

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



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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре «Литейное производство и упрочняющие технологии» в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Научный руководитель доктор технических наук, доцент,
ФИНКЕЛЬШТЕЙН Аркадий Борисович

Официальные оппоненты: **АМОСОВ Александр Петрович,**
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический
университет», заведующий кафедрой металловедения,
порошковой металлургии, наноматериалов Факультета
машиностроения, металлургии и транспорта;

ЕЛШИНА Людмила Августовна,
доктор химических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук, г.
Екатеринбург, заведующий лабораторией химических
источников тока;

ПУГАЧЕВА Наталия Борисовна,
доктор технических наук, доцент, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова
Уральского отделения Российской академии наук, г.
Екатеринбург, главный научный сотрудник
лаборатории микромеханики материалов

Защита состоится «22» июня 2023 года в 14:30 на заседании диссертационного совета УрФУ 2.5.06.15 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4730>

Автореферат разослан «___» мая 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Фивейский Андрей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Ньюкиркком 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.

Задачи исследования:

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 растворением 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.

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

Результаты работы представлялись на международных конференциях, в том числе: The ninth international conference on Material Technologies and Modeling ММТ–2016 (г. Ариель, Израиль); Международная научно–техническая конференция «Пром–Инжиниринг» 2017 (г. Челябинск); 8–я международная научно–техническая конференция «Наследственность в литейно–металлургических процессах» 2018 (г. Самара); Международная научно–техническая конференция, посвящённая 150–летию факультета «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н. Э. Баумана 2019 (г. Москва).

Личный вклад соискателя

Проведение исследований, анализ и обобщение полученных результатов, подведение итогов работы, подготовка научных публикаций.

Публикации

Основные результаты исследования опубликованы в 10 научных работах, 7 из которых – в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, включая 6 статей в изданиях, индексируемых в международной цитатно-аналитической базе Scopus. Имеется 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 «Анализ технологий получения алюмоматричных композитов»

Потребление алюминиевых сплавов в качестве конструкционных материалов неуклонно растет, прежде всего благодаря высокой удельной прочности, коррозионной стойкости и невысокой цены изделий. За период с 2012 по 2016 г. произошли определенные изменения и в структуре сплавов, применяемых при производстве отливок в мире. Так, доля алюминиевых сплавов увеличилась с 13,9 до 17,1 %, доля серого чугуна уменьшилась с 45,6 до 44,3 %, ВЧШГ – с 25 до 24,4 %, а стали с 11,2 до 10,2 %. Таким образом, налицо расширение сферы использования продукции из

алюминиевых сплавов за счет черных сплавов. Это является следствием вышеуказанных преимуществ алюминия как основы для конструкционных материалов.

Технология алюминиевых сплавов основана на упрочнении легированием твердого раствора, но особенно интерметаллидным. Возможности интерметаллидного упрочнения в свете вышеуказанных ограничений отражены в нормативных документах и современных разработках ВИАМа. Предел прочности современных алюминиевых литейных сплавов достигает 540 МПа, и при этом требуется весьма точная дозировка компонентов, либо компоненты сплава чрезвычайно дорогостоящи (Sc, Be). 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 путем дальнейшего развития технологии алюминиевого литья, позволяющим снять технологический барьер для использования высокопрочных материалов на алюминиевой основе малым и средним бизнесом.

Литейные технологии получения алюмоматричных композиционных материалов в настоящее время представлены прежде всего технологиями *ex situ* (жидкофазно–твердофазные), которые предусматривают замешивание дискретной упрочняющей фазы в матричный расплав. Основными требованиями к наполнителю является тугоплавкость; плотность, близкая к плотности матрицы для предотвращения седиментации частиц в расплаве; инертность к матричному расплаву, для предотвращения образования промежуточных фаз. В качестве наполнителей в основном используются SiC, Al₂O₃, в меньшей степени бориды, оксиды, карбиды. В то же время требование инертности обуславливает высокий угол смачивания наполнителя расплавом, что приводит к значительным затратам времени при замешивании, квадратично возрастающим с уменьшением размера упрочняющей фазы. Промышленно в настоящее время производятся композиты фирмы Duralcan, в которых минимальный размер упрочняющей фазы SiC составляет 10 мкм. Дальнейшее уменьшение упрочняющей фазы приводит при промышленном производстве к недопустимому уровню газонасыщения вследствие увеличения времени перемешивания. Решить проблему снижения размера упрочняющей фазы для сокращения ее доли в композите позволяют технологии *in situ*.

Методы *in situ* позволяют получить частицы оксидов, карбидов, нитридов или боридов в результате химических реакций в алюминиевой матрице. Этот метод предполагает низкую стоимость, что является залогом широкого внедрения технологии. Разработке технологии *in situ* на основе ввода твёрдых прекурсоров посвящено значительное количество работ, но

они страдают теми же недостатками, что и технологии прямого смешивания, поскольку предусматривают предварительное гомогенное распределение порошкового прекурсора упрочняющей фазы в расплаве, следовательно, их применение не даёт преимуществ. В настоящее время развивается технология введения прекурсора в шлаковую фазу. Также 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 (табл.1). Наиболее термодинамически эффективно, как видно из таблицы, использовать в качестве прекурсора газообразный кислород.

Таблица 1 – Энергия Гиббса реакций при получении алюмоматричных композитов *in situ*

Прекурсор	Продукт	Температура, °С	Энергия Гиббса, кДж/моль
O ₂	Al ₂ O ₃	700	– 2 749,2
N ₂	AlN	700	– 279,9
CO ₂ +Si	Al ₂ O ₃ +SiC	700	– 1 767,6

Продувка алюминиевого расплава кислородом впервые была предпринята Н. Бабчаном и Д. Банхартом для повышения вязкости сплава при производстве алюминиевых металлопен для предотвращения коагуляции пор. Авторы выявили, что самопроизвольное разрушение в расплаве покрытых изнутри оксидом кислородсодержащих пузырей происходит при содержании кислорода в смеси 8 – 21 %. Однако, понятно, что этот уровень связан с конкретными условиями эксперимента, прежде всего с изменением гидростатического давления при всплытии. Разрушение оксидных плен в объёме расплава приводит к формированию не только оксидных включений, но и оксидных пор, сэндвичевых (двойных) оксидных пленок, которые снижают механические свойства сплава. В случае получения металлопен механические свойства имеют подчиненное значение, более важна изотропность – это функциональный материал, а для конструкционных материалов наличие таких дефектов является неприемлемым. Для исключения их образования **необходимо обеспечить разрушение оксидных пузырей не в объёме, а на зеркале расплава.**

Одним из вариантов решения этой проблемы являлась запатентованная технология фирмы Lanxide Co, в которой оксидные пленки разрушались при фильтрации алюминиевого расплава через пористую насадку. Но эта технология не нашла широкого применения вследствие дороговизны.

Другая технологическая возможность решения проблемы разрушения оксидных плен на зеркале расплава была обнаружена случайно. В 2011 году

на производственных мощностях предприятия ООО «Уралпромлитъ» (г. Каменск–Уральский Свердловской области) расплав алюминиевого сплава был по ошибке продут газообразным кислородом вместо аргона. Однако ошлакования расплава не произошло. По наблюдениям разлильщиков расплав имел исключительно низкую вязкость и не образовывал при разливке оксидных плёнок. Полученные отливки имели очень качественный отпечаток, облой. 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. На предприятии был проведён промышленный эксперимент с выполнением условий, предшествовавших данному феномену, который продемонстрировал аналогичные результаты. При исследовании шлифов не было обнаружено оксидных пузырей (что указывало на разрушение кислородсодержащих пузырей на зеркале расплава), но обнаружены оксидные пленки были значительных размеров (около 300 мкм) и саже–коксовые включения. Образцы, отобранные на механические испытания, демонстрировали рост предела прочности относительно исходного сплава и хрупкий характер разрушения. Способ получения композиционного материала был защищен патентом УРФУ, который принят за основу для представленного исследования.

Глава 2 «Технология получения алюмоматричного композита и методы его исследования»

В патенте, принятом за основу, катализатором разрушения оксидной пленки являются углеводороды, поскольку продувка кислородом без их присутствия, как показано Н. Бабчаном и Д. Банхартом, не приводит к разрушению оксидных пузырей вообще. Углеводороды в расплаве разлагаются на углерод и водород. И углерод, и водород не могут преодолеть оксидную пленку на поверхности кислородного пузыря и могут прореагировать с кислородом только на зеркале расплава, повышая его температуру. Но углерод формирует саже–коксовые включения, плотность которых близка к плотности расплава, они не всплывают на поверхность и снижают его прочность композита. А водородной пористости в полученном композите не обнаружено, что свидетельствует о его расходовании в процессе продувки. Таким образом, было принято решение использовать в качестве катализатора разрушения оксидной пленки водород, ввод которого в расплав осуществлялся в виде гидрида титана (II), который традиционно используется для насыщения алюминиевого сплава водородом при производстве алюминиевых пен.

Лабораторная установка для изготовления опытных образцов представляла шахтную печь с регулятором температуры, в которую была

установлена кварцевая продувочная фурма. Расплав плавился в маршаллитовом с пассивированной муллитовой поверхностью тигле. Технический кислород поставлялся в расплав с помощью трассы, горячим концом которой служила фурма из кварцевого стекла. При достижении перегрева расплава на 50 °С над температурой ликвидус в расплав погружается колокольчик с фольгой, заправленной гидридом титана. Продувка техническим кислородом производилась с расходом 10 – 20 ед. по ротаметру ГУЗ 0,63. Свидетельством окончания процесса насыщения расплава частицами является рост шлаковой шапки, связанный с полным удалением необходимого для разрушения оксидных пузырей водорода из расплава. Длительность продувки около 60 минут. По окончании продувки фурма извлекается, прекращается подача кислорода, шлака удаляется с помощью литейной ложки. Далее тигель извлекается из шахты печи, и полученный композит разливается в форму на основе песчано–глинистой смеси. В качестве модельной оснастки использована модель с 3 стандартными образцами для испытаний на временное сопротивление разрушению при растяжении.

Закристаллизовавшаяся отливка выбивается из 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.

Для исследования структуры композита были задействованы следующие методы электронного анализа, показаны физические принципы их реализации:

- Атомно–эмиссионная спектроскопия для исследования химического состава фаз.
- Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия для изучения качественного и количественного состава фаз.
- 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.
- Исследование морфологии поверхности сканирующим зондовым микроскопом для идентификации фаз.
- Рентгеновская дифрактометрия для идентификации фаз.

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

Задачей технологического процесса является получение композита, насыщенного не протяженными оксидными пленками, а оксидными включениями размером значительно меньше зёрен, чтобы они могли обеспечивать упрочнение сплава, блокируя движение вакансий и

дислокаций, зернограничное проскальзывание. 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.

Были опробованы сплавы различных систем по ГОСТ 1583–93: АМг10, АМ5, АК7Ц9, ВАЛ10, АК12ч, АК7. Эксперимент со сплавом АМг10 пришлось остановить из-за резкого разогрева тигля. Медьсодержащие сплавы продемонстрировали оксидную пористость, что свидетельствует о разрушении оксидных пузырей не на зеркале, а в объёме расплава. В композите на основе сплава АК7Ц9 судя по отсутствию оксидной пористости, разрушение пленки происходит на зеркале расплава, но оксидный компонент присутствует в виде коротких плен размером около 5 мкм, которые собираются в «острова», армируя сплав крайне неравномерно. В композите на основе АК12ч пористости также нет, но оксидный компонент присутствует в виде плен значительных размеров, до 300 мкм, разрушение на дисперсные частицы не происходит. Сплав АК7 дал наилучший результат, обеспечивая как отсутствие оксидной пористости, так и минимальный размер и изотропность распределения оксидных включений.

Для теоретической оценки влияния легирующих элементов на прочность оксидной плёнки, таким образом, можно использовать теорию образования защитного оксида легирующего элемента. 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:

$$\alpha = \frac{V_{ок}}{V_{Ме}} = \frac{M_{ок} * \rho_{Ме}}{n * A_{Ме} * \rho_{ок}}$$

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

Фактор Пиллинга–Бэдвордса в диапазоне 1,2 – 1,4, наиболее близком к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2) 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. Поэтому не удалось получить композит на основе сплава АМг10 – водород проникал сквозь несплошную оксидную пленку всплывающих пузырей, что привело к резкому разогреву расплава в тигле. При большем значении фактора плёнки являются сплошными, оксиды примесей в них являются концентраторами

напряжений. Расчётные значения фактора Пиллинга–Бэдвордса (α) для основных легирующих элементов литейных алюминиевых сплавов представлены в табл. 2.

Из результатов экспериментов видно, что критическим значением фактора Пиллинга–Бэдвордса для разрушения пленки на зеркале расплава является уровень 1,64 – 1,77. Использование системы с легирующими компонентами с фактором Пиллинга – Бэдвордса ниже критического (АК7Ц9) обеспечивает разрушение оксидной пленки на зеркале расплава, но не даёт высокой дисперсности оксидных включений. Наилучший результат дал сплав АК7 с содержанием железа около 1 %.

Таблица 2 – Расчёт фактора Пиллинга–Бэдвордса оксидов компонентов алюминиевого сплава

Оксид	$M_{ок}$, г/моль	ρ_{Me} , г/см ³	M_{Me} , г/моль	$\rho_{ок}$, г/см ³	α
MgO	40,3	1,74	24,3	3,58	0,81
γ -Al ₂ O ₃	102,0	2,70	54,0	3,95	1,29
ZnO	81,4	7,13	65,4	5,61	1,58
3Al ₂ O ₃ *2SiO ₂	426,2	2,65	218,0	3,15	1,64
CuO	79,5	8,92	63,5	6,31	1,77
Fe ₂ O ₃	159,7	7,87	112,0	5,24	2,14

Следовательно, разрушение оксидной пленки на мелкие фрагменты обеспечивается незначительным количеством легирующего компонента, на грани примеси, но с максимально высоким уровнем фактора Пиллинга – Бэдвордса. Это сплавы АК7 и АК9. Так как их 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.

Глава 3 «Анализ формирования структуры алюмоматричного композита»

Механические свойства образцов, измеренные на разрывной машине Instron 3384, представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, разрушение образца из исходного сплава происходит после пластической деформации, демонстрируя характерное для данного сплава поведение. Механические свойства образца исходного сплава несколько ниже справочных значений, что может быть обусловлено наличием внутренних дефектов. С другой стороны, образцы композита демонстрируют хрупкое разрушение после незначительной пластической деформации. 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 в сторону повышения плотности дислокаций согласно уравнению Петча–Холла.

Таблица 3 – 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
Относительное удлинение, %	0,2	0,2	0,3	2,6

Атомно–эмиссионная спектроскопия для исследования химического состава фаз до и после обработки расплава системы Al–Si–Fe кислородом, представленная в табл. 4, показывает угар легкоокисляющихся элементов – магния, алюминия. Прирост титана произошел в результате ввода его в состав сплава в виде гидрида. 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.

Таблица 4 – Химический состав исходного сплава и композита

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 оптических изображений до и после продувки (рис. 1) показывает, что произошло измельчение пластинчатых фаз $FeSiAl_5$ и Si с соответствующим увеличением площади межфазного контакта с матричным алюминием.

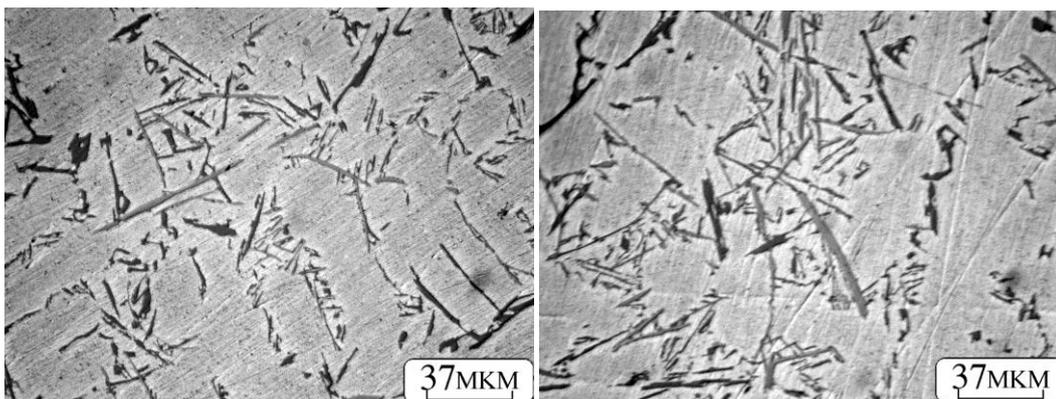


Рисунок 1 – Микроструктура исходного сплава и композита на основе АК7

Анализ оптической металлографии, сделанный по результатам 3 измерений, (табл. 5) 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, рост которых механически ограничивается осаждающимися на них частицами оксида. Измерения дендритного параметра проводились с применением пакета SIAMS 700.

Таблица 5 – Результаты металлографических измерений, среднее арифметическое

Сплав	Объемная доля эвтектики, %	Дендритный параметр – толщина междендритного слоя, мкм
Исходный сплав	14,0	19,5 – 1,8
Композит	15,0	20,5 – 3,8

Оксидные включения в композите наблюдаются оптически (рис. 2), и идентифицируются средствами РЭМ (EDS– анализ) (рис. 3–4).

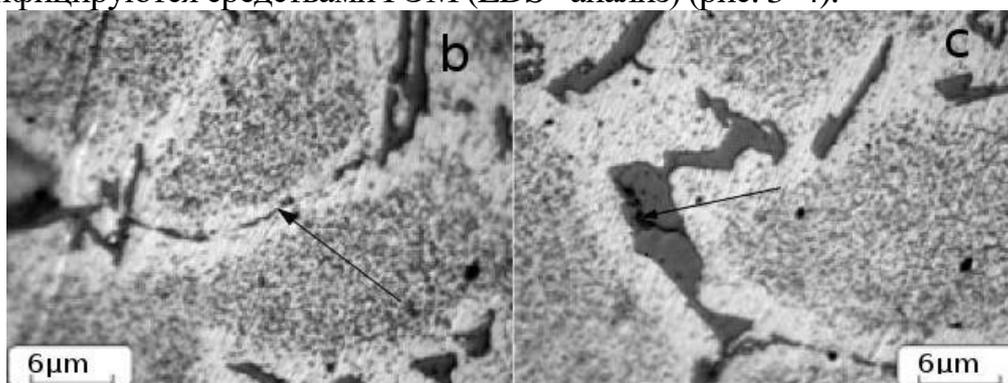


Рисунок 2 – Микроструктура композита на основе АК7: b – включения Al_2O_3 в алюминиевой матрице; c – включения Al_2O_3 в кристалле кремния

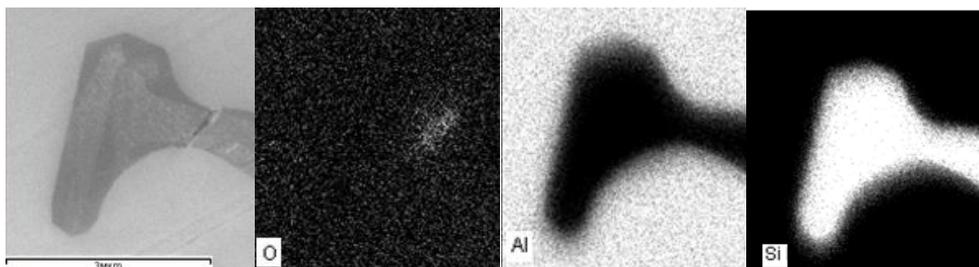


Рисунок 3 – Композит на основе АК7: РЭМ–изображение кристалла Si и карты распределения элементов

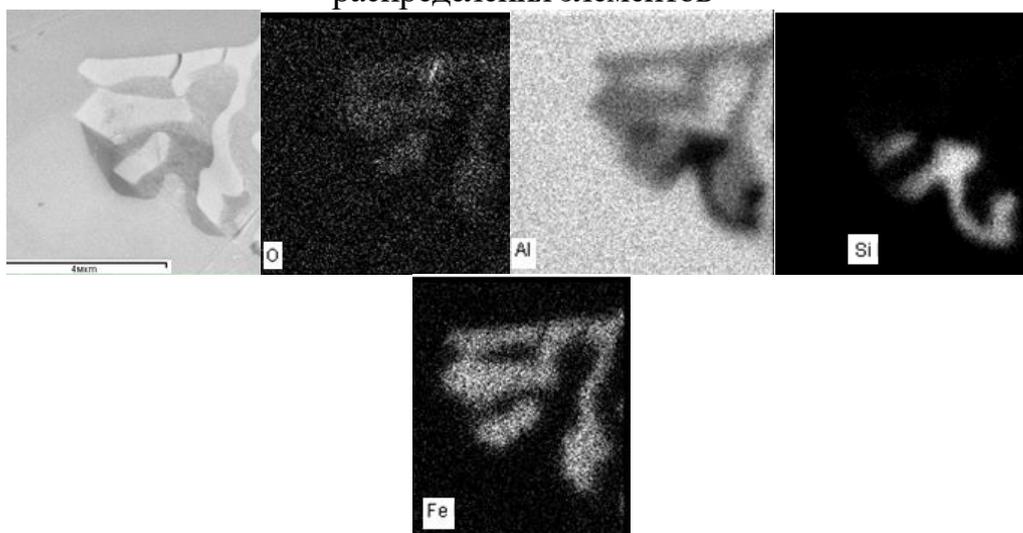


Рисунок 4 – Композит на основе АК7: РЭМ–изображение кристалла Fe_2SiAl_8 и карты распределения элементов

Оксидные включения обнаружены на РЭМ – изображении также и в алюминиевой матрице, они достаточно равномерно распределены, но в большей степени по границам субзерен, что также визуализируется средствами сканирующей зондовой микроскопии (рис. 5). Наложение карт разориентации кристаллитов в формализме углов Эйлера показывает преимущественно малоугловые границы в композите, в отличие от исходного сплава.

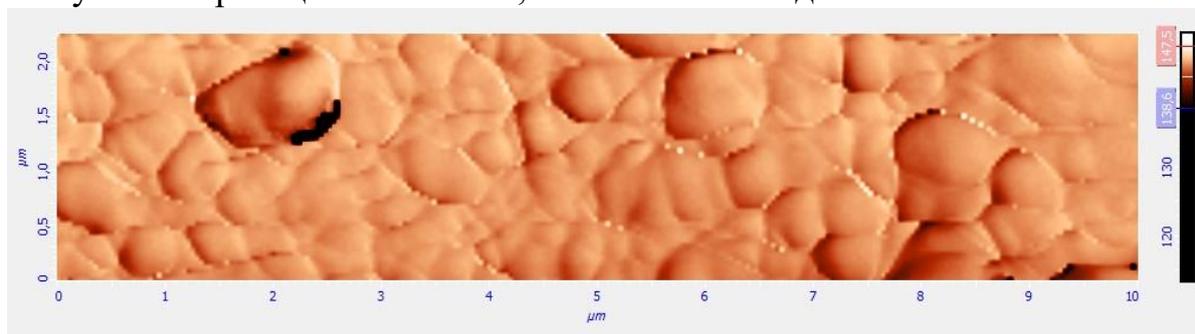


Рисунок 5 – СЗМ–изображение поверхности образца композита на основе АК7 (α -Al) (контактный режим, метод фазового контраста)

Наличие неметаллических включений по границам субзерен, в сочетании с малоугловыми границами, ограничивает межсубзеренное скольжение, и является причиной описанного выше хрупкого характера разрушения

полученного композита. Размер визуализированных на РЭМ изображении оксидных включений соответствует толщине оксидной пленки 150 – 300 нм, они имеют как изотропную, так и пластинчатую форму.

Проведённый анализ распределения субзерен по площади поверхности, полностью попавшей в область сканирования, показывает его соответствие нормальному распределению с не симметричной формой, при котором площадь субзерна не более 0,4 мкм². Это свидетельствует об измельчении субзеренной структуры вследствие ограничения роста субзерен из-за механического препятствия в виде частиц оксида.

Материальный баланс металла плавки (табл. 6), выполненный для оценки прироста массы плавки в результате насыщения оксидами, неожиданно показал снижение массы, даже без учета вводимого в систему кислорода.

Таблица 6 – Материальный баланс плавки

Расход	Номер опыта, г		
	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
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</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>

Учет прироста массы за счёт окисления не требуется, поскольку даже без него 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 алюминия по реакциям $4Al + O_2 = 2Al_2O$, $2Al_2O + O_2 = 4AlO$ при температуре 1 000 – 1 400 °С. Экспериментальное исследование температуры расплава (рис. 6) подтвердило рост и стабилизацию температуры расплава в процессе плавки на уровне, близком, но недостаточном для протекания реакций образования газообразных субокислов алюминия.

Для определения возможности разрушения оксидных пузырей при температуре 1 000 °С был проведен эксперимент с продувкой алюминиевого сплава кислородом без использования гидрида титана при вышеуказанной температуре. Эксперимент показал (рис. 7) наличие в сплаве значительного

количества мелких пор неправильной формы, вследствие разрушения кислородных пузырей непосредственно в расплаве, а не на его поверхности.

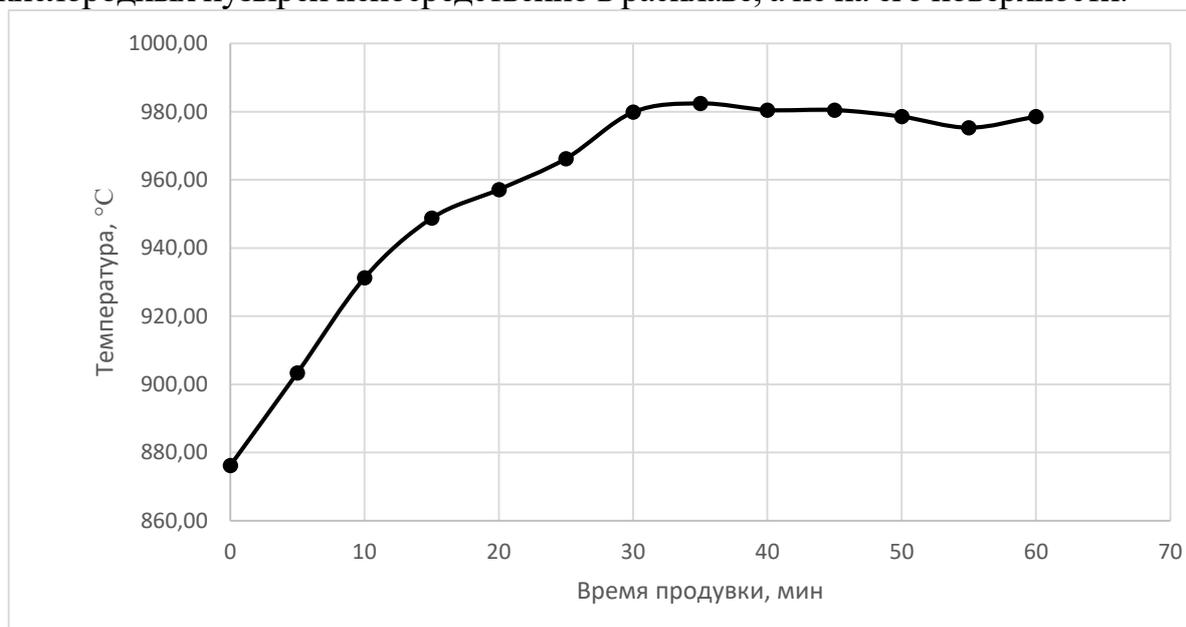


Рисунок 6 – Температурный режим продувки

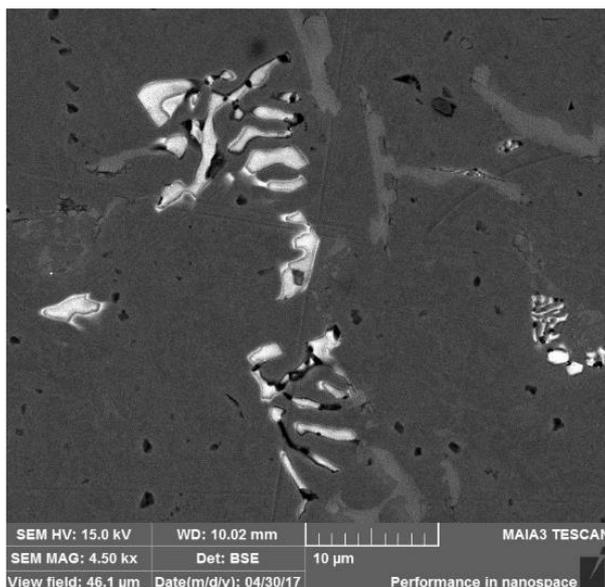


Рисунок 7 – Сканирующая электронная микроскопия продутого без гидрида титана образца

Таким образом, подъем температуры расплава до 1 000 °C и выше приведет к критическому разупрочнению оксидной пленки на поверхности пузырей, а температуры 980 °C недостаточно, что видно благодаря отсутствию пор на композите, полученном с применением гидрида титана. Следовательно, для обеспечения разрушения оксидной пленки пузырей на зеркале расплава необходимо обеспечить незначительный локальный перегрев, что и происходит при флотации водорода на зеркало расплава всплывающими пузырями с

последующим его горением. Общая схема процесса (рис. 8) включает последовательные стадии:

1. Формирование и отрыв кислородного пузыря от среза фурмы.
2. Всплытие пузыря с адсорбцией на поверхности оксида растворенного в расплаве водорода и образованием на поверхности водородных линз. При всплытии происходит падение гидростатического давления, оксидная пленка трещит, в трещины проникает алюминиевый расплав.
3. Водород, достигая зеркала расплава, горит, обеспечивая локальное повышение температуры, достаточное для образования газообразных субоксидов.
4. Алюминиевый расплав в трещинах оксидной пленки окисляется с образованием газообразных субоксидов, обеспечивая ее разрушение по трещинам и дефектам, образованным оксидами примесей. Кислород пузырями выходит в атмосферу печи.
5. Оксид алюминия от разрушенной оксидной плёнки армирует расплав, и равномерно распределяется в нем благодаря конвективным потокам при барботаже.

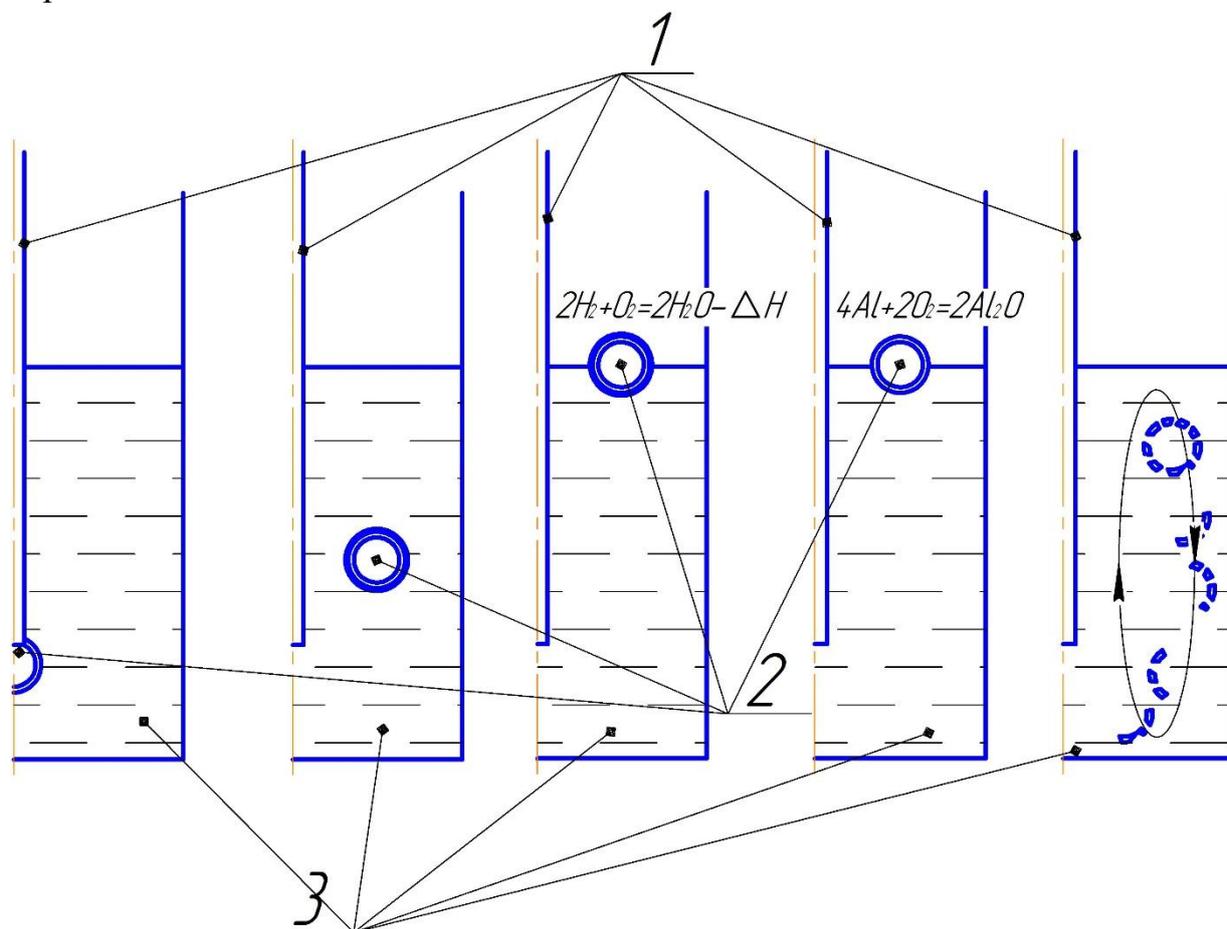


Рисунок 8 – Схема процесса: 1. Фурма. 2. Кислородный пузырь. 3. Расплав алюминийевого сплава

Для оценки доли образующегося в композите оксида алюминия была разработана физико–математическая модель, основанная на предложенной схеме процесса и известных зависимостях (табл. 7).

Таблица 7 – Основные формулы физико–математической модели формирования композита

Параметры	Математическое предположение	Источник
Диаметр пузыря	$d_b = \left[\left(\frac{6 * \sigma * d_n}{\rho_l * g} \right)^2 + 0,0242 * (V_g^2 * d_n)^{0,0867} \right]^{\frac{1}{6}}$	Мори К., Сано М.
Скорость подъёма пузыря	$\omega_{\Pi} = 0,70 * \sqrt{\frac{d_b * (\rho_l - \rho_r) * g}{\rho_l}}$	Борисов Г. С.
Масса оксида	$m_{Al_2O_3} = v_{отрыва} * t * \pi * d_b^2 * h_{Al_2O_3} * \rho_{Al_2O_3}$	Husson E.
Частота образования пузырей	$v_{отрыва} = \frac{6 * V_g}{\pi * d_b^3}$	

где V_g – расход газа, м³/с; ρ_l – плотность расплава, кг/м³; σ – поверхностное натяжение расплава, Н/м; d_n – внешний диаметр фурмы, м; d_0 – внутренний диаметр фурмы, м; ρ_r – плотность газа, кг/м³; $\mu_{ж}$ – динамическая вязкость расплава, кг*м/с; t – время продувки; $v_{отрыва}$ – частота образования пузырей; $h_{Al_2O_3}$ – толщина оксидной плёнки.

Результаты реализации модели в сравнении с экспериментальными данными, полученными на основе определения массы оксида, полученной в результате растворения алюминиевого композита в смеси бромистого калия и этилацетата приведены в табл. 8. Полученные расчетные данные по доле оксида в композите близки экспериментальным, но стабильно ниже, что может быть связано с истончением среза фурмы при продувке.

Таблица 8 – Доля оксида в металле

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Доля оксида в металле экспериментальная, масс %	5,1	4,8	4,3
Доля оксида в металле расчётная, масс %	4,4	4,5	3,3

Также проведен тепловой баланс плавки, в котором показано, что выделение тепла в результате алюмотермии и реакции горения водорода компенсируется теплоотводом в результате конвекции и излучения от зеркала расплава при температуре около 1 000 °С.

Для получения композиционного материала расплав подвергают наводороживанию. Водород используется в качестве источника энергии для реакции горения. Но водород в алюминиевых сплавах является источником водородной пористости. Однако, в композите пористости не наблюдается. Для

определения остаточного содержания водорода в сплаве был использован анализатор газов ONH-2000. Сравнение остаточной доли водорода дало устойчивую корреляцию с долей оксида: $\% (H \text{ ppm}) = f(Al_2O_3) = 4,7069 * (\% Al_2O_3) + 1,7034$. А моделирование оксида кубическими частицами с размерами, наблюдаемыми средствами микроскопии продемонстрировало, что отсутствие водородной пористости в композите есть следствие адсорбции водорода на оксидных частицах слоем, близким к моноатомному. Таким образом, из композита получают гидроплотные отливки, и предложенный метод предотвращения газовой пористости альтернативен традиционному – предлагается не очистка расплава от оксидных включений, а наоборот, значительное увеличение их удельной поверхности.

Железо, как известно, снижает коррозионную стойкость алюминиевых сплавов. С другой стороны, известно, что композиционные материалы на алюминиевой матрице с керамическими наполнителями имеют более высокую стойкость, чем исходные алюминиевые сплавы. Для оценки коррозионной стойкости композита было проведено исследование образцов, отлитых по технологии 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 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 однозначно 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 Spectromidex приведен в табл. 9.

Таблица – 9 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
АК7пч, %	Основа	7,150	0,102	0,125	0,424	0,219	0,321	0,184

Испытания образцов в 7 % соляном тумане проводились в камере КСТ-1 на подвесках согласно стандарту ASTM-B117 при температуре 22 °С в течение 300 часов. Коррозионная стойкость была определена по изменению массы образцов, измеренной на аналитических весах. Результаты измерения массы образцов представлены в табл. 10. Согласно полученным результатам коррозионная стойкость композиционного материала с высокой долей железа и чистого по железу сплава очень близки. Таким образом, исследованный композиционный материал может быть рекомендован как коррозионностойкая альтернатива сплавам с повышенным содержанием железа, используемым для литья под давлением.

Таблица 10 – 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	22,1	6,80
Сплав АК7пч			
Образец 1	24,23	22,59	6,76
Образец 2	24,31	22,48	7,52

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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Finkelstein, A. Microstructures, mechanical properties ingot AlSi7Fe1 after blowing oxygen through melt / A. B. Finkelstein, O. A. Chikova, A. Schaefer // Acta Metallurgica Slovaca. – 2017. – V. 23. – № 1. – с. 4–11. – 0,5 п. л. / 0,125 п. л. – (Scopus).

2. Finkelstein, A. Study of Al–Si Alloy on its microstructure and mechanical properties / A. Finkelstein, A. Schaefer, O. Chikova, K. Borodianskiy // Materials. – 2017. – V. 10. – № 7. – 786. – 0,5 п. л. / 0,125 п. л. – (Scopus).

3. 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. – V. 119. – № 7. – с. 685–690. – 0,375 п. л. / 0,125 п. л. – (Scopus).
4. 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. – 0,2 п. л. / 0,05 п. л.
5. 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. – V. 61. – № 1. – с. 108–111. – 0,4 п. л. / 0,15 п. л. – (Scopus).
6. Finkelstein A. Dehydrogenation of AlSi7Fe1 Melt during In Situ Composite Production by Oxygen Blowing / A. Finkelstein, A. Schaefer, N. Dubinin // *Metals*. – 2021. – V. 11. – № 4. – 551. – 0,675 п. л. / 0,225 п. л. – (Scopus).
7. Finkelstein A. Aluminum alloy selection for in situ composite production by oxygen blowing / A. Finkelstein, A. Schaefer, N. Dubinin // *Metals*. – 2021. – V. 11. – № 12. – 1984. – 0,75 п. л. / 0,25 п. л. – (Scopus).

Патенты:

8. Патент 2712675 Российская федерация, МПК C22C1/10, C22C49/06. Способ получения литого композиционного материала / Финкельштейн А. Б., Чикова О. А. и др. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» – № 201744970/01/ заявл. 20.12.2017, опубл. 30.01.2020.

Другие публикации:

9. Finkelstein, A. Strength of oxide skin on aluminium melts / A. Finkelstein, A. Schaefer, D. Husnullin, M. Mahmud Zoda // *The ninth international conference on Material Technologies and Modeling MMT*. – Ariel : Ariel University. – 2016. – № 1. – с. 26–31. – 0,375 п. л. / 0,09375 п. л.
10. Финкельштейн, А. Б. Оксидаль / А. Б. Финкельштейн, О. А. Чикова, А. А. Шефер, М. Махмудзода // *Международная научно–техническая конференция, посвящённая 150–летию факультета «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н. Э. Баумана*. – М. : ИИУ МГОУ. – 2019. – *Инновационные технологии в литейном производстве*. – с. 129–133. – 0,3125 п. л. / 0,078125 п. л.