб. для вузов, / А. П. Гуляев. – 6-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1986. – 541 с.*
12. Одинг, И. А. Структурные признаки усталости металлов как средство установления причин аварий машин / И. А. Одинг. – Издательство Академии Наук СССР, 1949. – 80 с.
13. Baker, T. N. Yield, flow and fracture of polycrystals / T. N. Baker. – Michigan : Applied Science Publishers, 1983. – 361 с.
14. Hall, E. O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results / E. O. Hall // *Proceedings of the Physical Society. Section B.* – 1951. – т. 64. – № 9. – с. 747–752.
15. Ciftci, I. CBN cutting tool wear during machining of particulate reinforced MMCs / I. Ciftci, M. Turker, U. Seker // *Wear.* – 2004. – т. 257. – № 9–10. – с. 1041–1046.
16. Белов, Н. А. Фазовый состав и структура силуминов / Н. А. Белов, С. В. Савченко, А. В. Хван. – М. : МИСИС, 2008. – 283 с.
17. Луц, А. Р. *Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего: Учебное пособие / А. Р. Луц, И. А. Галочкина. – Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 82 с.*
18. Фридляндер, И. Н. *Алюминий и его сплавы / И. Н. Фридляндер. – М. : Знание, 1965. – 62 с.*
19. ГОСТ 1583–93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. М. :Стандартинформ, 1993. – 24 с.
20. Houska, C. Beryllium in aluminium and magnesium alloys / C. Houska // *Metals and Materials.* – 1988. – т. 4. – № 2. – с. 100–104.

21. Черкасов, В.В. Литейные алюминиевые и магниевые сплавы для авиастроения / В. В. Черкасов, И. А. Заварзин // Литейное производство. – 1993. – № 6. – с. 1–9.
22. Дуюнова, В.А. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов / В. А. Дуюнова, Е. Ф. Волкова, З. П. Уридия, А. В. Трапезников // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 5. – с. 225–241.
23. Лебеднев, В.М. Высокоэффективные литейные алюминиевые сплавы / В. М. Лебеднев, А. В. Мельников, Н. С. Постников, В. В. Черкасов // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков: научн–техн сб. ВИАМ. – 1994. – с. 101–105.
24. Огородов, Д. В. Развитие литейных алюминиевых сплавов в ВИАМ (к 120–летию со дня рождения И. Ф. Колобнева) / Д. В. Огородов, А. В. Трапезников, Д. А. Попов, С. И. Пентюхин // Труды ВИАМ. – 2017. – №4. с. 107–114.
25. Ломов, С. Б. Новые поколения конструкционных металлических композиционных материалов на основе алюминиевого сплава, армированного непрерывными и дискретными волокнами Al₂O₃ (обзор) / С. Б. Ломов // Труды ВИАМ. – 2016. – № 12. – с. 21–28.
26. Тялина, Л. Н. Новые композиционные материалы : учебное пособие / Л. Н. Тялина, А. М. Минаев, В. А. Пручкин. – Тамбов : Изд–во ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. – 80 с.
27. Карпинос, Д. М. Композиционные материалы : справочник / под. ред. Д. М. Карпиноса. – Киев : Наукова думка, 1985. – 474 с.
28. Froyen, L. Aluminium matrix composites materials / L. Froyen, B. Verlinden // Talat Lecture. – 1994. – т. 1402. – с. 1–28.
29. Костиков, В. И. Физико–химические основы технологии композиционных материалов: директивная технология композиционных материалов : учебное пособие для вузов / В. И. Костиков. – М. : Издат. дом МИСиС, 2011. – 162 с.
30. Lubin, G. Handbook of Composites / G. Lubin. – NY : Springer US, 1982. – 786 с.

31. Hatch, J. E. Aluminum: properties and physical metallurgy / J. E. Hatch :подред. J. E. Hatch – ASM International and Aluminum Association Inc. – 1984. – 449 с.
32. Asthana, R. Solidification processing of reinforced metals: introduction / R. Asthana // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications, 1998. – т. 151. – с. 1–5.
33. Chawla, N. Effect of SiC volume fraction and particle size on the fatigue resistance of a 2080 Al/SiC p composite / N. Chawla, J. W. Jones, C. Andres, J. E. Allison // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1998. – т. 29. – № 11. – с. 2843–2854.
34. Narula, C. K. Materials chemistry issues related to advanced materials applications in the automotive industry / C. K. Narula, J. E. Allison, D. R. Bauer, H. S. Gandhi // Chemistry of materials. – 1996. – т. 8. – № 5. – с. 984–1003.
35. Смагоринский, М. Е. Спеченные материалы из алюминиевых порошков / В. Г. Гопиенко, М. Е. Смагоринский, А. А. Григорьев, А. Д. Беллавин; под ред. М. Е. Смагоринского. – М. : Металлургия, 1993. – 317 с.
36. Стерин, И. С. Машиностроительные материалы. Основы металловедения и термической обработки : учеб. пособие / И. С. Стерин. – СПб. : Политехника, 2003. – 344 с.
37. Займовский, А. С. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов / А. С. Займовский, В. В. Калашников, И. С. Головнин. – М. : Госатомиздат, 1962. – 370 с.
38. Нильсен, Х. Алюминиевые сплавы (свойства, обработка, применение) : пер. с нем. / Отв. ред. Х. Нильсен, В. Хуфнагель, Г. Ганулис ; Пер. и под ред. М. Е. Дрица, Л. Х. Райтбарга. – М. :Металлургия, 1979. – 679 с.
39. Greetham, G. Composite Camshafts / G. Greetham, T. Chatterley // Powder Metallurgy. – т. 34. – № 2. – с. 119–125.
40. Кем, А. Ю. Технологические особенности порошковой металлургии алюминия / А. Ю. Кем. – М. : ЦНИИ Электроника, 1990. – 52 с.
41. Фефелов, А. С. Микроструктура и механические свойства изделий, изготовленных методом селективного лазерного плавления порошков АКД12 /

- А. С. Фефелов, А. Г. Меркушев, О. А. Чикова, А. Б. Финкельштейн // *Металлург.* – 2018. – № 5. – с. 61–66.
42. Babkin, V. G. Aluminum–matrix electrotechnical composite alloys hardened by endogenous nano–and microphases / V. G. Babkin, N. A. Terent'ev, A. I. Cherepanov // *Russian Metallurgy (Metally).* – 2014. – т. 2014. – № 9. – с. 756–761.
43. Амосов, А. П. Научно–технические основы применения процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами / А. П. Амосов, В. И. Никитин, К. В. Никитин, С. А. Рязанов, А. А. Ермошкин // *Научные технологии в машиностроении.* – 2013. – № 8. – с. 3–9.
44. Калмыков, А. В. Композиты–алюминиевая матрица–тяжёлые дисперсные частицы / А. В. Калмыков, Г. А. Косников, Э. Н. Беспалов, С. Ю. Петрович // *Композиты и наноструктуры.* – 2017. – т. 9. – № 3–4. – с. 35–36.
45. Курбаткина, Е. И. Количественный анализ фазовой диаграммы Al–Si–C применительно к алюмоматричным композиционным материалам / Е. И. Курбаткина, Н. А. Белов, А. А. Аксенов // *Литейщик России.* – 2012. – № 11. – с. 23–27.
46. Петрунин, А. В. О влиянии модифицирования наноразмерными тугоплавкими частицами на структуру и свойства алюмоматричных композитов / А. В. Петрунин, А. В. Панфилов, А. А. Панфилов // *Литейное производство.* – 2009. – № 10. – с. 17–20.
47. Liu, L. Friction and wear properties of short carbon fiber reinforced aluminum matrix composites / L. Liu, W. Li, Y. Tang, B. Shen, W. Hu // *Wear.* – 2009. – т. 266. – № 7–8. – с. 733–738.
48. Baron, R. P. The processing and characterization of sintered metal–reinforced aluminium matrix composites / R. P. Baron, J. A. Wert, D. A. Gerard, F. E. Wawner // *Journal of materials science.* – 1997. – т. 32. – № 24. – с. 6435–6445.

49. Yu, P. Interfacial reaction during the fabrication of Ni₆₀Nb₄₀ metallic glass particles–reinforced Al based MMCs / P. Yu, L. C. Zhang, W. Y. Zhang, J. Das, K. B. Kim, J. Eckert // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – т. 444. – № 1–2. – с. 206–213.
50. Ramasubramanian, S. Design, Manufacture and Analysis of Al / SiC MMCs for Connecting Rod / S. Ramasubramanian, M. Chandrasekaran, R. Sridhar, K. Karunakaran // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – т. 183. – № 1. – с. 1–7.
51. Лахтин, Ю. М. *Материаловедение : учеб. для техн. вузов* / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – 5–е изд., стер. – М. : Альянс, 2009. – 528 с.
52. Chen, P. Advances in very lightweight composite mirror technology / P. C. Chen, C. W. Bowers, D. A. Content, J. Marzouk, R. C. Romeo // *Optical Engineering*. – 2000. – т. 39. – № 9. – с. 2320–2330.
53. Abdo, H. S. Electrospun Nanofibers Reinforced Aluminum Matrix Composites, A Trial to Improve the Mechanical Properties / H. S. Abdo , K. A. Khalil, M. M. El-Rayes, W. W. Marzouk, A. M. Hashem, G. T. Abdel // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – т. 7. – №2. – с. 1–13.
54. Zhang, Y. Selective growth of α -Al₂O₃ nanowires and nanobelts / Y. Zhang, R. Li, X. Zhou, M. Cai, X. Sun // *Journal of Nanomaterials*. – 2008. – т. 2008. – №20. – с. 1–8.
55. Lee, H. S. Fabrication process and thermal properties of SiCp / Al metal matrix composites for electronic packaging applications / H. S. Lee, K. Y. Jeon, H. Y. Kim, S. H. Hong // *Journal of Materials Science*. – 2000. – т. 35. – № 24. – с. 6231–6236.
56. Lü, L. In situ TiB₂ reinforced Al alloy composites / L. Lü, M. O. Lai, Y. Su, H. L. Teo, C. F. Feng // *Scripta Materialia*. – 2001. – т. 45. – № 9. – с. 1017–1023.
57. Zhang, S. Comparison of friction and wear performances of brake materials containing different amounts of ZrSiO₄ dry sliding against SiCp reinforced Al matrix composites / S. Zhang, F. Wang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – т. 443. – № 1–2. с. 242–247.

58. Thandalam, S. K. Synthesis, microstructural and mechanical properties of ex situ zircon particles ($ZrSiO_4$) reinforced Metal Matrix Composites (MMCs): a review / S. K. Thandalam, S. Ramanathan, S. Sundarrajan // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2015. – т. 4. – № 3. – с. 333–347.
59. Mazahery, A. Mechanical properties of squeeze-cast A356 composites reinforced with B4C particulates / A. Mazahery, M. O. Shabani // *Journal of materials engineering and performance*. – 2012. – т. 21. – № 2. – с. 247–252.
60. Гуревич, Д. А. Проектные исследования химических производств / Д. А. Гуревич. – М. : ХИМИЯ, 1976. – 208 с.
61. Hashim, J. The enhancement of wettability of SiC particles in cast aluminium matrix composites / J. Hashim, L. Looney, M. S. J. Hashmi // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2001. – т. 119. – № 1. – с. 329–335.
62. Kaftelen, H. Comparative processing-structure-property studies of Al-Cu matrix composites reinforced with TiC particulates / H. Kaftelen, N. Ünlü, G. Göller, M. L. Öveçoğlu, H. Henein // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2011. – т. 42. – № 7. – с. 812–824.
63. Ağaoğullari, D. Characterization of mechanically alloyed and sintered ZrC particulate reinforced Al matrix composites / D. Ağaoğullari, H. Gökçe, A. Genç, I. Duman, M. L. Öveçoğlu // *METAL 2010 19 th International Conference on Metallurgy and Materials, Symposium E: Non-Ferrous Metals and Alloys, Roznov pod Radhostem, Czech Republic, EU*. – 2010. – т. 18. – с. 1–7.
64. Luo, A. Processing, microstructure, and mechanical behavior of cast magnesium metal matrix composites / A. Luo // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1995. – т. 26. – № 9. – с. 2445–2455.
65. Saravanan, R. A. Fabrication and characterisation of pure magnesium – 30 vol.% SiCp particle composite / R. A. Saravanan, M. K. Surappa // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – т. 276. – № 1–2. – с. 108–116.
66. Попова, Э. А. Изучение процессов смачивания карбида кремния алюминиевыми расплавами / Э. А. Попова, Л. Е. Бодрова, В. П. Ченцов, Э. А. Пастухов // *Расплавы*. – 2008. – т. 3. – с. 10–12.

67. Patnaik, P. Handbook of inorganic chemicals / P. Patnaik. – New York : McGraw–Hill, 2003. – 1125 c.
68. Bao, S. Wettability of aluminum on alumina / S. Bao, K. Tang, A. Kvithyld, M. Tangstad, T. A. Engh // Metallurgical and materials transactions B. – 2011. – т. 42. – № 6. – с. 1358–1366.
69. Ksiazek, M. Wetting and bonding strength in Al / Al₂O₃ system / M. Ksiazek, N. Sobczak, B. Mikulowski, W. Radziwill, I. Surowiak // Materials Science and Engineering: A. – 2002. – т. 324. – № 1–2. – с. 162–167.
70. Husson, E. Structural studies of transition aluminas. Theta alumina / E. Husson, Y. Repelin // European journal of solid state and inorganic chemistry. – 1996. – т. 33. – № 11. – с. 1223–1231.
71. Laurent, V. Wettability of SiO₂ and oxidized SiC by aluminium / V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos // Materials Science and Engineering: A. – 1991. – т. 135. – с. 89–94.
72. Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford : Pergamon Press., 1984. – 1600 c.
73. Xi, L. High–temperature wetting and interfacial interaction between liquid Al and TiB₂ ceramic / L. Xi, I. Kaban, R. Nowak, B. Korpała, G. Bruzda, N. Sobczak, N. Mattern, J. Eckert // Journal of materials science. – 2015. – т. 50. – № 7. – с. 2682–2690.
74. Basu B. Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials / B. Basu, G. B. Raju, A. K. Suri // International Materials Reviews. – 2006. – т. 51. – № 6. – с. 352–374.
75. Aguilar, E. A. Wettability and phase formation in TiC/Al–alloys assemblies / E. A. Aguilar, C. A. León, A. Contreras, V. H. López, R. A. L. Drew, E. Bedolla // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2002. – т. 33. – № 10. – с. 1425–1428.
76. Kelly, A. Strong Solids (Monographs on the Physics and Chemistry of Materials) / A. Kelly, N. H. Macmillan. – Oxford : University Press., 1987. – 320 c.

77. Halverson, D. C. Processing of boron carbide-aluminum composites / D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay, W. E. Snowden // Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – Т. 72. – № 5. – с. 775–780.
78. Cho, N. Density – and hardness – optimized pressureless sintered and post – hot isostatic pressed B4C / N. Cho, Z. Bao, R. F. Speyer // Journal of materials research. – 2005. – Т. 20. – № 8. – с. 2110–2116.
79. Eustathopoulos, N. The wetting of carbon by aluminium and aluminium alloys / N. Eustathopoulos, J. C. Joud, P. Desre, J. M. Hicter // Journal of Materials Science. – 1974. – Т. 9. – № 8. – с. 1233–1242.
80. Pierson, H. O. Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications / H. O. Pierson. – New Jersey : William Andrew, 1994. – 419 с.
81. Akbari, M. K. Tensile and fracture behavior of nano / micro TiB₂ particle reinforced casting A356 aluminum alloy composites / M. K. Akbari, H. R. Baharvandi, K. Shirvanimoghaddam // Materials & Design. – 2015. – Т. 66. – с. 150–161.
82. Rohatgi, P. Foundry processing of metal matrix composites / P. Rohatgi // Mod. Cast. – 1988. – Т. 78. – № 4. – с. 47–50.
83. Mosallanejad, M. H. Simultaneous co–deposition of SiC and CNT into the Ni coating / M. H. Mosallanejad, A. Shafyei, S. Akhavan // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2016. – Т. 55. – № 2. – с. 147–155.
84. Amir Khanlou, S. Synthesis and characterization of 356 – SiCp composites by stir casting and compocasting methods / S. Amir Khanlou, B. Niroumand // Transactions of nonferrous metals society of China. – 2010. – Т. 20. – с. 788–793.
85. Flemings, M. C. Behavior of metal alloys in the semisolid state / M. C. Flemings // Metallurgical transactions A. – 1991. – Т. 22. – № 5. – с. 957–981.
86. Rouquerol, J. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications / J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. S. W. Sing. – Cambridge : Academic press, 2013. – 646 с.

87. Surappa, M. K. Microstructure evolution during solidification of DRMMCs (Discontinuously reinforced metal matrix composites): State of art / M. K. Surappa // *Journal of Materials Processing Technology*. – 1997. – т. 63. – № 1–3. – с. 325–333.
88. Skibo, M. D. Process for production of metal matrix composites by casting and composite therefrom / M. D. Skibo, D. M. Schuster // U. S. Patent No. 4,759,995. – 1988.
89. Кеннеди, Д. О. Определение параметров литниковой системы для композиционных материалов / Д. О. Кеннеди, А. В. Свердлин, Дж. С. Черг // *Литейное производство*. – 1994. – т. 9. – с. 15–19.
90. Киселёв А. В. Получение литых композиционных материалов с алюминиевой матрицей воздействием на расплавы низкочастотными колебаниями : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.04 / Киселёв, Александр Владимирович. – Екатеринбург, 2006. – 26 с.
91. Uan, J. Y. On the extrusion microstructural evolution of Al–Al₃Ni in situ composite / J. Y. Uan, L. H. Chen, T. S. Lui // *Acta materialia*. – 2001. – т. 49. – № 2. – с. 313–320.
92. Rana, R. S. Review of recent studies in Al matrix composites / R. S. Rana, R. Purohit, S. Das // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. – 2012. – т. 3. – № 6. – с. 1–16.
93. Rajan, H. B. M. Synthesis and characterization of in situ formed titanium diboride particulate reinforced AA7075 aluminum alloy cast composites / H. B. M. Rajan, S. Ramabalan, I. Dinaharan, S. J. Vijay // *Materials & Design*. – 2013. – т. 44. – с. 438–445
94. Fale, S. The Wear Behavior of In Situ Al–AlN Metal Matrix Composites / S. Fale, A. Likhite, J. Bhatt // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2014. – т. 67. – № 6. – с. 841–849
95. Li, P. In situ synthesis of Al–TiC in aluminum melt / P. Li, E. G. Kandalova, V. I. Nikitin // *Materials Letters*. – 2005. – т. 59. – № 19–20. – с. 2545–2548.

96. Wang, H. In situ fabrication and microstructure of Al₂O₃ particles reinforced aluminum matrix composites / H. Wang, G. Li, Y. Zhao, G. Chen // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – т. 527. – № 12. – с. 2881–2885
97. Maity, P. C. Al–Al₂O₃ in situ particle composites by reaction of CuO particles in molten pure Al / P. C. Maity, P. N. Chakraborty, S. C. Panigrahi // *Materials Letters*. – 1997. – т. 30. – № 2–3. – с. 147–151.
98. Zhang, S. L. Fabrication and dry sliding wear behavior of in situ Al–K₂ZrF₆–KBF₄ composites reinforced by Al₃Zr and ZrB₂ particles / S. L. Zhang, Y. T. Zhao, G. Chen, X. N. Cheng, X. Y. Huo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – т. 450. – № 1–2. – с. 185–192.
99. Elshina, L. A. Synthesis of new metal–matrix Al–Al₂O₃–graphene composite materials / L. A. Elshina, R. V. Muradymov, A. G. Kvashnichev, D. I. Vichuzhanin, N. G. Molchanova, A. A. Pankratov // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2017. – № 8. – с. – 631–641.
100. Linstrom, P. J. The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet / P. J. Linstrom, W. G. Mallard // *J. Chem. Eng. Data*. – 2001. – т. 46. – № 5. – с. 1059–1063.
101. Патент 2348719 Российская Федерация, МПК C22C1/10, C22C21/00. Способ получения композиционного материала алюминий – карбид кремния (Al–SiC) / Серебряков С. П., Изотов В. А. и др. – Рыбинская государственная авиационная технологическая академия имени П. А. Соловьёва – № 2006141078/02/ заявл. 20.11.2006, опубл. 27.05.2008.
102. Кибко Н. В. Формирование структуры и физико–механических свойств силуминов при обработке расплава водородсодержащими веществами : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.16.01 / Кибко Наталья Валерьевна. – Новокузнецк, 2015. – 20 с.
103. Korab, J. Thermal expansion of cross–ply and woven carbon fibre–copper matrix composites / J. Korab, P. Štefánik, Š. Kavecký, P. Šebo, G. Korb // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2002. – т. 33. – № 1. – с. 133–136.

104. Shu, K. M. The microstructure and the thermal expansion characteristics of Cu / SiCp composites / K. M. Shu , G. C. Tu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – т. 349. – № 1–2. – с. 236–247.
105. Huber, T. Thermal expansion studies on aluminium–matrix composites with different reinforcement architecture of SiC particles / T. Huber, H. P. Degischer, G. Lefranc, T. Schmitt // *Composites Science and Technology*. – 2006. – т. 66. – № 13. – с. 2206–2217.
106. Chan, K. C. Thermal expansion and deformation behaviour of aluminium–matrix composites in laser forming / K. C. Chan, J. Liang // *Composites science and technology*. – 2001. – т. 61. – № 9. – с. 1265–1270.
107. Opie, W. R. Hydrogen solubility in aluminum and some aluminum alloys / W. R. Opie, N. J. Grant // *JOM*. – 1950. – т. 2. – № 10. – с. 1237–1241.
108. Иванов, В. П. Влияние неметаллических включений на некоторые свойства алюминия и его сплавов / В. П. Иванов, А. Г. Спаский // *Цветная металлургия*. – 1963. – т. 71. – № 2. – с. 144–151.
109. Ольшанская, Э. Я. О сопротивлении окисных плёнок проникновению водорода / Э. Я. Ольшанская, Л. А. Андреев, А. А. Жуховицкий, Я. В. Улановский // *ЖФХ*. – 1967. – т. XLI. – № 9. – с. 2384.
110. Creber, D. K. AlN composite growth by nitridation of aluminum alloys / D. K. Creber, S. D. Poste, M. K. Aghajanian, T. D. Claar // *12th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials. The American Ceramic Society*. – 1988. – т. 9. – № 7–8. – с. 975–982.
111. Wang, Q. Effect of Preparation Parameter on Microstructure and Grain Refining Behavior of In Situ AlN–TiN–TiB₂/Al Composite Inoculants on Pure Aluminum / Q. Wang, C. Cui, X. Wang, L. Zhao, N. Li, S. Liu // *Metals*. – 2017. – т. 7. – № 2. – с. 56–69.
112. Wang, Y. Oxidation of aluminium alloy melts and inoculation by oxide particles / Y. Wang, H. T. Li, Z. Fan // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2012. – т. 65. – № 6. – с. 653–661.

113. Newkirk, M. S. Method of making ceramic composites / M. S. Newkirk, S. F. Dizio // U. S. Patent No. 4,713,360. – 1987.
114. Deckard, L. Fabrication of ceramic and metal matrix composites from selective laser sintered ceramic preforms / L. Deckard, T. D. Claar // International Solid Freeform Fabrication Symposium. – 1993. – с. 215–222.
115. Garcia–Moreno, F. Metal foaming investigated by X–ray radioscopy / F. Garcia–Moreno, M. Mukherjee, C. Jiménez, A. Rack, J. Banhart // Metals. – 2011. – т. 2. – № 1. – с. 10–21.
116. Babcsán, N. The role of oxidation in blowing particle–stabilised aluminium foams / N. Babcsán, D. Leitmeyer, H. P. Degischer, J. Banhart // Advanced Engineering Materials. – 2004. – т. 6. – № 6. – с. 421–428.
117. Ashby, M. F. Metal foams: a design guide / M. F. Ashby, T. Evans, N. A. Fleck, J. W. Hutchinson, H. N. G. Wadley, L. J. Gibson. – Elsevier, 2000. – 251 с.
118. Miyoshi, T. ALPORAS aluminum foam: production process, properties, and applications / T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama, A. Kitahara // Advanced engineering materials. – 2000. – т. 2. – № 4. – с. 179–183.
119. Babcsán, N. Innobay Hungary Ltd. [Электронный ресурс] / N. Babcsán. – Miskolc, 2018. – Режим доступа: <http://www.innobay.hu>.
120. Патент 2177047 Российская Федерация, МПК C22C1/10, C22C49/06. Способ получения композиционного материала / Кропотин А. В., Сергеев С. А. и др. – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» – № 2014126683/01/ заявл. 01.07.2014, опубл. 10.02.2016.
121. Warke, V. S. Mathematical modeling and computer simulation of molten aluminum cleansing by the rotating impeller degasser: Part II. Removal of hydrogen gas and solid particles / V. S. Warke, S. Shankar, M. M. Makhlof // Journal of materials processing technology. – 2005. – т. 168. – № 1. – с. 119–126.
122. Верета, К. В. Лукойл Люкс полусинтетическое SAE 5W–30, 5W–40, 10W–30, 10W–40, API SL / CF [Электронный ресурс] / К. В. Верета. – Москва, 2016. –

- Режим доступа: http://lukoil-lubricants.promodev.ru/u/product_document_file/141/tds_lykoil_luks_ps_5w-30_5w-40_10w-30_10w-40_v.2.5_06.04.2016_rus.pdf.
123. ГОСТ 5583–78. Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 1978. – 14 с.
124. ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М. : Стандартинформ, 1984. – 22 с.
125. Бабичев, А. П. Физические величины : Справочник / [А. П. Бабичев и др.]; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1231 с.
126. Franke, P. Binary systems. part 1: elements and binary systems from Ag–Al to Au–Ti / P. Franke, D. Neuschütz, P. Franke, D. Neuschütz. – Berlin : Landolt Börnstein, 2002. – 304 с.
127. Динцес, А. И. Основы технологии нефтехимического синтеза / А. И. Динцес, Л. А. Потоловский. – М. : Гостоптехиздат, 1960. – 852 с.
128. Улановский, Я. Б. О диффузии водорода в гетерофазной системе алюминий – окись алюминия / Я. Б. Улановский // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1971. – № 5. – с. 18–20.
129. Braaten, O. The possible reduction of alumina to aluminum using hydrogen / O. Braaten, A. Kjekshus, H. Kvande // JOM. – 2000. – т. 52. – № 2. – с. 47–53.
130. Nayebi, B. Characteristics of dynamically formed oxide films on molten aluminium / B. Nayebi, M. Divandari // International journal of cast metals research. – 2012. – т. 25. – № 5. – с. 270–276.
131. Заявка на патент 2063453 Российская Федерация, МПК С22В7/04. Способ переработки алюминиевых шлаков / Федотов В. М., Кузнецов М. Н. – Комитет экологии и природных ресурсов Орловской области, центр металлургических технологий (фирма «Цемент») – № 9393048824 заявл. 22.10.1993.
132. Финкельштейн, А. Б. Теория и практика получения пористых отливок из алюминиевых сплавов пропиткой : дис. д-ра техн. наук : 05.16.04 / Финкельштейн Аркадий Борисович. – Екатеринбург, 2009. – 338 с.

133. Емлин, Б. И. / Термодинамика системы Al–O и Al–O–C / Б. И. Емлин, С. И. Хитрик, С. Т. Ростовцев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1973. – №2. – с. 80–85.
134. Мальцев, М. В. К вопросу о структуре окисных пленок на жидком алюминии и его сплавах / М. В. Мальцев, Ю. Д. Чистяков, М. И. Цыпин // Доклады Академии наук СССР. – 1954. – т. 99. – № 5. – с. 813–815.
135. Попова, И. А. Электронографическое исследование структуры аморфных пленок Al₂O₃ / И. А. Попова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – т. 14. – № 10. – с. 1934–1936.
136. Тимофеев, Г. И. Окисление алюминиевых расплавов при выдержке и разливке / Г. И. Тимофеев, В. В. Марков, В. П. Пирязев, А. И. Герасимов // Литейное производство. – 1975. – № 9. – с. 18–19.
137. Thiele, W. Die Oxydation von Aluminium- und Aluminiumlegierungs-Schmelzen : diss / Wolfgang Thiele. – Berlin, 1962. – 18 с.
138. Schmitz, C. Handbook of aluminium recycling / C. Schmitz. – Essen : Vulkan-Verlag GmbH, 2006. – 454 с.
139. Syvertsen, M. / Oxide skin strength on molten aluminum / M. Syvertsen // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2006. – т. 37. – № 3. – с. 495–504.
140. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 591 с.
141. Pilling, N. B. The Oxidation of Metals at High Temperatures / N.B. Pilling, R. E. Bedworth // J. Inst. Met. – 1923. – т. 29. – с. 529–582.
142. Cochran, C. N. Oxidation of aluminum–magnesium melts in air, oxygen, flue gas, and carbon dioxide / C. N. Cochran, D. L. Belitskus, D. L. Kinosz // Metallurgical Transactions B. – 1977. – т. 8. – № 1. – с. 323–332.
143. Богданович, М. П. Инфракрасные спектры поглощения вюстита минимальной и максимальной дефектности / М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень // Оптика и спектроскопия. – 1970. – т. 29. – № 6. – с. 1151–1153.
144. Norman, N. The Fourier transform method for normalizing intensities / N. Norman // Acta Crystallographica. – 1957. – т. 10. – № 5. – с. 370–373.

145. Балезин, С. А. От чего и как разрушаются металлы / С. А. Балезин. – М. : Просвещение, 1976. – 160 с.
146. Жуховицкий, А. А. Физическая химия: Учебник для ВУЗов / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М. : Metallurgy, 1987. – 688 с.
147. Шаршин, В. Н. Исследование процессов растворения и насыщения алюминиевых расплавов железом / В. Н. Шаршин, С. В. Скитович, В. А. Кечин, Д. В. Субботин // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2007. – № 5. – с. 31–36.
148. Kahl, W. Examination of the strength of oxide skins on aluminum alloy melts / W. Kahl, E. Fromm // Metallurgical Transactions B. – 1985. – т. 16. – № 1. – с. 47–51.
149. Wang, Y. Characterization of oxide films in Al–Mg alloy melts / Y. Wang, H. T. Li, Z. Y. Fan, G. Scamans // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications. – 2013. – т. 765. – с. 220–224.
150. Finkelstein, A. Strength of oxide skin on aluminum melts / A. Finkelstein, A. Schaefer, D. Husnullin, M. Mahmud Zoda // The Ninth International Conference on Material Technologies and Modeling. – 2016. – т. 1. – с. 26–31.
151. Silva, M. P. Oxidation of liquid aluminum–magnesium alloys / M. P. Silva, D. E. J. Talbot // Essential Readings in Light Metals. – 2016. – с. 137–142.
152. Kaufman, J. G. Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications / J. G. Kaufman, E. L. Rooy. – Materials Park : ASM International, 2004. – 340 с.
153. Некрасов, Б. В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. – М. : Химия, 1965. – 688 с.
154. Гуревич, Д. А. Проектные исследования химических производств / Д. А. Гуревич. – М. : Химия, 1976. – 208 с.
155. Равдель, А. А. Краткий справочник физико–химических величин / Н. М. Барон, А. М. Пономарева, А. А. Равдель, З. Н. Тимофеева ; под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – 8–е изд., перераб. – Ленинград : Химия, 1983. – 231 с.
156. Бальшин, М. Ю. Справочник по машиностроительным материалам. В 4 т. Ч. 2. Цветные металлы и сплавы / М. Ю. Бальшин, С. В. Виноградов, С. Г.

- Глазунов, А. Н. Зеликман ; под общ. ред. М. А. Бочвара. – М. : Машгиз, 1959. – 639 с.
157. Смирнов, В. Л. Совершенствование составов и технологии модифицирования алюминиевых сплавов на основе систем Al–Cu–Mg, Al–Zn–Mg–Cu и Al–Li : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.16.04 / Смирнов Владимир Леонидович. – Екатеринбург, 2009. – 22 с.
158. ГОСТ 745–2014. Фольга алюминиевая для упаковки. Технические условия. М. :Стандартинформ, 2014. – 17 с.
159. Babcsán, N. Metal foams – high temperature colloids: Part I. Ex situ analysis of metal foams / N. Babcsán, D. Leitmeyer, J. Banhart // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2005. – т. 261. – № 1–3. – с. 123–130.
160. ГОСТ 13861–1989. Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия. М. : Стандартинформ, 1989. – 12 с.
161. ГОСТ 13045–1981. Ротаметры. Общие технические условия. М. : Стандартинформ, 1981. – 14 с.
162. Griem, H. R. Cambridge monographs on plasma physics. 3 books : Chapter 2 Principles of plasma spectroscopy / H. R. Griem. – Cambridge University Press, 2005. – 388 с.
163. Ельяшевич, М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Атомная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. – 4–е изд. –М. : КомКнига, 2007. – 416 с.
164. Fassel, V. A. Inductively coupled plasma. Optical emission spectroscopy / V. A. Fassel, R. N. Kniseley // *Analytical Chemistry*. – 1974. – т. 46. – № 13. – с. 1110A–1120A.
165. Goldstein, J. I. Scanning electron microscopy and X–ray microanalysis / J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy. – third ed. – Springer, 2017. – 689 с.
166. Beattie, A. R. Auger effect in semiconductors / A. R. Beattie, P. T. Landsberg // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1959. – т. 249. – № 1256. – с. 16–29.
167. Corbari, L. Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata* / L. Corbari, M. A. Cambon–Bonavita,

- G. J. Long, F. Grandjean, M. Zbinden, F. Gaill, P. Compère // Biogeosciences Discussions. – 2008. – т. 5. – № 2. – с. 1825–1865.
168. Knoll, M. und sekundäremission elektronenbestrahlter körper / M. Knoll // Zeitschrift für technische Physik. – 1935. – т. 16. – с. 467–475.
169. Lehockey, E. M. Mapping residual plastic strain in materials using electron backscatter diffraction / E. M. Lehockey, Y. P. Lin, O. E. Lepik // Electron backscatter diffraction in material science. – Springer–Verlag Inc. – 2000. – с. 247–264.
170. Kikuchi, S. On the angular distribution of the fast neutrons scattered by the atoms. I / S. Kikuchi, T. Wakatuki, H. Aoki // Proceedings of the Physico–Mathematical Society of Japan. 3rd Series. – 1939. – т. 21. – № 7. – с. 410–420.
171. Wakatuki, T. On the angular distribution of the fast neutrons scattered by the atoms. II / T. Wakatuki, S. Kikuchi // Proceedings of the Physico–Mathematical Society of Japan. 3rd Series. – 1939. – т. 21. – № 8–11. – с. 656–660.
172. Bragg, W. L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal / W. L. Bragg // Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1913. – т. 17. – с. 43–57.
173. Slabaugh, G. G. Computing Euler angles from a rotation matrix / G. G. Slabaugh // Retrieved on August. – 1999. – т. 6. – № 2000. – с. 39–63.
174. Martin, Y. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100–Å scale / Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe // Journal of Applied Physics. – 1987. – т. 61. – № 10. – с. 4723–4729.
175. Meyer, G. Novel optical approach to atomic force microscopy / G. Meyer, N. M. Amer // Applied physics letters. – 1988. – т. 53. – № 12. – с. 1045–1047.
176. Van der Waals, J. D. The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density / J. D. Van der Waals // Journal of Statistical Physics. – 1979. – т. 20. – № 2. – с. 200–244.
177. Китайгородский, А. И. Рентгеноструктурный анализ / А. И. Китайгородский. – М. : Гос. изд–во техн.–теорет. лит., 1950. – 652 с.

178. Karle, J. A. Theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups 1P222, 2P22, 3P12, 3P22 / J. Karle, H. Hauptman // *Acta Crystallographica*. – 1956. – т. 9. – № 8. – с. 635–651.
179. ГОСТ 1412–1985. Чугун с пластинчатым графитом для отливок. Марки. М. : Стандартиформ, 1985. – 3 с.
180. Одинг, И. А. Структурные признаки усталости металлов как средство установления причин аварий машин / И. А. Одинг. – М. : Издательство Академии Наук СССР, 1949. – 80 с.
181. Armstrong, R. W. The yield and flow stress dependence on polycrystal grain size / R. W. Armstrong // *Yield, flow and fracture of polycrystals*. – 1982. – с. 1–31.
182. Hall, E. O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results / E. O. Hall // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. – 1951. – т. 64. – № 9. – с. 747–752.
183. Мондольфо, Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов : пер. с англ. / Л. Ф. Мондольфо: под ред. И. Н. Фридляндера. – М. : Металлургия, 1979. – 640 с.
184. Belov, N. A. Multicomponent phase diagrams: applications for commercial aluminum alloys / N. A. Belov, D. G. Eskin, A. A. Aksenov. – Elsevier, 2005. – 424 с.
185. Белов, Н. А. Фазовый состав алюминиевых сплавов / Н. А. Белов. – М. : МИСиС, 2009. – 235 с.
186. Финкельштейн, А. Б. Новый алюминиевый композит Оксидаль / А. Б. Финкельштейн, О. А. Чикова, А. А. Шефер, М. Махмудзода // *Литейное производство*. – 2019. – № 7. – с. 6–8.
187. ОСТ 1.90377–87 Слитки из литейных алюминиевых сплавов. – М. : ВИАМ, 1987. – 7 с. https://oboronstal.ru/wp-content/uploads/2020/03/ost_1_90377-87-oboronstal.ru_.pdf.
188. Finkelstein, A. Study of Al–Si Alloy oxygen saturation on its microstructure and mechanical properties / A. Finkelstein, A. Schaefer, O. Chikova, K. Borodianskiy // *Materials*. – 2017. – т. 10. – № 7. – с. 786–793.

189. Baker, E. H. The boiling-point relations of cadmium and zinc at elevated pressures / E. H. Baker // *Journal of Applied Chemistry*. – 1966. – т. 16. – № 11. – с. 321–324.
190. Babcsan, N. Pilot production and properties of ALUHAB aluminium foams / N. Babcsan, S. Beke, P. Makk, G. Szamel, C. Kadar // *Procedia Materials Science*. – 2014. – т. 4. – с. 127–132.
191. Finkelstein, A. B. Corrosion of an Aluminum Matrix Composite in situ Based on Al–7Si–1Fe Alloy / A. B. Finkelstein, A. V. Shak, A. A. Schaefer // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* – 2020. – т. 61. – № 1. – с. 108–111.
192. Eichenauer, W. The solubility of hydrogen in solid and liquid aluminum / W. Eichenauer, K. Hattenbach, A. Pebler // *Z. Metallk.* – 1961. – т. 52. – с. 682–684.
193. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. В. Т. Бурцева; под ред. Б. В. Линчевского. – М. : Metallurgiya, 1980. – 711 с.
194. Устинов, В. С. Порошковая металлургия титана / В. С. Устинов, Ю. Г. Олесов, Л. Н. Антипин, В. А. Дрозденко. – М. : Metallurgiya, 1973. – 248 с.
195. Мори, К. Взаимодействие жидких металлов с введенными в них пузырями газа. В кн. Инжекционная металлургия / К. Мори, М. Сано. М. : Metallurgiya, 1981. с. 83–87.
196. Marumo, C. Reactions and wetting behavior in the molten aluminum–fused silica system / C. Marumo, J. A. Park // *Journal of materials science*. – 1977. – т. 12. – с. 223–233.
197. Bryant, A. J. Defects in Medium and High Strength Extrusion Alloys / A. J. Bryant, W. Dixon, R. A. P. Fielding, G. E. Macey // *Light Metal Age*. – 1999. – т. 57. – № 5. – с. 30–54,
198. Ленер, Т. Взаимодействие жидких металлов с введенными в них пузырями газа. В кн. Инжекционная металлургия / Т. Ленер. М. : Metallurgiya, 1981. с. 94–118.
199. Чернышов, Е. А. Исследование микроструктуры алюмоматричного дисперсно–наполненного литогокомпозиционного материала, полученного методом внутреннего окисления / Е. А. Чернышов, С. З. Лончаков, А. Д. Романов,

- В. В. Мыльников, Е. А. Романова // Перспективные материалы. – 2016. – № 9. – с. 78–83.
200. Чернышов, Е. А. Получение высокоармированного дисперсно–упрочненного композиционного материала на основе алюминия методом внутреннего окисления / Е. А. Чернышов, А. Д. Романов, Е. А. Романова // *Металлург.* – 2018. – № 8. – с. 78–81.
201. Борисов, Г. С. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию : учеб. пособие для студентов хим.–технол. специальностей вузов / [Г. С. Борисов, В. П. Брыков, Ю. И. Дытнерский и др.] ; под ред. Ю. И. Дытнерского. – 4–е изд., стер. – М. : Альянс, 2008. – 496 с.
202. Бронштейн, И. Н. Справочник по математике : для инженеров и учащихся втузов / И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев. – М. : Наука, 1986. – 544 с.
203. Лепинских, Б. М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б. М. Лепинских, А. А. Киташев, А. А. Белоусов. – М. : Наука, 1979. – 116 с.
204. Arrhenius, S. Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte / S. Arrhenius // *Zeitschrift für physikalische Chemie.* – 1889. – т. 4. – № 1. – с. 96–116.
205. Evans, M. G. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution / M. G. Evans, M. Polanyi // *Transactions of the Faraday Society.* – 1935. – т. 31. – с. 875–894.
206. ГОСТ 11739.1–90. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения оксида алюминия. М. : Стандартинформ, 1990. – 12 с.
207. Zhang, Y. Selective growth of α -Al₂O₃ nanowires and nanobelts / Y. Zhang, R. Li, X. Zhou, M. Cai, X. Sun // *Journal of Nanomaterials.* – 2008. – т. 2008. – №20. – с. 1–8.
208. ГОСТ 6616–1994. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. М. : Стандартинформ, 1994. – 11 с.
209. Зигель Р. Теплообмен излучением : Пер. с англ. / Р. Зигель, Дж. Хауэлл ; под ред. Б. А. Хрусталева. – М. : Мир, 1975. – 934 с.

210. Никитин, В. И. Наследственность в литых сплавах / В. И. Никитин, К. В. Никитин. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 2005. – 476 с.
211. Попель, П. С. Термодинамическое обоснование коллоидного механизма передачи структурной наследственности в силуминах / П. С. Попель, О. А. Чикова, В. И. Никитин // Наследственность в литых сплавах: Тез. докл. IV межотрасл. научн.–техн. семинара. – Куйбышев, 1990. – с. 69–72.
212. Finkelstein, A. Microstructures, mechanical properties ingot AlSi7Fe1 after blowing oxygen through melt / A. B. Finkelstein, O. A. Chikova, A. Schaefer // Acta Metallurgica Slovaca. – 2017. – т. 23. – № 1. – с. 4–11.
213. Brewer, L. The gaseous species of the Al–Al₂O₃ system / L. Brewer, A. W. Searcy // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – т. 73. – № 11. – с. 5308–5314.
214. Hoch, M. Formation, stability and crystal structure of the solid aluminum suboxides: Al₂O and AlO₁ / M. Hoch, H. L. Johnston // Journal of the American Chemical Society. – 1954. – т. 76. – № 9. – с. 2560–2561.
215. Calvo–Dahlborg, M. Superheat–dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering / M. Calvo–Dahlborg, P. S. Popel, M. J. Kramer, M. Besser, J. R. Morris, U. Dahlborg // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – т. 550. – с. 9–22.
216. Chikova O. A. Viscosity and electrical conductivity of liquid hypereutectic alloys Al–Si / O. A. Chikova, K. V. Nikitin, O. P. Moskovskikh // Acta Metallurgica Slovaca. – 2016. – т. 22. – № 3. – с. 153–163.
217. Лыкасов, Д. К. Оптимизация технологии легирования сплава 2124 марганцем на основе изучения связи структуры и свойств жидкого и литого металла / Д. К. Лыкасов, О. А. Чикова // Расплавы. – 2009. – № 1. – с. 31–35.
218. Priyadarshi, D. Porosity in Aluminium Matrix Composites: Cause, Effect and Defence / D. Priyadarshi, R. K. Sharma // Mater Sci: Ind J. – 2016.–т. 14. –№ 4. – с.119–129.
219. Ray, S. Synthesis of Cast Metal Matrix Particulate Composites / S. Ray // Journal of Materials Science. – 1993. – т. 28. – с. 5397–5413.

220. Chinmaya R. D. Effect of porosity on the interface behavior of an Al₂O₃–aluminum composite: A molecular dynamics study / R. D. Chinmaya, Y. C. Shin // *Composites Science and Technology*. – 2011.–т. 71. –№ 3. –с. 350–356.
221. Borodianskiy, K. Improvement of the Mechanical Properties of Al–Si Alloys by TiC Nanoparticles / K. Borodianskiy, A. Kossenko, M. Zinigrad // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2013.–т. 44. –№ 11. –с.4948–4953.
222. Tiryakioğlu, M. The Effect of Hydrogen on Pore Formation in Aluminum Alloy Castings: Myth Versus Reality / M.Tiryakioğlu // *Metals*. – 2020.–т. 10. –№ 3. –с. 368–385.
223. Kok, M. Production and Mechanical Properties of Al₂O₃ Particle–Reinforced 2024 Aluminium Alloy Composites / M. Kok // *JMPT*. – 2005.–т. 161. –№ 3. –с. 381–387.
224. Bunk, W. Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Gasgehalt und Verunreinigungen in Aluminiumschmelzen / W. Bunk, H. B. V. Zabinsky // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1968.–т. 59. –№ 10. –с. 757–761.
225. Чернышов Е. А. Разработка технологии получения алюмоматричного литого композиционного материала с помощью синтеза упрочняющей фазы оксида алюминия в расплаве алюминия. / Е. А. Чернышов, А. Д. Романов, Е. А. Романова, В. В. Мыльников // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2017. – т. 4. – с. 29–36.
226. Anyalebechi, P. N. Analysis of the Effects of Alloying Elements on Hydrogen Solubility in Liquid Aluminum Alloys / P. N. Anyalebechi // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1995. – т. 33. – № 8. –с. 1209–1216.
227. Brondyke, K. J. Interpretation of Vacuum Gas Test Results for Aluminum Alloys / K. J.Brondyke, P. D.Hess // *TMS–AIME*. – 1964.– т. 230. –с. 1542–1546.
228. Campbell, J. Complete Casting Handbook: Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design / J. Campbell. – Butterworth–Heinemann, 2015. – 1054 с.
229. Lu, L. Eutectic Solidification and Its Role in Casting Porosity Formation / L. Lu, K. Nogita, S. D. McDonald, A. K. Dahle // *JOM*. – 2004. – т. 56. – № 11. – с. 52–58.

230. Dispinar, D. Porosity, Hydrogen and Bifilm Content in Al Alloy Castings / D. Dispinar, J. Campbell // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – т. 528. – № 10–11. – с. 3860–3865.
231. Chikova, O. A. Structure and nanomechanical properties of the Al–Si–Fe alloy produced by blowing the melt with oxygen / O. A. Chikova, A. B. Finkel'shtein, A. A. Shefer // *Physics of Metals and Metallography*. – 2018. – т. 119. – № 7. – с. 685–690.
232. Finkelshtein, A. B. Viscosity of a Liquid Al–7% Si + 5% Al₂O₃ Aluminum Matrix Composite Material / A. B. Finkelshtein, O. A. Chikova, M. Makhmudzoda, V. V. V'yukhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2019. – т. 2019. – № 8. – с. 809–811.
233. Arbuzova, L. A. Characteristics of dynamically formed oxide films on molten aluminium / L. A. Arbuzova, K. I. Slovetskaya, A. M. Rubinshtein, L. L. Kunin, V. A. Danilkin // *Russ Chem Bull*. – 1971. – т. 20. – № 1. – с. 148–149.
234. Gyarmati, G. Characterization of the Double Oxide Film Content of Liquid Aluminum Alloys by Computed Tomography / G. Gyarmati, G. Fegyverneki, T. Mende, M. Tokár // *Materials Characterization*. – 2019. – т. 157. – с. 1–27.
235. Chen, X. G. Influence of Melt Cleanliness on Pore Formation in Aluminium–Silicon Alloys / X. G. Chen, J. E. Gruzleski // *International Journal of Cast Metals Research*. – 1996. – т. 9. – № 1. – с. 17–26.
236. Ambat, R. Effect of iron–containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium / R. Ambat, A. J. Davenport, G. M. Scamans, A. Afseth // *Corrosion Science*. – 2006. – т. 48. – № 11. – с. 3455–3471.
237. Lucas, K. A. Corrosion of aluminium–based metal matrix composites / Kenneth A. Lucas, Kevin A. Lucas, H. Clarke. – Baldock : Research Studies Press, 1993. – 140 с.
238. Нильсен, Х. Алюминиевые сплавы (свойства, обработка, применение) : пер. с нем. / Отв. ред. Х. Нильсен, В. Хуфнагель, Г. Ганулис ; Пер. и под ред. М. Е. Дрица, Л. Х. Райтбарга. – М. :Металлургия, 1979. – 679 с.
239. Sobolev, A. Coating formation on Ti–6Al–4V alloy by micro arc oxidation in molten salt / A. Sobolev, I. Wolicki, A. Kossenko, M. Zinigrad, K. Borodianskiy // *Materials*. – 2018. – т. 11. – № 9. – с. 1611–1619.

240. ASTM B85 / B85M. Standard Specification for Aluminum–Alloy Die Castings. – West Conshohocken : ASTM International, 2018. – 9 c.
241. Uludağ, M. Effect of Sr and Ti addition on the corrosion behaviour of Al–7Si–0.3 Mg alloy / M. Uludağ, M. Kocabaş, D. Dışpınar, R. Çetin, N. Cansever // Archives of Foundry Engineering. – 2017. – т. 17. – № 2. – с. 125–130.
242. ASTM B117–18. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. – West Conshohocken : ASTM International, 2018. – 12 c.
243. De Salazar, J. M. G. Corrosion behaviour of AA6061 and AA7005 reinforced with Al₂O₃ particles in aerated 3.5% chloride solutions: potentiodynamic measurements and microstructure evaluation / J. M. G. De Salazar, A. Urena, S. Manzanedo, M. I. Barrena // Corrosion Science. – 1998. – т. 41. – № 3. – с. 529–545.
244. Acevedo–Hurtado, P. O. Corrosion behavior of novel Al–Al₂O₃ composites in aerated 3.5% chloride solution / P. O. Acevedo–Hurtado, P. A. Sundaram // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2017. – т. 26. – № 1. – с. 69–75.
245. Sherif, E. S. Corrosion properties in sodium chloride solutions of Al–TiC composites in situ synthesized by HFIHF / E. S. Sherif, H. Abdo, K. Khalil, A. Nabawy // Metals. – 2015. – т. 5. – № 4. – с. 1799–1811.
246. Finkelstein A. Dehydrogenation of AlSi7Fe1 Melt during In Situ Composite Production by Oxygen Blowing / A. Finkelstein, A. Schaefer, N. Dubinin // Metals. – 2021. – V. – т. 11. – № 4. – с. 1–9. – <https://doi.org/10.3390/met11040551>.
247. Finkelstein A. Dehydrogenation of AlSi7Fe1 Melt during In Situ Composite Production by Oxygen Blowing / A. Finkelstein, A. Schaefer, N. Dubinin // Metals. – 2021. – V. – т. 11. – № 4. – с. 1–12. – <https://doi.org/10.3390/met11121984>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(Обязательное)

Утверждаю: Технический директор
АО «Каменск-Уральский литейный завод»



В. Н. Русаков

2018 г.

АКТ

апробации технологии производства заготовок из алюмо-матричного композита на основе алюминиевого литейного сплава марки АК7

Настоящий акт составлен в том, что нами: главным металлургом Лагуновым А.С., профессором, д. т. н. Финкельштейном А.Б., аспирантом Шефером А.А. проведена опытная плавка алюмо-матричного композита на основе алюминиевого литейного сплава марки АК7.

Плавка алюминиевого сплава марки АК7 производилась в тигельной печи сопротивления ёмкостью 300 кг. Насыщение расплава водородом осуществлялось с помощью порошка гидрида титана, вводимого в виде конвертов из алюминиевой фольги с помощью погружного колокольчика. Расход гидрида титана составил 30 грамм на садку печи. Последующая продувка насыщенного водородом расплава газообразным кислородом производилась с помощью металлической перфорированной фурмы, окрашенной краской на основе ZnO. Расход кислорода составил 1 н.куб.м в час, время продувки 40 мин. Температура металла при выпуске составила 950° С.


Заливка проводилась в кокиль-пробу на механические свойства (отливка по ГОСТ 1497-84 тип III №4) предварительно нагретый до 250 °С. Термическая обработка отливок не проводилась. Результаты определения механических свойств образцов из алюмо-матричного композита на основе

алюминиевого литейного сплава марки АК7, выполненные в ЦЗЛ на разрывной машине INSTRON 5984 и твердомере ТБ 5004 представлены в таблице:

№ образца	Временное сопротивление разрушению при растяжении σ_b , МПа	Относительное удлинение δ , %	Твердость, НВ
1	211	0,3	81
2	214	0,4	75
3	187	0,2	84
Среднее	204	0,3	80
Требования ГОСТ 1583-93	157	1	60

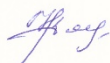
Результаты испытания механических свойств образцов из алюмо-матричного композита на основе алюминиевого литейного сплава марки АК7 свидетельствуют о том, данный материал демонстрирует перспективный уровень технологических и механических свойств. Данный алюмо-матричный композит на основе алюминиевого литейного сплава марки АК7 рекомендуется к проведению эксплуатационных испытаний на отливках, производимых АО «КУЛЗ».

Главный металлург



Лагунов А.С.

Начальник ЦЗЛ



Дмитриева Н.Н.

Профессор, д.т.н.



Финкельштейн А.Б.

Аспирант



Шефер А. А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Обязательное)

Утверждаю: директор

ООО «УралЦветЛит»

А. В. Маслов

2019 г.



АКТ

**Апробации технологии производства литых изделий
из алюмо-матричного композита на основе алюминиевого
литейного сплава марки АК9ч (АЛ-4) ГОСТ 1583-93**

Настоящий акт составлен в том, что нами: начальником плавильно-литейного цеха ООО «УралЦветЛит» Табуновым А.Н., ассистентом Шефером А.А., аспирантом Смедляевым Т.Р. Проведена опытная плавка алюмо-матричного композита на основе алюминиевого литейного сплава марки АК9ч (АЛ-4) ГОСТ 1583-93.

Плавка алюминиевого сплава марки АК9ч производилась в тигельной печи ёмкостью 300 кг. Насыщение расплава водородом осуществлялось с помощью порошка гидрида титана (TiH₂), вводимого в виде конвертов из алюминиевой фольги с помощью погружного колокольчика. Расход гидрида титана составил 300 грамм на садку печи. Последующая продувка расплава газообразным техническим кислородом проводилась с помощью металлической перфорированной фурмы, окрашенной краской на основе ZnO. Расход кислорода составил 0,2 куб. м, время продувки составило 60 минут. Температура металла при выпуске составила 640°С. Контроль химического состава осуществлялся до проведения насыщения водородом и после окончания продувки перед заливкой путём отбора проб и осуществления экспресс анализа на спектрометре лабораторном СПАС-01.

Заливка проводилась в машину ЛПД марки 711А10 с холодной камерой прессования. В качестве испытуемых изделий была изготовлена

партия из 6 головок соединительных пожарных рукавных напорных ГР-150, с последующим проведением испытаний на стенде для гидравлических испытаний. Проведённые обязательные гидравлические испытания водой при 5 технических атмосферах выявили отсутствие течи во всех головках, полученных из алюмо-матричного композита. При механической обработке ГР-150 на токарно-винторезном станке 1К62 стружка была рассыпчатая а не витая, что позволило уменьшить время обработки на 3-5 сек.

Также заливка проводилась в предварительно нагретый кокиль с вертикальным разъемом для литой заготовки фланца НКАИ.741123.389, установленный на кокильную машину. Температура заливки составила 680°С. Полученные изделия в 100% случаев демонстрировали усадочные дефекты в теле отливки в под прибыльной зоне. Необходима доработка литниковой системы.

Результаты опытной плавки свидетельствуют о перспективном уровне технологических свойств. Данный алюмо-матричный композит на основе алюминиевого литейного сплава марки АК9ч рекомендуется к дальнейшему проведению эксплуатационных испытаний на более широком перечне отливок, с соответствующей технологической доработкой элементов литниково-питающих систем.

На предприятии ООО «УралЦветЛит» при изготовлении отливки головок соединительных пожарных рукавных напорных ГР-150 технология внедрена в производство.

начальник плавильно-литейного цеха

Табунов А.Н.

Начальник отдела фасонного литья

Демаков В.Н.

Ассистент

Шефер А.А.

Аспирант

Смедяев Т.Р.