

УДК 621.74 + 669.018

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-28-34

*А. Р. Луц***МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al-10%TiC, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ****Самарский государственный технический университет**

e-mail: alya_luts@mail.ru

Приведены результаты исследования влияния легирующей добавки меди в количестве 2,5–5,0 масс.% на структуру и фазовый состав композиционных материалов Al-10%TiC, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве. Показано, что в присутствии меди дисперсность армирующей фазы TiC не снижается, при этом наблюдается выделение из твердого раствора интерметаллической фазы CuAl₂, что в совокупности обеспечивает существенное повышение механических характеристик композиционного материала.

Ключевые слова: алюминий, медь, карбид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

*A. R. Luts***MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF Al-10%TiC
COMPOSITE MATERIALS DOPED WITH COPPER****Samara State Technical University**

The results of a study of the influence of a copper alloying additive in an amount of 2.5-5.0 wt.% on the structure and phase composition of Al-10%TiC composite materials obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis in the melt are presented. It has been shown that in the presence of copper, the dispersity of the TiC reinforcing phase does not decrease, while separation of the intermetallic CuAl₂ phase from the solid solution is observed, which together provides a significant increase in the mechanical characteristics of the composite material.

Keywords: aluminum, copper, titanium carbide, self-propagating high-temperature synthesis

Введение

Алюминиевые сплавы относятся к числу конструкционных материалов с малым удельным весом, хорошей технологичностью, коррозионной стойкостью и при этом ценовой доступностью, что делает их востребованными во многих отраслях промышленности. Однако их прочностные характеристики, особенно при повышенных температурах эксплуатации, недостаточны, в связи с чем ученые не прекращают поиск решений этого вопроса. Одним из направлений исследований является создание на основе алюминия композиционных материалов путем внедрения в его состав дополнительных высокопрочных частиц второй фазы, в качестве которой используются, преимущественно, тугоплавкие керамические соединения. Но из обширного ряда наполнителей наиболее перспективным является карбид титана, который имеет самые близкие к алюминию размерные параметры кристаллической решетки, что способствует хорошей адгезии, а также обладает высокими показателями твердости, модуля упругости, температуры плавления и химической стойкости [1].

Определяющим фактором, влияющим на микроструктуру и механические свойства подобных композиционных материалов, является метод их изготовления, всю совокупность которых классифицируют по фазовому состоянию матричной основы и на этом основании выделяют методы твердо- и жидкофазные [2]. К твердофазным следует отнести прессование, экструзию, прокатку, уплотнение взрывом, диффузионную сварку и т.д. Но твердофазные методы получения композитов требуют сложного аппаратного оформления, не всегда позволяют контролировать качество связи между армирующим наполнителем и матрицей, а также могут сопровождаться ростом зерна матрицы при горячей обработке. В свою очередь, жидкофазные методы, к которым относят механическое замешивание наполнителя, пропитку и литье под давлением, считаются более перспективными, поскольку позволяют получать изделия сложной формы с равномерным распределением армирующего наполнителя по объему матрицы и практически не требуют последующей механической обработки, но их недостатком может являться плохая смачиваемость.

мость керамической фазы расплавом и трудности с вводом наполнителя высокой дисперсности [3]. В связи с этим, особую актуальность приобретает принципиально новый подход, активно развивающийся в последнее время и заключающийся в синтезе армирующей фазы из исходных элементных компонентов непосредственно в расплаве алюминия. Данная технология, основанная на методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4], предложенная в 2006 г. на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета, характеризуется минимальными энергозатратами и реализуется в обычной плавильной печи. Первым результатом проведенного экзотермического взаимодействия компонентов шихты из порошков титана и углерода в расплаве алюминия стало получение композиционного материала Al-10%TiC с размерами частиц карбидной фазы на уровне 2–4 мкм [5]. Однако общеизвестно, что повышение дисперсности армирующей фазы, вследствие задействования механизмов Орована, Холла-Петча, несовпадения коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя и т.п., приводит к большему упрочнению материалов. В связи с этим, далее был проведен дополнительный комплекс исследований, который позволил установить, что применение таких приемов как использование флюса MX3 в количестве 0,1 % от массы плавки, применение крупнодисперсного порошка титана марки ТПП-7 или добавление порошка алюминия марки ПА-4 в порошковую шихту позволяет на порядок уменьшить размер синтезируемых частиц карбидной фазы: с 2–4 мкм до 0,17–0,35 мкм, т.е. достичь уровня ультрадисперсной армирующей фазы в составе образца Al-10%TiC; а добавка титаносодержащей соли Na_2TiF_6 в количестве 5 % от массы шихты в ее состав дает возможность синтезировать частицы карбида титана размером от 100 нм, т.е. достичь уровня нанодисперсной армирующей фазы. Сравнение механических показателей показало, что армирование ультрадисперсными и наноразмерными частицами карбида титана повышает прочностные характеристики композита Al-10%TiC в 2,5–2,9 раза по сравнению с чистым алюминием, в то время как армирование микронными частицами карбида титана (2–4 мкм) СВС-композита Al-10%TiC – всего лишь в 1,5–1,7 раза по сравнению с чистым алюминием, а, кроме

того, меньший размер армирующих частиц обеспечивает и трехкратное повышение ударной вязкости [6].

Однако, помимо увеличения дисперсности карбидной фазы, дальнейшее повышение механических характеристик композиционных материалов может быть достигнуто в результате легирования матричной основы путем реализации хорошо изученных механизмов твердорастворного или дисперсионного упрочнения. Наиболее распространенным легирующим элементом для алюминиевой основы является медь, наличие которой позволяет достичь удовлетворительного уровня прочности и жаропрочности, а также делает сплавы системы Al-Cu термически упрочняемыми. При высоких температурах медь растворяется в решетке алюминия в количестве до 5,7 %, а с понижением температуры растворимость меди уменьшается, достигая 0,1 % при 20 °С, при этом из твердого раствора выделяется упрочняющая θ -фаза состава CuAl_2 , имеющая сравнительно высокую твердость (530 HV) [7].

В ряде опубликованных исследований зарубежных авторов показана возможность получения подобных материалов. К примеру, в работе [8] были получены композиционные материалы на основе Al-4%Cu двумя методами: порошковой металлургией и механическим замешиванием в расплав. В первом случае с порошковой основой спекали 10 масс.% TiC двух разных средних размеров (1,5 и 2,5 мкм), во втором – в расплав вводили 5, 10, 15 и 20 об.% TiC с размером частиц 2,9 мкм. Хотя во всех образцах отмечается равномерное распределение карбидной фазы, в литом посредством РФА были выявлены только матричные фазы α -Al и CuAl_2 , а в спеченном присутствовали также интерметаллиды $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Показатели твердости и износостойкости были улучшены во всех случаях, однако литой образец с 20 об.% TiC показал максимальные характеристики. В другой работе [9], в качестве матрицы был использован алюминиевый сплав серии 2024, включающий 4,5%Cu, в состав которого вводилась приготовленная методом СВС лигатура Al-10%TiC. Сообщается, что процентное увеличение предела текучести и предела прочности при растяжении составило около 15 и 24 % соответственно, а твердость по Виккерсу увеличилась примерно на 35 %, хотя в составе образца, помимо фазы CuAl_2 , были идентифицированы также фазы Al_3Ti и Al_3C_4 различной морфологии.

Не менее важным является вопрос метода легирования. В традиционных технологиях основным способом ввода меди в расплав является, конечно, лигатурный метод, который нашел применение и при производстве композиционных материалов [10, 11]. Но практикуется также введение легирующих элементов в жидкий алюминий в виде порошков, и осуществляться оно может тремя способами: введение брикетированных порошков, зачастую с добавлением флюсов; введение кусков плавленной массы из флюса и введенного в него порошка металла; вдувание порошков легирующего металла с помощью инертного газа. Сообщается, что с увеличением дисперсности частиц легирующих элементов повышается и скорость их растворения в расплаве и, например, с уменьшением диаметра частиц марганца с 40 до 5 мм, скорость их растворения в расплаве увеличивается в 8 раз [12]. Таким образом, введение меди в виде порошка может быть эффективным приемом, однако, применительно к композиционным материалам, сообщается лишь о примере ввода в состав шихты порошкового соединения CuO , присутствие которого обеспечивает протекание экзотермической реакции $6\text{CuO} + 2\text{Al} = 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$, повышающей температуру расплава, что позволяет проводить СВС карбида титана при его начальных температурах 750–920 °С, однако при этом всегда присутствует побочный продукт в виде фазы Al_3Ti [13].

В целом, положительное влияние легирующей добавки меди на свойства композитов не вызывает сомнения, однако ее оптимальное количество, возможность ввода в виде порошка и влияние на дисперсность армирующей фазы карбида титана в составе СВС-композитов до сих пор не установлены, в связи с чем исследование данных вопросов было поставлено целью настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовались следующие компоненты: алюминий технический А7 (чистота 99,7 %), порошок меди ПМС-1 (чистота 99,5 %), порошок титана ТПП-7 (чистота 97,9 %), углерод технический П-701 (чистота 99,7 %), галоидная соль Na_2TiF_6 (массовая доля основного вещества не менее 99,0 %).

Для формирования матричного расплава в расплав алюминия при температуре 800 °С вводили порошковую медь в виде 3–4 навесок насыпной плотности, завернутых в алюминиевую фольгу, из расчета формирования образцов

композиционного материала с содержанием 2,5; 3,5 и 5 %Cu. Далее следовал подогрев расплава до температуры 900 °С, выдержка и поочередный ввод навесок из алюминиевой фольги, содержащих 10 масс.% СВС-шихты из взятых в стехиометрическом соотношении порошков титана и углерода технического с добавкой 5% Na_2TiF_6 .

Изготовление металлографических шлифов проводили на шлифовально-полировальной машине ПОЛИЛАБ П12МА с приставкой для работы в автоматическом режиме. Микроскопический анализ образцов проводился с применением растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6390A. Элементный химический состав осуществлялся методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на растровом микроскопе с применением приставки энергодисперсионных спектров Jeol JED-2200, концентрация компонентов определялась как среднее значение из 4–5 локальных измерений на разных участках. Оценка степени равномерности распределения армирующих частиц по объему производилась с использованием программной разработки для анализа структур литых металломатричных композиционных материалов на основе платформы ImageJ [14], согласно которой бинаризованное изображение разбивается на равные квадратные области, в каждой из которых вычисляется общее количество частиц и рассчитывается их среднее арифметическое количество на единицу площади поверхности, а затем вычисляется стандартное отклонение среднего числа частиц на единицу площади поверхности шлифа. Степень равномерности распределения частиц автоматически определяется как отношение стандартного отклонения к среднему арифметическому их числа. Полученное числовое значение может варьироваться от 0 до 1, где нулевое значение означает совершенно однородное распределение, а значение 1 соответствует крайне неравномерному (агломерированному) распределению. Исследование фазового состава осуществлялась с применением рентгенофазового анализа (РФА) посредством автоматизированного дифрактометра марки ARL X'trA (Thermo Scientific) при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 20 до 80 град со скоростью 2 град/мин Cu -излучения. Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Inspekt 200 по ГОСТ 1497–84, твердость образцов – на твердомере ЗИП ТК-2М методом Бригелля по ГОСТ 9012–59.

Результаты и обсуждение

В ходе всех экспериментальных плавок сразу наблюдалась интенсивная СВС-реакция, сопровождающаяся активным искро- и газовыделением, а полученные микроструктуры синтезированных образцов, представленные на рис. 1, включают многочисленные мелкие частицы блочной формы с размерами 100–200 нм, приблизительно одинаковой и достаточно высокой степенью равномерности распределения –

0,39; 0,41 и 0,42 соответственно. Проведенный далее МРСА показал, что частицы состоят из титана и углерода, а в составе матрицы во всех образцах присутствует медь (рис. 2). Данные РФА свидетельствуют о том, что при содержании меди в количестве 2,5 %, она остается преимущественно в составе твердого раствора, а образцы с 3,5 и 5%Cu содержат уже достаточное количество фазы CuAl_2 , фиксируемое на их дифрактограммах (рис. 3).

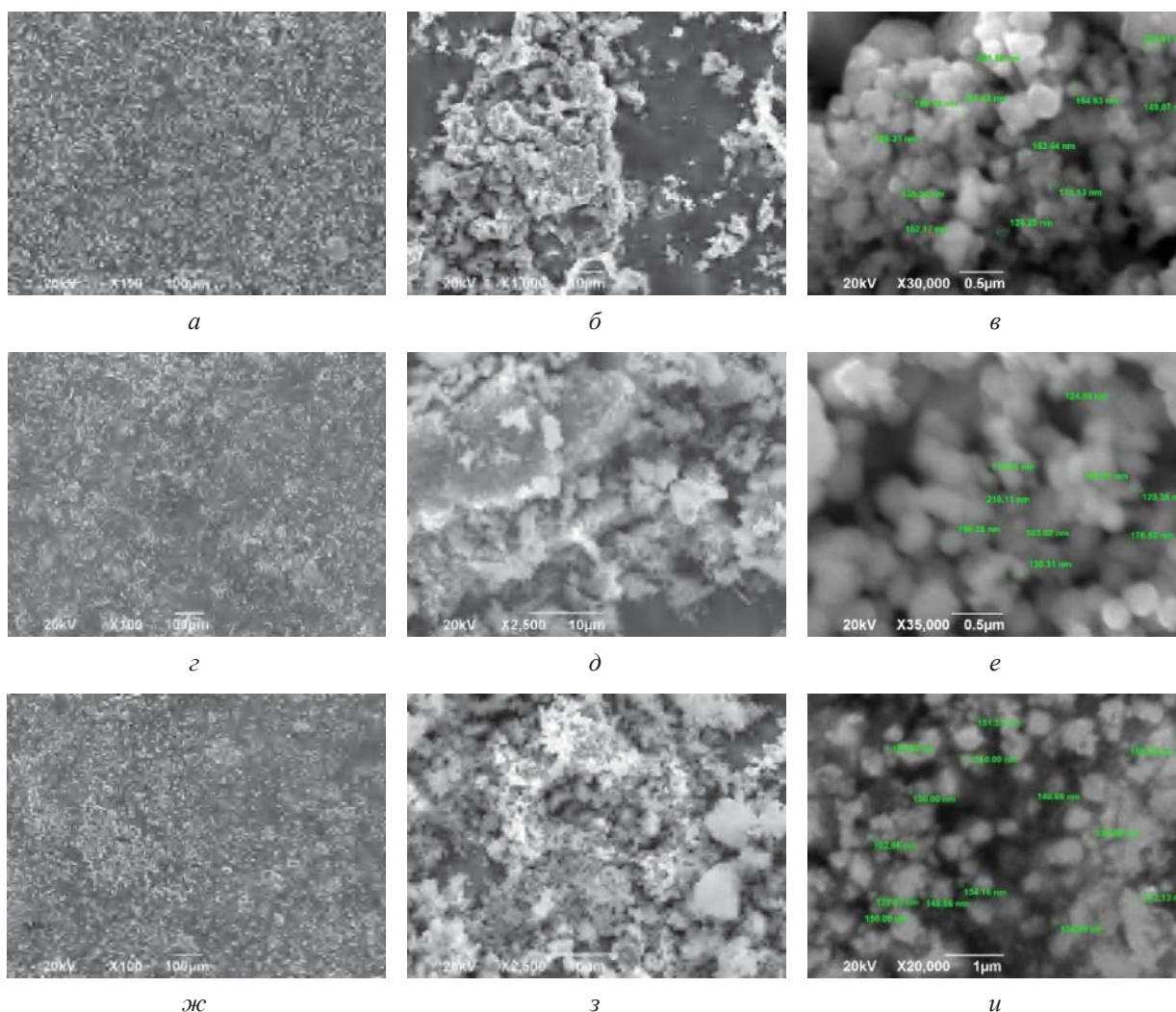
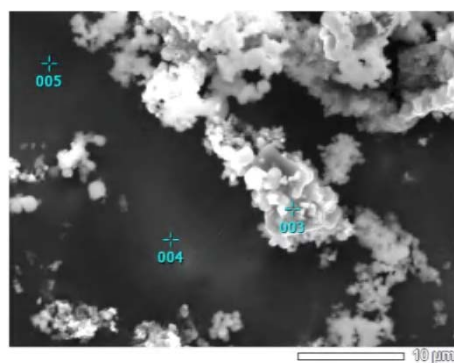


Рис. 1. Микроструктура образцов Al-10%TiC с легирующей добавкой меди:
а, б, в – 2,5%Cu; з, д, е – 3,5%Cu; ж, з, и – 5%Cu

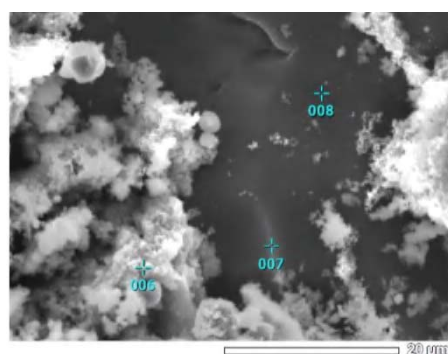
Предположено, что наличие многочисленных высокодисперсных частиц карбидной фазы вызывает искажения кристаллической решетки матричного алюминия и тем самым способствует дополнительному выделению меди из твердого раствора в составе θ -фазы, наличие которой,

в свою очередь, снижает температуру расплава в зоне реакции и таким образом препятствует росту в размерах частиц карбидной фазы и образованию ими агломератов, о чем свидетельствует сохранившийся уровень дисперсности частиц карбида титана на уровне 100–200 нм.



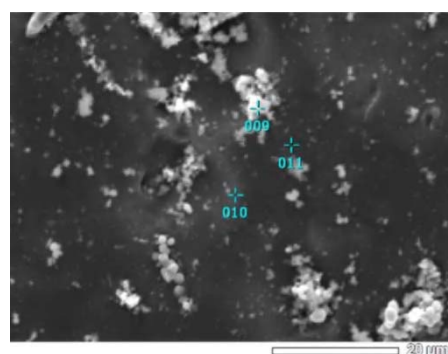
Номер маркера	Содержание элемента, масс.%			
	Al	Ti	C	Cu
003	2,13	67,78	30,09	–
004	91,11	7,39	–	1,5
005	90,93	9,07	–	–

а



Номер маркера	Содержание элемента, масс.%			
	Al	Ti	C	Cu
006	4,63	66,74	28,63	–
007	95,76	4,24	–	–
008	98,55	–	–	9,24

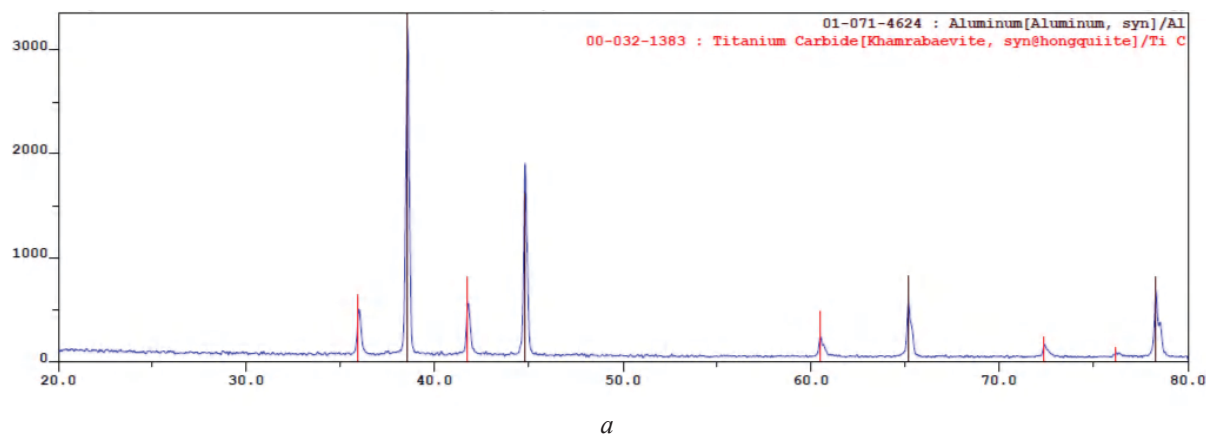
б



Номер маркера	Содержание элемента, масс.%			
	Al	Ti	C	Cu
009	22,73	39,68	37,17	0,42
010	95,86	2,97	–	1,14
011	97,46	–	–	2,54

в

Рис. 2. МРСА образцов Al-10%TiC с легирующей добавкой меди:
а – 2,5%Cu; б – 3,5%Cu; в – 5%Cu



а

Рис. 3. Дифрактограммы образцов Al-10%TiC с легирующей добавкой меди:
а – 2,5%Cu; б – 3,5%Cu; в – 5%Cu (См. также с. 33)

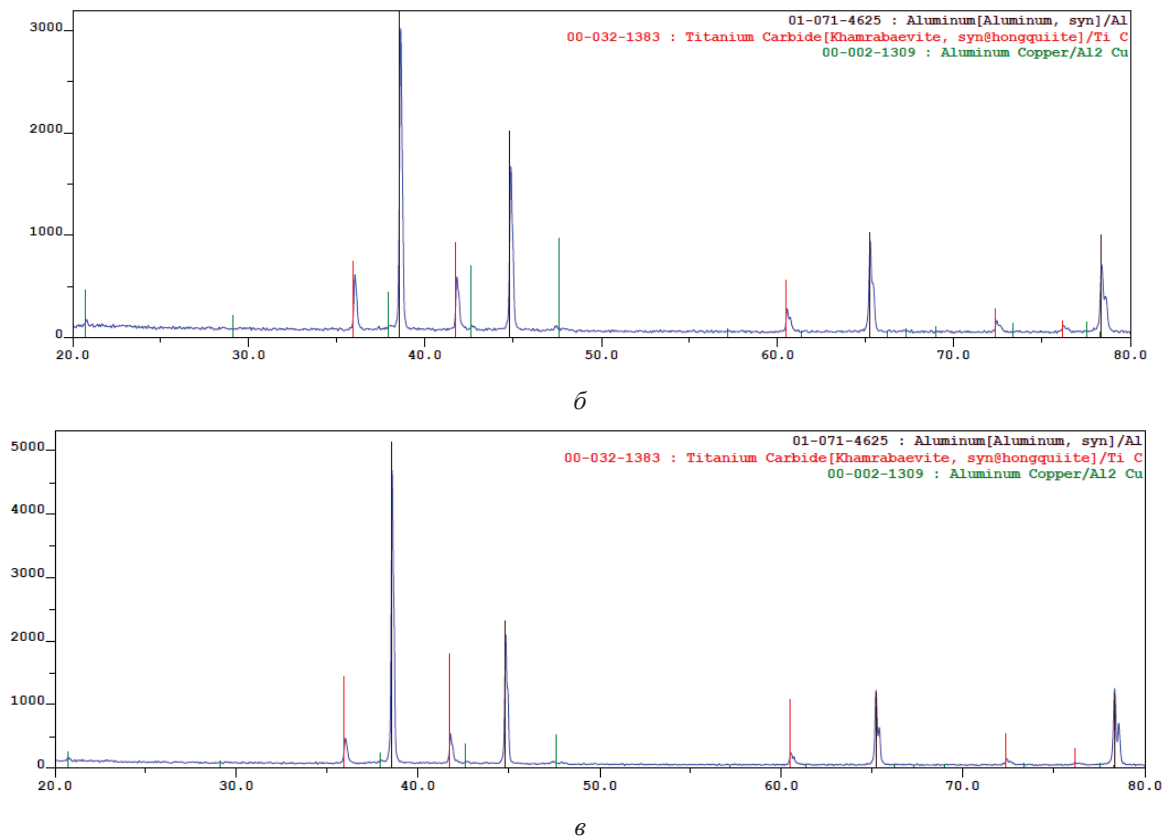


Рис. 3. Окончание

Несмотря на то, что присутствие фазы CuAl_2 установлено инструментально (рис. 3), по результатам электронной микроскопии на рис. 1 эта фаза не визуализируется, что может быть связано с ее малыми размерами. В работе [11] показано, что с увеличением в составе композиционного материала на основе $\text{Al-4,5\%Cu}$ массовой доли наночастиц TiC с размером 190,9 нм до 2 %, повышается плотность дислокаций, а размер матричного зерна снижается с 490 до 43 мкм, в результате чего возникает более высокая плотность границ зерен и затрудняется диффузия атомов меди, что ускоряет процессы зарождения θ -фазы и приводит к уменьшению ее размеров со 150 до 37 нм. Эту же тенденцию отмечают и в работе [15], где наночастицы карбида титана были сначала получены методом СВС из порошка титана и углеродных нанотрубок, а затем введены в расплав $\text{Al-5\%Cu}$ в количестве до 1 масс.%, и приводятся данные, что в матричном сплаве выделения полукогерентной θ' -фазы единичны и имеют размеры в ширину 10–15 нм, в длину 180 нм, тогда как в образцах композита их количество и равномерность распределения существенно увеличиваются, при этом размеры, наоборот, уменьшаются и состав-

ляют не более 2–5 нм в ширину и до 80 нм в длину. Повышение дисперсности соединения CuAl_2 является очень благоприятным фактором, поскольку известно, что одним из приемов для повышения прочности алюминиево-медных сплавов является добавка, например, кадмия, который повышает эффект старения именно за счет диспергирования упрочняющей θ -фазы [16]. В связи с этим логично предположение, что и в присутствии 10 масс.% ультра- и нанодисперсных частиц карбида титана, происходит выделение устойчивой против коагуляции высокодисперсной θ -фазы, что должно ограничивать проход дислокаций и приводить к повышению прочности, причем в тем большей степени, чем больше содержание меди.

Проведенный в заключение сравнительный анализ механических характеристик матричных основ и образцов композиционных материалов подтвердил, что совместное армирование 10% TiC и легирование 5% Cu позволяет повысить временное сопротивление на 44 % и твердость на 33 % при достаточном запасе пластичности и получить уровень свойств, сопоставимый с характеристиками промышленного сплава АМ5 (таблица).

Механические свойства основ и композиционных материалов [17]

Образцы	$\sigma_{0,2}$ [МПа]	σ_B [МПа]	δ [%]	Ψ [%]	НВ
Матричные основы					
Al (A7)	67	81	9,4	20,0	20,0
Al-5%Cu	65	136	11,7	24,2	48,0
Сплав AM5	—	188	7	8	61,7
Композиционные материалы					
Al-10%TiC	82	110	11,6	23,0	35,0
Al-5%Cu - 10%TiC	—	196	8	11	64,0

На основании полученных результатов можно заключить, что легирование медью композиционного материала Al-10%TiC позволяет сохранить высокий уровень дисперсности карбидной фазы, а к использованию следует рекомендовать добавку меди в количестве 5 масс.%, как обеспечивающую выделение наибольшего количества θ -фазы и, за счет этого, максимальное повышение механических характеристик получаемого композиционного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карбиды некоторых переходных металлов. Свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Карбиды титана и ванадия (обзор) / Ю. Л. Крутский, Т. С. Гудыма, И. Д. Кучумова, Р. Р. Хабилов, К. А. Антропова // Известия вузов. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65. – № 5. – С. 305–322. – DOI: 10.17073/0368-0797-2022-5-305-322.
2. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: учеб. пособие / Ю. А. Курганова, А. Г. Колмаков. – Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана. – 2015. – 141 с. – ISBN 978-5-7038-4082-5.
3. Жидкофазные технологии получения композиционных материалов. Матрицы. Упрочнители : учеб. пособие / Л. А. Мальцева, В. А. Шарапова : М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 120 с. – ISBN 978-5-7996-1033-3.
4. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов : учеб. пособ. / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов : под науч. ред. В. Н. Анциферова. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
5. Луц, А. Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов : монография / А. Р. Луц, А. Г. Макаренко. – Самара : Издательство Самарского ГТУ, 2008. – 175 с.
6. Применение процессов СВС для получения in situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана : обзор / А. П. Амосов, А. Р. Луц, Е. И. Латухин, А. А. Ермошкин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2016. – № 1. – С. 39–49.
7. Шеметев, Г. Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение : учеб. пособ. по курсу «Производство отливок из сплавов цветных металлов». Часть 1 / Г. Ф. Шеметев. – Санкт-Петербург : СПбГПУ [электрон. ресурс]. – 2012. – 155 с.
8. Comparative processing-structure-property studies of Al-Cu matrix composites reinforced with TiC particulates / Kaftelen H., Necip U., Gultekin G., M. Lutfi O., Hani H. // Composites: Part A. – 2011. – p. 812-824. DOI:10.1016/j.compositesa.2011.03.016
9. Fabrication and Characterizations of Mechanical Properties of Al-4.5%Cu/10TiC Composite by In-Situ Method / Kumar A., Manas M. M., Pradeep K.J. // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2012. – 11. p. 1075-1080.
10. Microstructure and Tensile Properties of In Situ TiCp/Al-4.5 wt.% Cu Composites Obtained by Direct Reaction Synthesis / Y.F. Liang, J.E. Zhou, and S.Q. Dong // Materials Science and Engineering A. – 2010. – 527. – p. 7955–7960. DOI:10.1016/j.msea.2010.08.098.
11. Remarkable improvement in strength and ductility of Al-Cu foundry alloy by submicron-sized TiC particles / G. Yi, H. Li, C. Zang, W. Xiao, C. Ma // Materials Science and Engineering. – 2022. – A 855. – 143903. DOI:10.1016/j.msea.2022.143903.
12. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов / В. И. Напалков, С. В. Махов, Б. Л. Бобышев, В. С. Моисеев. – М. : Теплотехник. – 2011. – 496 с. – ISBN: 978-5-98457-097-8.
13. Composites Fabricated by a Thermally Activated Reaction Process in an Al Melt Using Al-Ti-C-CuO Powder Mixtures. Part I: Microstructural Evolution and Reaction Mechanism / Y. H. Cho, J. M. Lee, S. H. Kim // Metallurgical and Materials Transactions. – 2014. – Vol. 45 A. – p.5667-5678. DOI: 10.1007/s11661-014-2476-x.
14. Разработка программного обеспечения для специальных задач металлографического анализа / И. В. Шабалин, Е. С. Прусов, В. Б. Деев // Литейное производство. – 2024. – № 5. – С. 27–30.
15. The nano-sized TiC particle reinforced Al-Cu matrix composite with superior tensile ductility / D. Zhou, F. Qian, Q. Jiang // Materials Science and Engineering. – 2015. – A 622. – p. 189–193. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.006.
16. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов : учеб. для вузов / Б. А. Колачев, В. Н. Елагин, В. А. Ливанов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : МИСиС. – 1999. – 416 с.
17. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурных композиционных сплавов (Al-2%Mn) -10%TiC и (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC при легировании порошковым марганцем / А. Р. Луц, А. П. Амосов, Е. И. Латухин, А. Д. Рыбаков, В. А. Новиков, С. И. Шипилов // Известия вузов. ПМ и ФП, 2018. – № 3. – С. 30–40. – DOI:10.17073/1997-308X-2018-3-30-40