

УДК 621.74 + 620.17 + 620.19

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-TiC

Ант.А. Ермошкин, Анд.А. Ермошкин, А.Р. Луц

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: nerev89@ya.ru

Показана актуальность исследования алюминиевых композиционных сплавов и применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения сплавов системы Al-TiC. Описан процесс подготовки шихты и получения композиционного сплава. Представлены результаты исследований механических и коррозионных свойств алюмоматричных композиционных сплавов, модифицированных наноразмерными частицами карбида титана TiC. Исследовались сплавы составов Al-10%TiC, АК7+10%TiC и АК9ч+10%TiC, а также исходные матричные материалы: чистый алюминий и АК9ч. Расчетным путем получили индекс пластичности. Эта величина показала, что экспериментальные образцы относятся к мелкокристаллическим материалам и наноматериалам. Показано, что добавление наноразмерных частиц карбида титана улучшает механические свойства исходных сплавов без ухудшения их коррозионной стойкости.

Ключевые слова: *алюмоматричные композиционные сплавы, армирующая фаза, наночастицы карбида титана, коррозионная стойкость, механические свойства, трибологические свойства.*

Неотъемлемой частью развития современного машиностроительного комплекса является внедрение новых высокоэффективных сплавов и технологий их получения. Разработка и применение композиционных материалов или просто композитов, которые состоят из матрицы и распределенных в ней армирующих элементов и благодаря этому обладают качественно новыми свойствами, является одним из перспективных направлений развития современного материаловедения и машиностроения. В последние годы возрос интерес к литым дискретно-армированным композиционным сплавам (КС), особую группу которых представляют алюмоматричные КС [1-4].

Повышенный интерес проявляется к алюминиевым сплавам, армированным частицами высокодисперсной фазы карбида титана (TiC), которая обладает уникальными свойствами: высокой удельной прочностью, модулем упругости, повышенным сопротивлением износу, жесткостью и т. д. [4, 5].

Для получения композитов наиболее экономически выгодными являются традиционные технологии литья. При этом в расплав вводят готовые упрочняющие частицы либо синтезируют их из исходных элементов или их соединений

Антон Александрович Ермошкин, аспирант.

Андрей Александрович Ермошкин (к.т.н.), ст. преподаватель кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Альфья Расимовна Луц (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Материаловедение и товарная экспертиза».

непосредственно в расплаве [5-7]. Перспективным методом получения композиционного сплава Al-TiC непосредственно в расплаве является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), известный за рубежом как технология in-situ. Данная технология имеет ряд преимуществ: низкие энергозатраты, высокая производительность, возможность получать различные структуры и свойства синтезируемого продукта и т. д. [5-8].

В Самарском государственном техническом университете были получены композиты системы Al-TiC методом СВС [8-10]. При получении композитов исходные шихтовые материалы смешивали в соотношении мольных частей, соответствующем стехиометрическому составу фазы TiC. При этом вводили флюсы и использовали следующие составы шихт: (Ti+C+5%Al+0,1%Na₃AlF₆) и (80%Ti+C+20%Na₂TiF₆), а также исследовали, как влияет магнитно-импульсная обработка (МИО) на свойства получаемых материалов. Смешанные порошки подвергали предварительной сушке для удаления влаги с поверхности порошков, затем СВС-смесь вводили в разогретый расплав, после чего наблюдалась активная СВС-реакция образования карбида титана, сопровождающаяся искро- и газовой выделением. В ходе реакции вязкость расплава снижается, повышается смачиваемость кристаллизующихся целевых фаз и увеличивается равномерность распределения при перемешивании. По прошествии экзотермической реакции горения температура в зоне ввода резко снижалась и наблюдалась быстрая кристаллизация образовавшейся фазы. Результаты металлографического анализа показали, что сплав имеет включения наноразмерных частиц карбида титана [9].

Сплавы, полученные в ходе исследования, исследовались на химические, механические и трибологические характеристики. К химическим характеристикам относится коррозионная стойкость полученных композиционных алюминиевых сплавов, модифицированных наноразмерными частицами карбида титана. Метод позволяет судить о скорости коррозии по потере массы образцов, помещенных в агрессивную среду. Для проведения испытаний применялись плоские образцы размерами 40×10×4 мм с отверстием под захват (пластины в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905), которые помещались в кюветку с агрессивной средой подвешенными в вертикальном положении так, чтобы не было контакта образцов со стенкой кюветки и друг с другом (см. рисунок). Продолжительность испытания в модельной среде H₂S составила 100 часов, при этом pH среды поддерживалось около 4,5, концентрация сероводорода составляла порядка 800 мг/л. После испытания состояние поверхности образцов можно характеризовать как потускнение без видимых продуктов коррозии. Далее образцы были повторно взвешены и рассчитана скорость коррозии (табл. 1).

Как видно из табл. 1, скорость коррозии композиционных алюминиевых сплавов, модифицированных наноразмерными частицами карбида титана, не превышает скорости коррозии чистого алюминия и силумина АК9ч. Тем самым можно сделать вывод о том, что добавки наноразмерных карбидов титана в сплавы на основе алюминия не снижают коррозионной стойкости этих сплавов.

Наиболее важными механическими характеристиками алюмоматричных композитных материалов являются: твердость, предел прочности, относительное удлинение, индекс пластичности, сопротивление пластической деформации, коэффициент трения и скорость изнашивания. Предел прочности, относительное удлинение, сопротивление пластической деформации определялись из диаграмм растяжения образцов алюминиевых композиционных сплавов [11]. В табл. 2 приведены результаты механических испытаний образцов композиционных

алюминиевых сплавов, модифицированных наноразмерными частицами карбида титана.

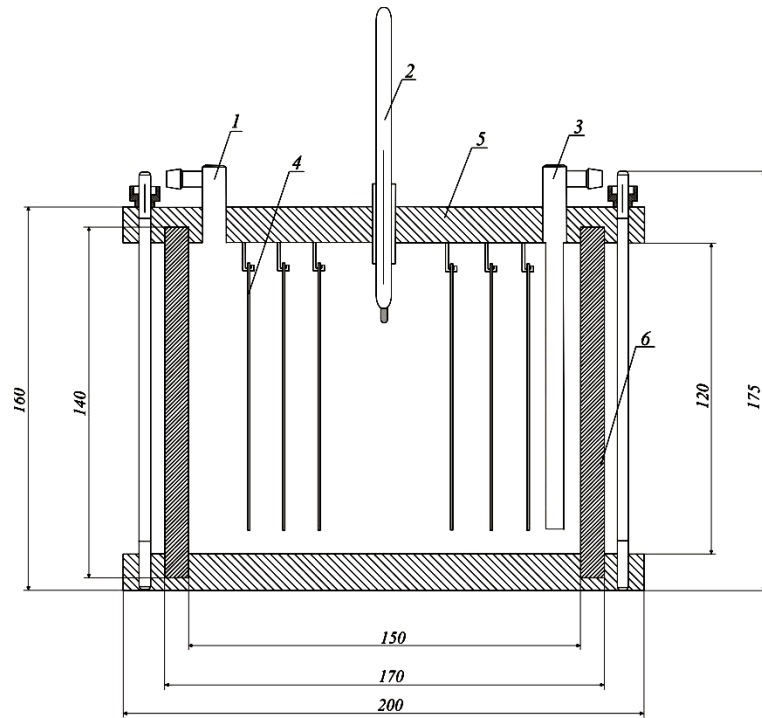


Схема кюветы для коррозионных испытаний:

1 – штуцер для удаления газов; 2 – термометр; 3 – штуцер для подачи инертного газа и модельной среды; 4 – образец для коррозионных испытаний; 5 – крышка кюветы; 6 – цилиндр

Таблица 1

Результаты эксперимента и расчета скорости коррозии

| Состав образца | Начальный вес, г | Вес после испытаний, г | Потеря веса после испытаний, г | Потеря веса на единицу площади, г/м ² | Скорость коррозии, г/м ² ·ч | Сред. скорость коррозии, г/м ² ·ч |
|----------------------------|------------------|------------------------|--------------------------------|--|--|--|
| Al (A7) | 4,31190 | 4,30900 | 0,00290 | 2,417 | 0,025 | 0,022 |
| | 4,31170 | 4,30940 | 0,00230 | 1,917 | 0,020 | |
| AK9ч | 4,28010 | 4,27840 | 0,00170 | 1,417 | 0,015 | 0,014 |
| | 4,27870 | 4,27710 | 0,00160 | 1,333 | 0,014 | |
| Al-10%TiC* | 4,41480 | 4,41420 | 0,00060 | 0,500 | 0,005 | 0,005 |
| | 4,45450 | 4,45380 | 0,00070 | 0,583 | 0,006 | |
| Al-10%TiC** | 4,66340 | 4,66130 | 0,00210 | 1,750 | 0,018 | 0,016 |
| | 4,61070 | 4,60900 | 0,00170 | 1,417 | 0,015 | |
| Al-10%TiC*** без МИО*** | 4,25320 | 4,25300 | 0,00020 | 0,167 | 0,002 | 0,002 |
| | 4,25230 | 4,25190 | 0,00040 | 0,333 | 0,003 | |
| AK7+6%TiC* | 4,27690 | 4,27460 | 0,00230 | 1,917 | 0,020 | 0,021 |

| Состав образца | Начальный вес, г | Вес после испытаний, г | Потеря веса после испытаний, г | Потеря веса на единицу площади, г/м ² | Скорость коррозии, г/м ² ·ч | Сред. скорость коррозии, г/м ² ·ч |
|----------------------------|------------------|------------------------|--------------------------------|--|--|--|
| с МИО | 4,27670 | 4,27420 | 0,00250 | 2,083 | 0,022 | |
| АК9ч+0,33% (АК7+6%TiC*) | 4,17950 | 4,17900 | 0,00050 | 0,417 | 0,004 | 0,004 |
| | 4,18640 | 4,18580 | 0,00060 | 0,500 | 0,005 | |
| АК9ч+0,2% (Al+10%TiC**) | 4,20360 | 4,20300 | 0,00060 | 0,500 | 0,005 | 0,007 |
| | 4,20430 | 4,20330 | 0,00100 | 0,833 | 0,009 | |

* Сплавы, синтезированные на составе шихты (Ti + C + 5%Al + 0,1% Na₃AlF₆).

** Сплавы, синтезированные на составе шихты (80% Ti + C + 20%Na₂TiF₆).

*** МИО – магнитно-импульсная обработка.

Таблица 2

**Механические свойства композиционных алюминиевых сплавов,
модифицированных наноразмерным карбидом титана**

| Состав | Предел прочности σ_B , МПа | Предел текучести $\sigma_T, \sigma_{0,2}$, МПа | Относительное удлинение δ , % | Относительное сужение ψ , % |
|--------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------------|
| Al (A7) | 81 | 67 | 9,4 | 20,0 |
| АК9ч | 189 | 138 | 4,2 | 4,0 |
| Al-10%TiC* | 233 | 172 | 3,3 | 2,8 |
| Al-10%TiC* | 206 | 155 | 3,8 | 2,4 |
| АК7 + 6%TiC* без МИО*** | 165 | 125 | 4,3 | 3,6 |
| АК7 + 6%TiC* с МИО*** | 161 | 120 | 5,6 | 5,9 |
| АК9ч + 0,33% (АК7 + 6%TiC*) | 172 | 117 | 4,8 | 5,2 |
| АК9ч+0,2% (Al+10%TiC**) | 181 | 126 | 4,0 | 5,2 |

* Сплавы, синтезированные на составе шихты (Ti + C + 5%Al + 0,1% Na₃AlF₆).

** Сплавы, синтезированные на составе шихты (80% Ti + C + 20%Na₂TiF₆).

*** МИО – магнитно-импульсная обработка.

Из результатов механических испытаний, представленных в табл. 2, видно, что предел прочности сплавов алюминия, армированных наноразмерными частицами карбида титана в различных соотношениях, значительно превышает предел прочности чистого алюминия.

Одной из основных характеристик материала является отношение его твердости к модулю Юнга (индекс пластичности) [11]. Эта величина характеризует способность материала к изменению своих размеров и формы в процессе деформации и может служить качественной сравнительной характеристикой сопротивления материала деформированию, т. е. отражает его структурное состояние. По

величине индекса пластичности все материалы могут быть разделены на три группы, различающиеся структурным состоянием. Первая группа – это крупнокристаллические материалы ($< 0,04$). К этой группе относятся в основном металлы и сплавы. Вторая группа – мелкокристаллические материалы и наноматериалы ($0,05 \div 0,09$): ее формируют материалы, подвергнутые высоким степеням деформации, – керамика, покрытия, в том числе вакуумно-дуговые покрытия на основе переходных металлов. Третья группа – материалы в аморфном и аморфно-нанокристаллическом состоянии ($> 0,1$). Для увеличения сопротивления деформации нужно при высокой твердости стремиться к минимально возможному модулю Юнга.

Сопротивление материала пластической деформации (его предел текучести) пропорционально отношению твердости, возведенной в кубическую степень, к модулю Юнга, возведенному в квадрат. То есть увеличение значения сопротивления металла пластической деформации должно приводить к возрастанию упругого восстановления материалов [8].

Результаты испытаний и расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Твердость, модуль упругости, индекс пластичности и сопротивление пластической деформации композиционных алюминиевых сплавов, модифицированных наноразмерными карбидами титана

| Состав образца | Твердость по Бринеллю $HV \cdot 10^{-1}$, МПа | Модуль упругости E , МПа | Индекс пластичности H/E | Сопротивление пластической деформации H^3/E^2 , МПа |
|-----------------------------|--|----------------------------|---------------------------|---|
| Al (A7) | 25,0 | 7279 | 0,03 | 0,29 |
| AK9ч | 68,8 | 7643 | 0,09 | 5,57 |
| Al-10%TiC* | 84,9 | 7839 | 0,11 | 9,96 |
| Al-10%TiC* | 84,9 | 7643 | 0,11 | 10,5 |
| AK7 + 6%TiC* без МИО*** | 62,4 | 8992 | 0,07 | 3,00 |
| AK7 + 6%TiC* с МИО*** | 62,4 | 8735 | 0,07 | 3,18 |
| AK9ч + 0,33% (AK7 + 6%TiC*) | 56,0 | 7643 | 0,07 | 3,01 |
| AK9ч+0,2% (Al+10%TiC**) | 62,4 | 6551 | 0,10 | 5,66 |

* Сплавы, синтезированные на составе шихты ($Ti + C + 5\%Al + 0,1\% Na_3AlF_6$).

** Сплавы, синтезированные на составе шихты ($80\% Ti + C + 20\%Na_2TiF_6$).

*** МИО – магнитно-импульсная обработка.

Как видно из табл. 3, все алюминиевые композиционные сплавы, модифицированные карбидом титана, имеют высокие значения твердости. Наблюдается значительный прирост твердости относительно чистого алюминия. Для всех образцов модуль упругости незначительно различается. Исходя из значений индекса пластичности три образца АКС входят в третью группу; по этим данным можно предположить, что включения в виде карбида титана имеют нанокристаллическую структуру. Остальные композиты находятся во второй группе. Значительную степень сопротивления пластической деформации имеют композиты с

матрицей чистого алюминия.

В настоящее время алюминиевые сплавы все чаще и чаще используют в узлах, которые работают в условиях трения. К основным свойствам сплавов, определяющим их главные функции в процессе трения, относятся износостойкость, коэффициент трения и нагрузка схватывания.

Изучение характеристик трения и износа осуществляли на машине трения, изготовленной на торцевом трибометре. Контртело представляло собой втулку из стали 17НЗМА. Процесс изнашивания проводили в масле при скорости вращения 580 об/мин относительно вращающегося образца. Обработка экспериментальных данных осуществлялась на компьютере с использованием программы Power Graph 3.0. Время наработки составило 1 час. Экспериментально определяли коэффициент трения, скорость износа, а также время работы до образования первых очагов износа. Коэффициент трения определялся как отношение силы трения к величине нормальной нагрузки на контртело. Коэффициент износа находили через отношение общей площади канавки износа к площади отпечатка, проявленного в местах полного износа поверхности образца после обработки поверхности специальным химическим составом. Результаты обработки экспериментальных данных и искомые трибологические свойства покрытий приведены в табл. 4.

Таблица 4

Трибологические свойства сплавов

| Состав материалов испытываемой поверхности | Нагрузка схватывания, кГс/см ² | Износ, мкм/час | Момент трения, Н·м | Коэффициент трения | Температура разогрева, °С |
|--|---|----------------|--------------------|--------------------|---------------------------|
| АК9ч | 52,7 | 2,0 | 0,74 | 0,063 | 95 |
| АК7ч+6%TiC* с МИО*** | 55,7 | 3,0 | 1,27 | 0,088 | 137 |
| АК9ч+0,2% (Al + 10%TiC**) | 54,0 | 2,5 | 0,73 | 0,062 | 86 |

* Сплавы, синтезированные на составе шихты (Ti + C + 5%Al + 0,1% Na₃AlF₆).

** Сплавы, синтезированные на составе шихты (80% Ti + C + 20%Na₂TiF₆).

*** МИО – магнитно-импульсная обработка.

Сравнение приведенных результатов показывает, что износостойкость и коэффициент трения разработанных сплавов соизмеримы с износостойкостью сплава АК9ч, однако нагрузка схватывания у сплавов, модифицированных наноразмерными частицами TiC, выше, что позволяет использовать эти сплавы в более нагруженных узлах трения.

Таким образом, сплавы, модифицированные наноразмерными частицами TiC, характеризуются высоким уровнем физико-механических и трибологических свойств при хорошей коррозионной стойкости. Это свидетельствует о перспективности проведения дальнейших исследований с расширением номенклатуры составов дискретной армирующей фазы, вводимых в традиционные сплавы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Tong X.C.* Fabrication of in situ TiC reinforced aluminum matrix composite / X.C. Tong, A.K. Ghosh // *Journal Of Materials Science*, (36) 2001.- P.4059-4069.
2. *Song M.S.* Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al-Ti-C elemental powders / M.S. 422 Song, B. Huang, M.X. Zhang, J.G. Li // *Int. J. Refractory Met. Hard. Mater.*, 2009. – vol. 27. – P. 584-589.

3. *Mazaheri M.* Comparison of microstructural and mechanical properties of Al–TiC, Al–B₄C and Al–TiC–B₄C / M. Mazaheri, R. Meratian, A. Emadi, R. Najarian // *Materials Science and Engineering*, 2013. – Vol. A 560. – P. 278-287.
4. *Михеев Р.С., Чернышова Т.А.* Дискретно армированные композиционные материалы системы Al–TiC (обзор) // *Заготовительные производства в машиностроении*. – 2008. – № 11. – С. 44-53.
5. *Chrysanthou A.* Self-propogating High-temperature Synthesis of TiC in molten aluminium / A.Chrysanthou, Z. Zhang, O.P. Modi, P. Egizabal // *IX Int. Symposium on Self-propogating High-temperature Synthesis (Dijon, France)*, 2007. – 1-5 July.
6. *Амосов А.П.* Литые СВС-композиты // *Литейное производство*. – 1999. – № 1. – С. 36-37.
7. *Амосов А.П., Никитин В.И., Никитин К.В., Рязанов С.А., Ермошкин А.А.* Научно-технические основы применения процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами // *Научные технологии в машиностроении*. – 2013. – № 8(26). – С. 3-9.
8. *Луц А.Р., Макаренко А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов. – Самара: СамГТУ, 2008. – 175 с.
9. *Луц А.Р., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Ермошкин А.А., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной фазы карбида титана из смесей порошков в расплаве // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2013. – № 3. – С. 28-35.
10. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г., Сычев А.Е.* Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристаллических зерен до наноразмерных частиц // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2006. – № 5. – С. 9-16.
11. ГОСТ 1497-84 (ИСО 6892-84). Методы испытания на растяжение.
12. *Mayrhofer P.H.* Structure–property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil // *Surface and Coatings Technology*, 2003. – Vol. 174-175. – P. 725-731.

Статья поступила в редакцию 13 марта 2014 г.

RESEARCH MECHANICAL AND CORROSION PROPERTIES COMPOSITE ALUMINUM ALLOYS AL-TiC

Ant.A. Ermoshkin, And.A. Ermoshkin, A.R. Lutz

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The addition of nano-sized particles of titanium carbide improves the mechanical properties of the alloys without degradation of the starting of the corrosion resistance. The relevance of the study of aluminum alloys and composite application of self-propagating high-temperature synthesis to produce alloys of Al-TiC is shown. Preparation process of the charge and a composite alloy is described. The results of studies of mechanical and corrosion properties of the composite alloys aluminum matrix modified nanoparticles of titanium carbide TiC are provided. Alloys compositions such as: Al - 10 % TiC, AK7 +10% TiC and AK9ch +10% TiC were studied, as well as the starting matrix materials: pure aluminum and AK9ch. The plasticity index was obtained by calculation. This value showed that the experimental samples are small crystal materials and nanomaterials. It is shown that the addition of nano-sized particles of titanium carbide improves the mechanical properties of the alloys without degradation of the starting of the corrosion resistance.

Keywords: *aluminum matrix composite alloys, reinforcing phase nanoparticles of titanium carbide, corrosion resistance, mechanical properties, tribological properties.*

Anton A. Ermoshkin, Aspirant.

Andrey A. Ermoshkin (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Al'fia R. Lutz (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.