

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Мостафа Ахмед Лотфи Мохаммед

**Структура и свойства композитов на основе алюминия с низким
коэффициентом термического расширения**

Специальность 05.16.01 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
Доцент, кандидат технических наук
Поздняков А.В.
НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:
Профессор, доктор технических наук
Золоторевский В.С.

Москва 2018

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Основным недостатком литейных алюминиевых сплавов на основе системы Al-Si (силуминов) является ограниченная возможность эксплуатации при повышенных температурах. За счет содержания большого количества кремния силумины имеют низкий коэффициент термического расширения. В результате отливки из силуминов перспективны для деталей, требующих высокой размерной стабильности при повышенных температурах, однако резкое снижение прочностных свойств ограничивает рабочие температуры деталей. Активные разработки новых энергоемких видов топлива предъявляют более жесткие требования к деталям двигателей внутреннего сгорания. В связи с этим требуются новые материалы, способные работать длительное время при повышенных температурах, сохраняя размерную стабильность.

Одним из наиболее перспективных путей сочетания высокой жаропрочности и низкого термического расширения является разработка композиционных материалов на основе более жаропрочной матрицы, армированной жаропрочными частицами с существенно более низким, чем алюминиевые сплавы коэффициентом термического расширения.

Цель работы

Целью работы является разработка состава и технологии получения нового жаропрочного композиционного материала с низким коэффициентом термического расширения на основе алюминиевого сплава, армированного керамическими частицами.

Основные задачи:

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выбрать армирующие керамические частицы, которые позволили бы снизить коэффициент термического расширения и повысить прочность при повышенных температурах.
2. Установить влияние типа частиц и их количества на микроструктуру, фазовый состав, термическое расширение и механические свойства при комнатной и повышенных температурах.
3. Разработать технологии получения композиционного материала, обеспечивающие высокую смачиваемость и однородное распределение частиц в матрице.

Научная новизна

1. Эмпирическим путем выявлены оптимальные параметры (температура расплава и подогрева частиц, скорость вращения мешалки) введения частиц карбида бора, нитридов кремния и бора, обеспечивающие высокую смачиваемость и однородное распределение керамических частиц в матрице, не требующие нанесения покрытий, особенно на нитриды.
2. Показано, что кристаллизация под давлением после механического замешивания частиц B_4C , BN и Si_3N_4 приводит к существенному снижению пористости, повышению смачиваемости и образования новых фаз на границе матрица-частица.
3. Установлено, что керамические частицы ускоряют кинетику распада алюминиевого твердого раствора. При этом частицы нитридов приводят к резкому разупрочнению до уровня матричного сплава и ниже.
4. Композиционный материал, армированный B_4C , имеет коэффициент термического расширения на уровне и ниже, чем у силуминов, что связано с вкладом очень высокого объемного модуля упругости B_4C .

Практическая ценность работы

1. Разработан новый жаропрочный композиционный материал Al-5%Cu-0,8%Mn-5% B_4C с низким коэффициентом термического расширения и способ его получения. На состав и способ получения материала получен патент РФ №2639088 опубл. 19.12.2017.
2. Предложена методика и сконструирован кокиль для оценки формозаполняемости и склонности к образованию кристаллизационных трещин при кристаллизации под давлением. На примере металломатричного композиционного материала (МКМ) Al-5%Cu-5% B_4C показано, что кристаллизация под давлением устраняет склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния керамических частиц B_4C , BN и Si_3N_4 на микроструктуру, термическое расширение, механические свойства при комнатной и повышенной температурах композиционных материалов на основе сплава Al-5%Cu, полученных методом механического замешивания частиц и кристаллизацией под давлением.

2. Механические свойства на сжатие и растяжение при комнатной и повышенной температурах, ползучесть, термическое расширение нового композиционного материала Al-5%Cu-0,8%Mn-5% B_4C .

3. Конечноэлементные модели испытания на ползучесть и работы поршня из МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5% B_4C , показывающие высокую сходимость расчетных и экспериментальных данных и возможность эксплуатации поршня, сделанного из композиционного материала, без значительной пластической деформации.

Достоверность результатов работы:

Обеспечивается воспроизводимостью результатов экспериментов и испытаний, выполненных с применением комплекса современных методов исследования и с использованием современного исследовательского оборудования, а также согласованием полученных результатов с литературными данными.

Личный вклад автора:

Автор непосредственно участвовал в постановке и проведении экспериментов в процессе всего цикла исследований, в обработке и анализе полученных результатов, в написании научных статей.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены

- На XVI Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых. Екатеринбург, 2015.
- На Международной конференции оgneупорщиков и металлургов. НИТУ «МИСиС» 6-7 апреля 2017
- На Международной конференции оgneупорщиков и металлургов. НИТУ «МИСиС» 19-20 апреля 2018

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в изданиях, включенных в перечень журналов рекомендованных ВАК, 4 работы в сборниках трудов научных конференций, получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из 6 глав, 11 выводов, библиографического списка из 108 наименований. Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц и 25 иллюстраций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, анализируется возможность применения композиционных материалов, обладающих высокой жаропрочностью и низким термическим расширением в сравнении с классическими поршневыми сплавами. Определены цель и задачи исследования.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы. В обзоре литературы рассмотрены особенности структуры и свойств литьевых алюминиевых сплавов на основе систем Al-Si и Al-Cu с целью обоснования выбора матричного сплава для проведения исследований. Проанализированы типы МКМ и способы их получения. Рассмотрены особенности термического расширения и механических свойств МКМ на основе алюминия и его сплавов.

По обзору литературы сделаны следующие выводы:

1. Исходя из рассмотрения структуры, фазового состава и свойств литьевых алюминиевых сплавов на основе систем Al-Si и Al-Cu определено, что алюминиевомедные сплавы могут являться наиболее перспективными для разработки МКМ с низким КТР.
2. Рассмотрены достоинства и недостатки основных методов получения МКМ. Показано, что наиболее перспективным и эффективным является метод механического замешивания частиц с последующей кристаллизацией под давлением.

Во второй главе рассмотрены объекты исследования, методы их получения и анализа. Объектами исследования служили МКМ на основе алюминиевых сплавов Al – 5%Cu и Al – 5%Cu – 0,8%Mn, армированные керамическими частицами B₄C, Si₃N₄, BN в концентрациях 2, 5 и 7% по массе. Для замешивания частиц в расплав была изготовлена титановая четырехлопастная лопатка. Две пары перекрестных лопастей расположены на расстоянии 20 мм друг от друга на титановом стержне диаметром 10 мм. Предварительно подогретые до 250 °C частицы вводили в расплав в концентрациях 2, 5 и 7% при температуре 900 °C, поскольку, начиная примерно с этой температуры, существенно повышается смачиваемость частиц расплавом. Подогрев частиц до температур выше 250 °C приводил к

частичному спеканию порошка, что существенно затрудняло его введение. Введение неподогретого порошка приводило к сильному застуживанию расплава и образованию крупных агломератов. Скорость вращения мешалки подбиралась эмпирически исходя из двух соображений: во-первых, для введения частиц необходимо было создать воронку в расплаве, во-вторых, при очень высоких скоростях происходило сильное газонасыщение расплава. Оптимально подобранная скорость составила примерно 450 об/мин. Расплав с частицами дополнительно перемешивали перед заливкой в стальной кокиль диаметром 50 мм и высотой 80 мм. Осуществляли свободную кристаллизацию и кристаллизацию под давлением до 100 МПа.

Для оценки литейных свойств МКМ был сконструирован и изготовлен стальной разъемный кокиль для кристаллизации под давлением. Внутренняя полость представляет собой стержень переменного сечения. При заливке можно оценить склонность сплава к горячеломкости и формозаполняемость. Расплав композиционного материала заливали в кокиль, предварительно подогретый до 200 °С, на поверхность расплава помещали пуансон и прикладывали давление в 100 МПа до полной кристаллизации расплава. Полученную отливку изымали из формы и анализировали поверхность на наличие кристаллизационных трещин и повторение формы матрицы в углах и переходах переменных сечений.

Шлифы для микроструктурных исследований подготавливали на шлифовально - полировальных установках Struers Labopol-5 и Metkon. Микроструктурный анализ проводили на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах. Для проведения микроструктурных исследований применяли электронный сканирующий микроскоп (СЭМ) TESCAN Vega 3 LMH и просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM 2100 высокого разрешения, фирмы JEOL, Япония. Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение по точкам 2,3 Å и по линиям – 1,4 Å, максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ и прямое увеличение составляет до 1,5 млн. раз. В качестве источника электронов используется катод LaB₆. Подготовку образцов ПЭМ проводили в 2 этапа: 1 - формирование лунки электролитическим утонением на установке Struers Tenupol-5; 2 - ионное травление образца до образования отверстия на установке PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan). В процессе приготовления образец подвергался бомбардировке ионами аргона с двух сторон, чтобы избежать переосаждения распыленного материала. Фазовый анализ проводили на СЭМ TESCAN Vega 3 LMH с энерго-дисперсионным детектором X-Max 80 и рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance.. Зонд СЭМ был сфокусирован с помощью электронных линз до размеров 0,1–1 мкм, что позволило анализировать состав элементов микроструктуры. Качественный элементный состав микрообъемов определяли сравнением наблюдаемых и табличных энергий характеристического излучения. Благодаря влиянию

различных факторов при использовании данного метода более тяжелые элементы в матрице из более легких дают заниженные значения концентрации. Поэтому при расчете состава вводили следующие поправки: поправка на поглощение, поправка на атомный номер, поправка на флуоресцентное возбуждение.

Образцы термически обрабатывали в муфельных электрических печах с вентилятором с точностью поддержания температуры около 1 К. Выдержку под закалку проводили в печи Nabertherm (максимальная рабочая температура 650 °C), а старение в печи Snol -1,6.2,3.0,8/9-M1 (максимальная рабочая температура 350 °C).

Твердость определяли методом Виккерса. На индентор подавалась нагрузка в 5 кг в течение 15 секунд. При проведении экспериментов использовалось 5-8 отпечатков на каждое состояние. Стандартная ошибка в определении среднего значения была в пределах ± 3 HV. Испытание на сжатие проводили на комплексе физического моделирования термомеханических процессов Gleeble 3800. Образцы для испытаний представляли собой цилиндры диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Сжатие проводили при комнатной и повышенных температурах. Нагрев до температур 200 и 250 °C проводили со скоростью 5 °C/мин. Сжатие проводили на величину истинной деформации 0,8 со скоростью 0,02 s^{-1} . Испытания на ползучесть проводили на цилиндрических образцах с резьбовыми головками на установке Instron M3. Рабочая длина образца составляла 15 мм, диаметр 5 мм. Испытания проводили при температуре 260 °C для сравнения со свойствами стандартных сплавов. Для которых известны литературные данные. Образцы находились под нагрузками 83, 98, 110, 125 и 140 МПа в течение одного часа. Определяли величину удлинения, которая достигается при каждой нагрузке за 1 час.

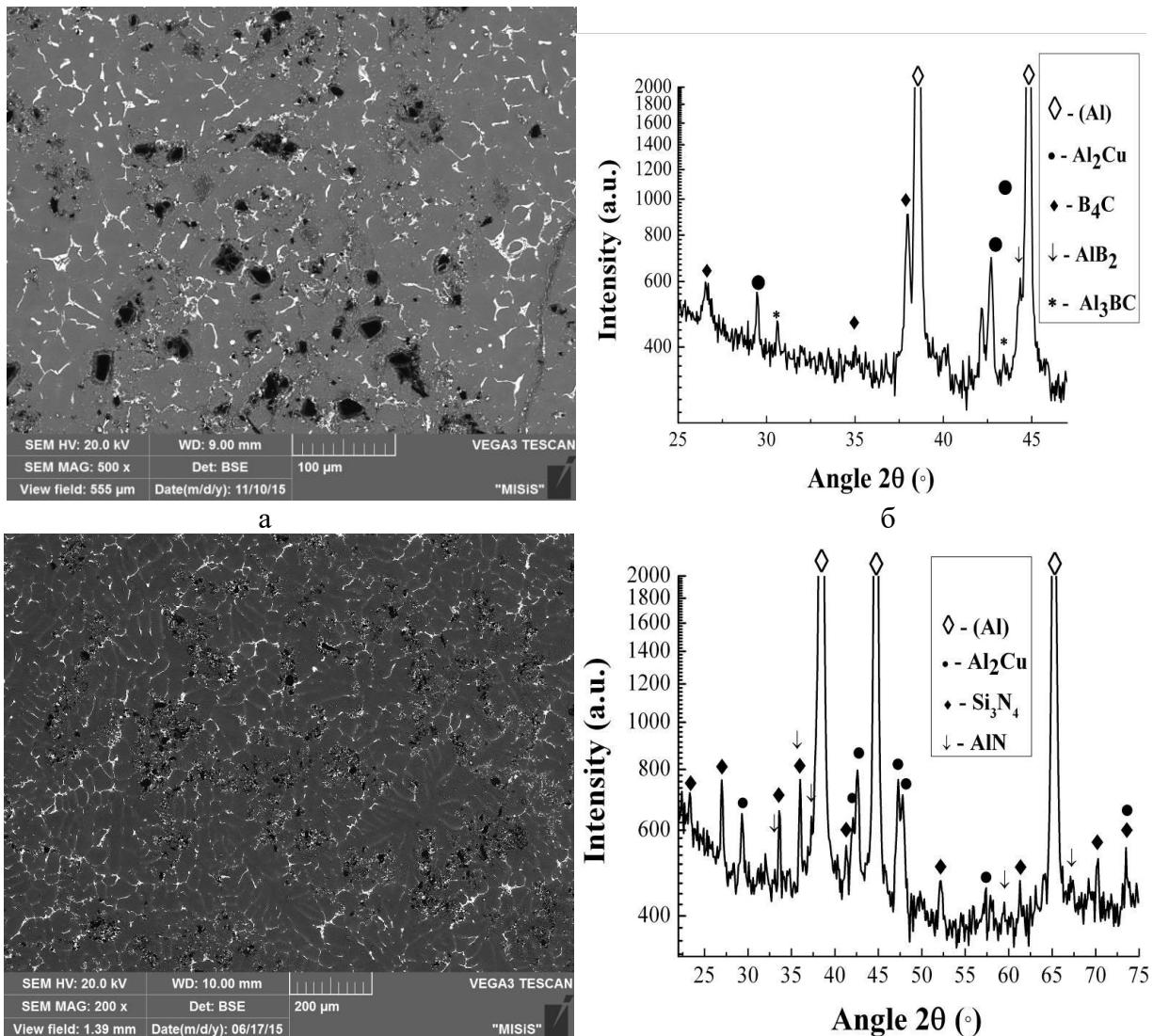
Пористость определяли по отклонению экспериментальной плотности от теоретической по формуле:

Средний линейный КТР определяли с использованием горизонтального дилатометра Linseis L75 в температурном интервале 20-200 °C, ошибка в определении не превышала 0,1 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Для моделирования испытания на ползучесть использована модель конечных элементов с программным обеспечением Deform 3D. Модель образца была разбита на 8000 элементов. Расчет проведен при температуре 260 °C и усилие 2000 Н. Для оценки работоспособности композиционного материала была построена конечноэлементная модель работы поршня. Модель была разбита на 50000 элементов. В качестве граничных условий были заданы условия теплообмена между поршнем и разогретыми продуктами сгорания, а также условия термического и деформационного взаимодействия с цилиндром

В третьей главе рассмотрены особенности структуры и фазового состава МКМ, армированных B_4C , Si_3N_4 , BN в количестве 2, 5 и 7% по массе и полученных при свободной кристаллизации и кристаллизацией под давлением. Несмотря на то, что частицы B_4C хорошо смачиваются расплавом, распределение их в матрице неоднородно. Из-за плохой смачиваемости нитридов бора и кремния большая часть частиц образует агломераты, и в результате однородного распределения частиц в матрице добиться не удается. На границах частица/матрица в большом количестве случаев присутствуют пустоты. К тому же нитрид бора, помимо собственной низкой плотности, имеет также низкую насыпную плотность, примерно в два раза меньше, чем у B_4C и Si_3N_4 , что еще в большей степени затрудняет его введение в расплав.

Далее были получены МКМ тех же составов методом кристаллизации под давлением. На рисунках 3.2-3.4 представлены соответствующие микроструктуры и рентгенограммы. Во всех МКМ кристаллизация под давлением привела к повышению однородности распределения частиц. Пор и пустот не наблюдается, каждая частица окружена матрицей.



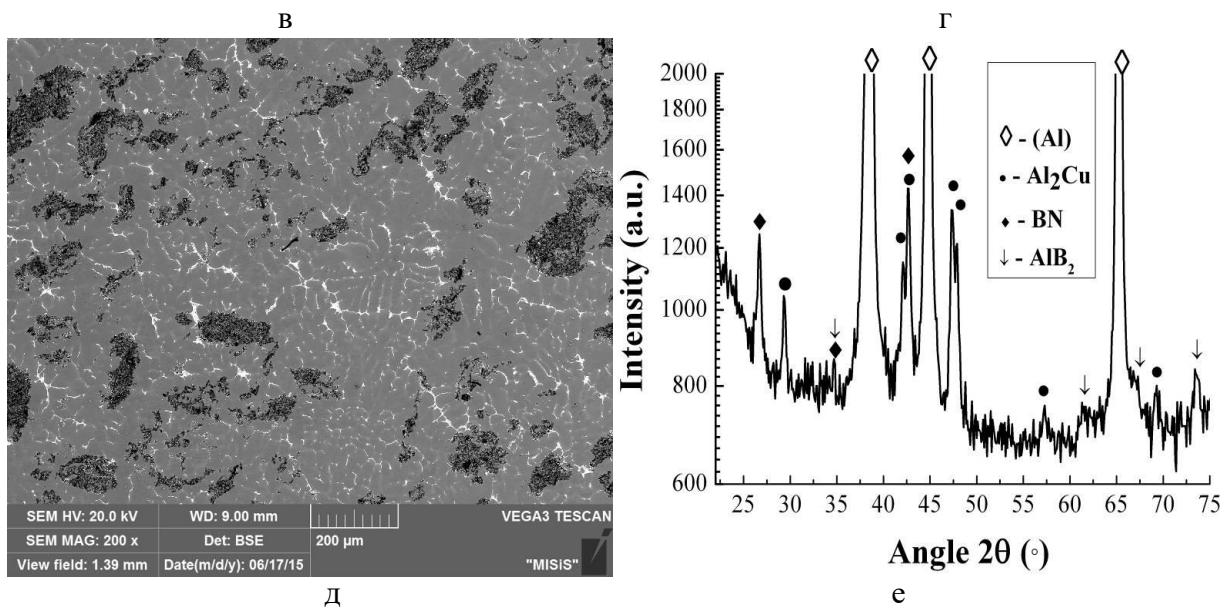


Рисунок 3.1. Микроструктуры (а,в,д) и рентгенограммы (б,г,е) МКМ после кристаллизации под давлением сплавов: Al-5%Cu-7%B₄C (а,б), Al-5%Cu-7% Si₃N₄ (в,г), Al-5%Cu-5%BN (д,е)

Повышение смачиваемости при кристаллизации под давлением привело к активации диффузии при взаимодействии армирующих частиц с матрицей. В результате на рентгенограммах МКМ были выявлены пики новых фаз AlB₂, Al₃BC (рисунок 3.1б), AlN (рисунок 3.1г) и AlB₂ (рисунок 3.1е) в МКМ, армированных частицами B₄C, Si₃N₄ и BN, соответственно. При этом стоит отметить, что только в МКМ с карбидом бора наблюдаются четкие, раздельные пики с высокой интенсивностью, отвечающие новым фазам AlB₂ и Al₃BC. В МКМ с нитридами выявляются перекрывающиеся другими фазами пики и пики с интенсивностью, близкой к фону.

На рисунке 3.2 представлены микроструктуры МКМ при больших увеличениях. Анализируя межфазную границу, удалось выявить диффузионную зону только в композиционном материале Al-5%Cu-B₄C (рисунок 3.2а). На снимках в характеристических излучениях Al, B и Cu отмечена белая линия, соответствующая границе частица/матрица на фото СЭМ (рисунок 3.2а). Как видно, левее границы, то есть в матрице отмечаются характеристические рефлексы бора и пониженная концентрация алюминия. Исследование тонкой структуры в ПЭМ позволило выявить наличие на границе матрица - частица B₄C фазы AlB₂ в МКМ Al-5%Cu-7%B₄C (рисунок 3.3).

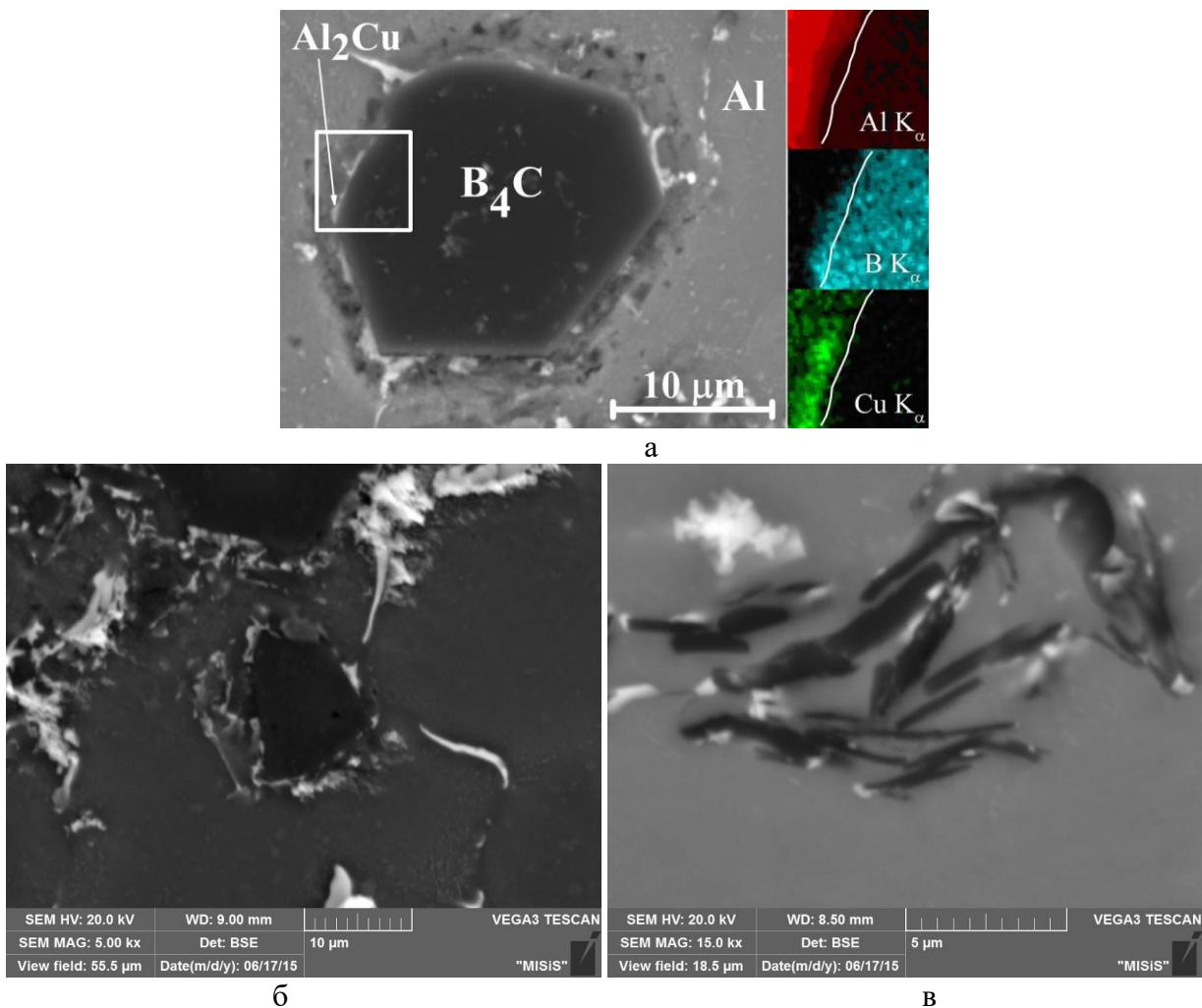


Рисунок 3.2. Микроструктуры МКМ при больших увеличениях: Al-5%Cu-7% B_4C (а), Al-5%Cu-7% Si_3N_4 (б), Al-5%Cu-5%BN (в) – кристаллизация под давлением

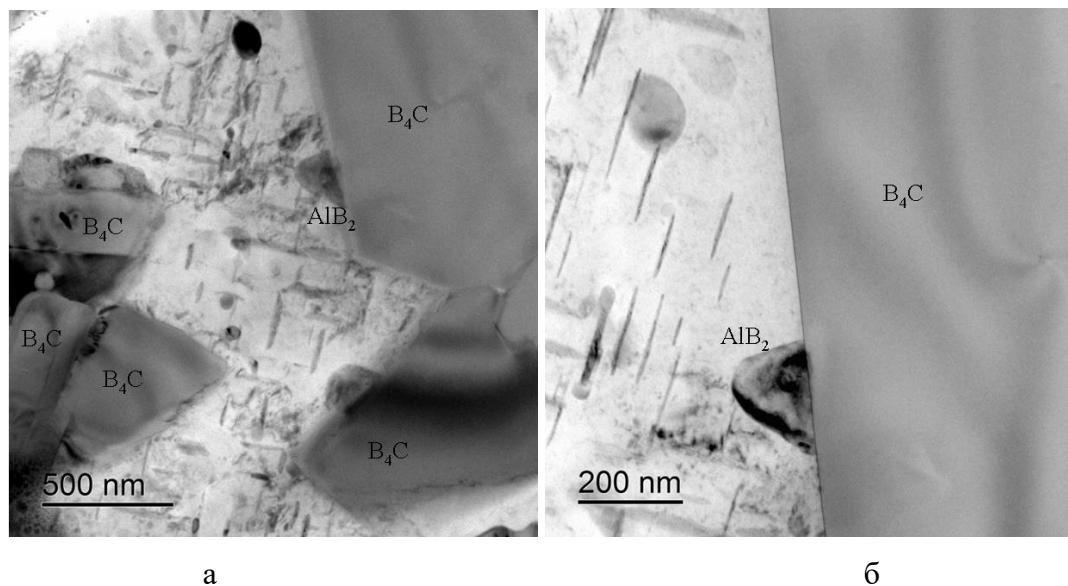


Рисунок 3.3. Микроструктуры МКМ Al-5%Cu-7% B_4C (ПЭМ)

В четвертой главе рассмотрено влияния типа и содержания частиц и метода получения композиционного материала на плотность, пористость и термическое расширение МКМ на основе сплава Al-5%Cu.

На рисунке 4.1 для наглядности представлены гистограммы зависимости пористости от содержания вводимых частиц и технологии получения МКМ. Как видно из рисунка 4.1а, введение в матричный сплав 2% B₄C приводит к несущественному увеличению пористости, в то время как большие количества частиц порошка (до 7%) повышают пористость с 1 до 3,5 %. Большое повышение пористости с увеличением содержания армирующих частиц обусловлено большей продолжительностью замешивания частиц, и, соответственно, большим газонасыщением. Особенно это заметно при введении частиц Si₃N₄ и BN, которые, имея малую насыпную плотность, требуют самого продолжительного времени введения.

В результате в МКМ Al-5%Cu-5%BN пористость составляет 8,5%, а в Al-5%Cu-7% Si₃N₄ – 10,2% (рисунок 4.1). Однако все негативные факты повышенной пористости полностью устраняются при получении МКМ кристаллизацией под давлением. Во всех случаях пористость МКМ практически не превышает пористости матричного сплава Al-5%Cu, полученного, в том числе, при свободной кристаллизации.

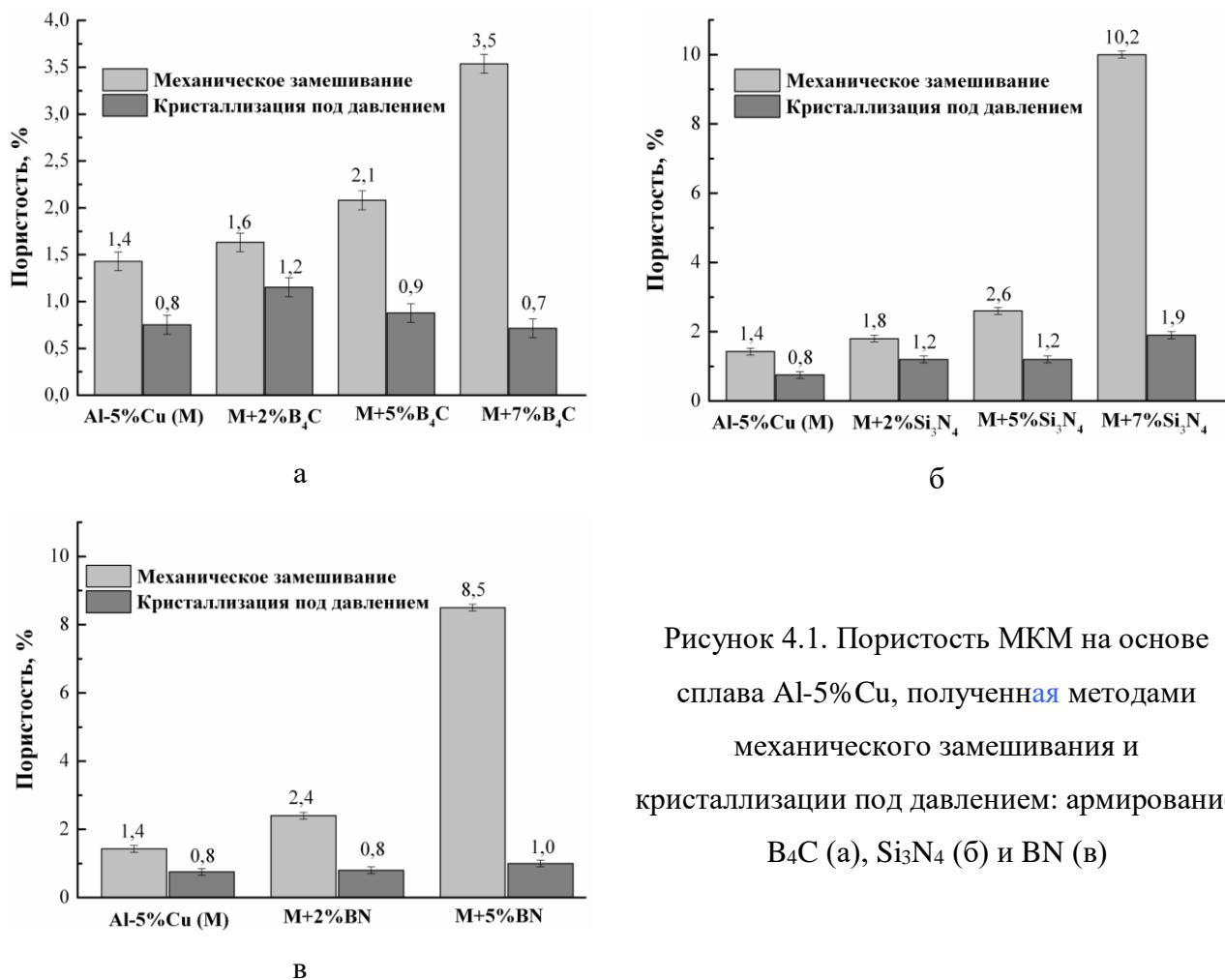


Рисунок 4.1. Пористость МКМ на основе сплава Al-5%Cu, полученная методами механического замешивания и кристаллизации под давлением: армирование B₄C (а), Si₃N₄ (б) и BN (в)

Керамические частицы, имея собственный низкий КТР, должны снижать КТР композиционного материала. Однако вклад частиц в КТР композита в первую очередь будет зависеть от межфазного взаимодействия частица/матрица, а также от упругих свойств и КТР новых фаз, образующихся в процессе взаимодействия частиц с матрицей. Последний фактор учесть при расчетной оценке весьма сложно, поэтому далее будут представлены результаты экспериментального и расчетного определения КТР МКМ на основе сплава Al-5%Cu с учетом объемного модуля упругости матричного сплава ($B_m \sim 70$ ГПа) и модуля упругости армирующих частиц (B_q). КТР (α) можно рассчитать по следующей формуле, отражающей правило смеси, с учетом вклада упругих характеристик:

$$\alpha = \frac{\alpha_m \cdot B_m \cdot V_m + \alpha_q \cdot B_q \cdot V_q}{B_m \cdot V_m + B_q \cdot V_q}, \quad (4.1)$$

где α_m и α_q – КТР матрицы и частиц; V_m и V_q – объемные доли матрицы и частиц.

Для расчета КТР МКМ использованы данные по термическому расширению и модулю упругости частиц: $\alpha_{BN} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $B_{BN} = 140$ ГПа, $B_{Si_3N_4} = 94$ ГПа, $B_{B_4C} = 237$ ГПа.

Как видно из данных таблиц 4.1 и 4.2, отклонения в расчетных и экспериментальных значениях КТР не превышают 10%. В случае нитридов наблюдаются самые большие отклонения в сторону повышенной величины экспериментально определенного КТР. Это может быть связано со следующими факторами – повышенная пористость и плохое межфазное взаимодействие. Если учесть, что пористость всех МКМ примерно одинакова и не превышает 2% (рисунок 4.1), то остается последний фактор.

Таблица 4.1. Расчетные и экспериментальные значения КТР в интервале 20-100 $^\circ\text{C}$ матричного сплава и МКМ на его основе, полученных кристаллизацией под давлением.

Состав	КТР $\cdot 10^{-6}$, $^\circ\text{C}^{-1}$		Отклонение эксп./расчет, %
	расчет	эксперимент	
Al-5%Cu	20,2 (эксп.)	20,2	-
Al-5%Cu-2%B ₄ C	19,1	17,2	-9,9
Al-5%Cu-5%B ₄ C	17,6	17,2	-2,3
Al-5%Cu-7%B ₄ C	16,8	17,1	1,8
Al-5%Cu-2% Si ₃ N ₄	19,7	20,0	1,5
Al-5%Cu-5% Si ₃ N ₄	19,1	19,8	3,7
Al-5%Cu-7% Si ₃ N ₄	18,6	19,7	5,9
Al-5%Cu-2%BN	19,5	20,1	3,1
Al-5%Cu-5%BN	18,4	19,4	5,4

Таблица 4.2. Расчетные и экспериментальные значения КТР в интервале 20-200 °C матричного сплава и МКМ на его основе, полученных кристаллизацией под давлением.

Состав	КТР·10 ⁻⁶ , °C ⁻¹		Отклонение эксп./расчет, %
	расчет	эксперимент	
Al-5%Cu	22,2 (эксп.)	22,2	-
Al-5%Cu-2%B ₄ C	21,0	20,2	-3,8
Al-5%Cu-5%B ₄ C	19,3	19,8	2,6
Al-5%Cu-7%B ₄ C	18,3	19,0	3,8
Al-5%Cu-2% Si ₃ N ₄	21,7	21,8	0,5
Al-5%Cu-5% Si ₃ N ₄	20,4	21,4	4,9
Al-5%Cu-7% Si ₃ N ₄	19,8	21,3	7,6
Al-5%Cu-2%BN	21,4	21,9	2,3
Al-5%Cu-5%BN	20,2	21,3	5,4

Как было показано ранее, лучшее взаимодействие на границе частица/матрица наблюдается в МКМ, армированных карбидом бора (рисунок 3.2). В результате, в МКМ с B₄C наблюдается относительно небольшое отклонение экспериментальных данных от расчетных и с повышением его содержания наибольшее снижение КТР. В случае с нитридом кремния КТР снижается максимум на 0,5-0,9·10⁻⁶ °C⁻¹ согласно экспериментальным данным, в то время как согласно расчету при 7% Si₃N₄ КТР должен был снизиться на 1,6-2,4·10⁻⁶ °C⁻¹.

В пятой главе проведен выбор оптимальных режимов старения МКМ, определены характеристики механических свойств по результатам испытаний на сжатие и проведена оценка литейных свойств при кристаллизации под давлением в сравнении со свободной кристаллизацией.

Алюминиевые сплавы, эксплуатируемые при повышенных температурах, обычно используют в перестаренном состоянии (T7). Для сплавов системы Al-Cu температура старения для этого состояния составляет 200-250 °C. Все исследуемые МКМ на основе сплава Al-5%Cu были закалены с 535 °C с выдержкой 6 часов и состарены при температурах 200 и 250 °C с выдержкой до 28 часов с целью определения оптимальных режимов старения. На рисунках 5.1, 5.3, 5.4 представлены соответствующие кинетические кривые.

Анализ кривых старения МКМ с карбидом бора (рисунок 5.1) показывает прирост твердости в сравнении с матричным сплавом на 15-20 HV. При этом отмечено, что наличие керамических частиц приводит к ускорению процесса распада матрицы. После старения при 200 °C максимум твердости (102HV) в матричном сплаве достигается через 9 часов, в то время как в МКМ Al-5%Cu-7%B₄C максимальная твердость достигается через семь часов и составляет 118HV.

Аналогичная ситуация после старения при 250 °C: максимумы твердости матрицы и МКМ достигаются через 3,5 и 4,5 часа соответственно. В таблице 5.1 представлены значения

максимальной твердости и времени ее достижения для МКМ, армированных карбидом бора. Такой эффект встречался ранее при исследовании кинетики старения МКМ и объясняется повышенной плотностью дислокаций в матрице после закалки из-за наличия твердых керамических частиц с малым коэффициентом термического расширения¹.

Проведенный анализ тонкой структуры алюминиевой матрицы сплава Al-5%Cu и МКМ Al-5%Cu-7% B_4C , состаренных по одному режиму, соответствующему максимуму твердости матричного сплава (200 °C, 9 часов), показал следующие результаты:

1. В матричном сплаве Al-5%Cu присутствуют классические доскообразные выделения метастабильной θ' -фазы со средним диаметром 200 нм. На электронограммах видны слабые рефлексы (рисунок 5.2а).
2. В МКМ Al-5%Cu-7% B_4C при этом присутствуют уже выделения стабильной θ -фазы длиной до 500 нм и толщиной до 200 нм. На электронограммах видны четкие рефлексы (рисунок 5.2б).

По результатам анализа кинетических кривых можно рекомендовать два режима старения после закалки МКМ на основе сплава Al-5%Cu, армированного частицами B_4C в концентрациях 5-7%:

1 – 200 °C с выдержкой 7 часов, твердость при этом составляет (116-118)HV;

2 - 250 °C с выдержкой 3,5 часа, твердость при этом составляет (105-108)HV.

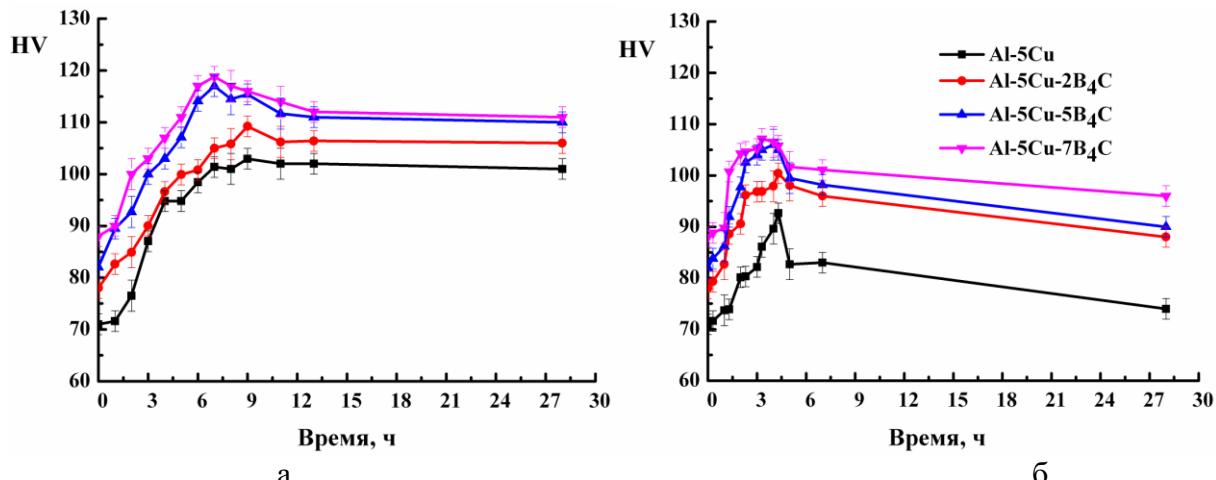


Рисунок 5.1. Кинетические кривые старения МКМ, армированного B_4C при 200 °C (а) и 250 °C (б)

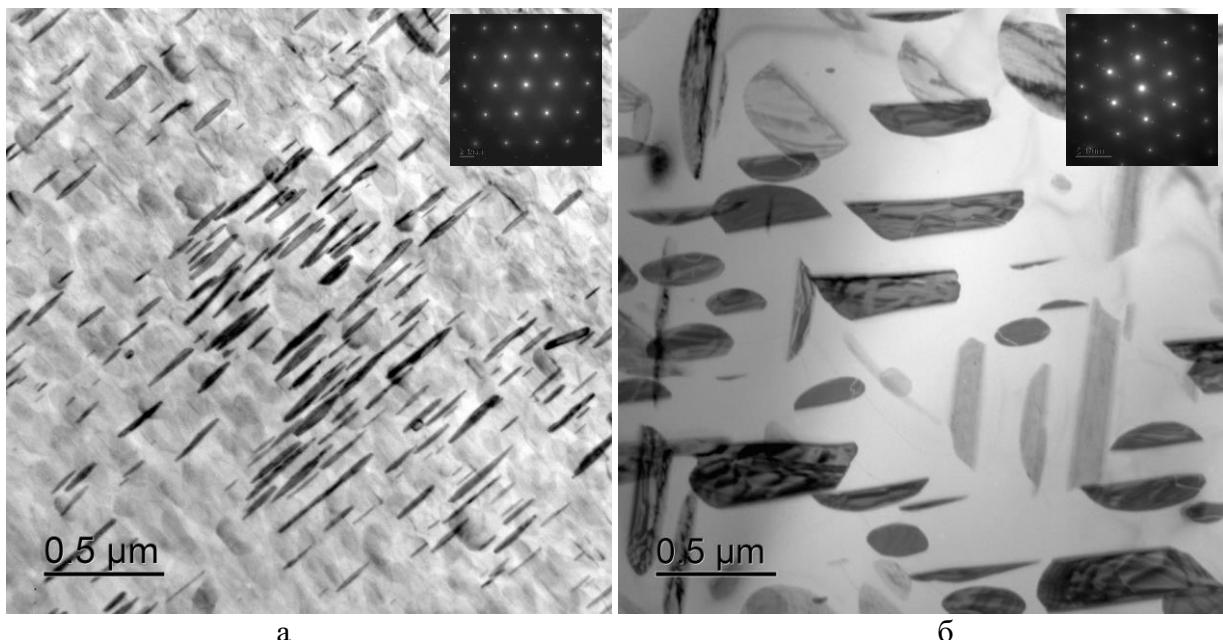


Рисунок 5.2. Тонкая структура алюминиевой матрицы сплава Al-5%Cu (а) и МКМ Al-5%Cu-7% B_4C (б), состаренных по одному режиму 200 °C, 9 часов.

Старение МКМ, армированных нитридами, проходит по несколько иному сценарию. Анализ кривых старения МКМ с нитридом кремния (рисунок 5.3) показывает, что прирост твердости в сравнении с закаленным состоянием в процессе старения существенно снижается. В закаленном состоянии максимальная разница в твердости МКМ и матрицы составляла 15-17 HV, а в процессе старения при 200 °C до 28 часов эта разница поместилась в доверительный интервал определения величины. Возможно это связано с похожим влиянием частиц на ускорение процесса распада алюминиевого твердого раствора, однако такого эффекта при старении при 250 °C не наблюдается (рисунок 5.3б).

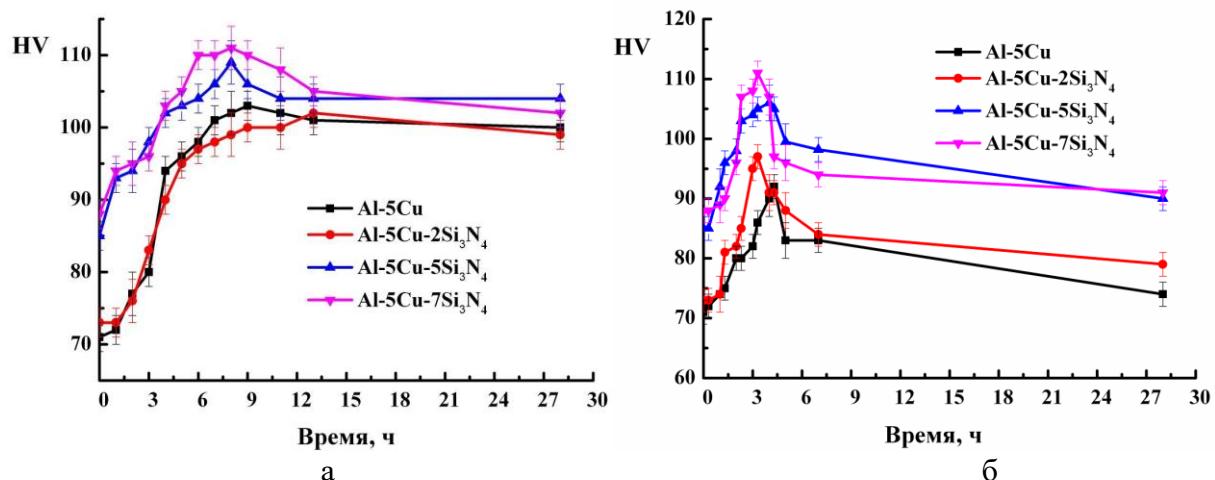


Рисунок 5.3. Кинетические кривые старения МКМ армированного Si₃N₄ при 200 °C (а) и 250 °C (б)

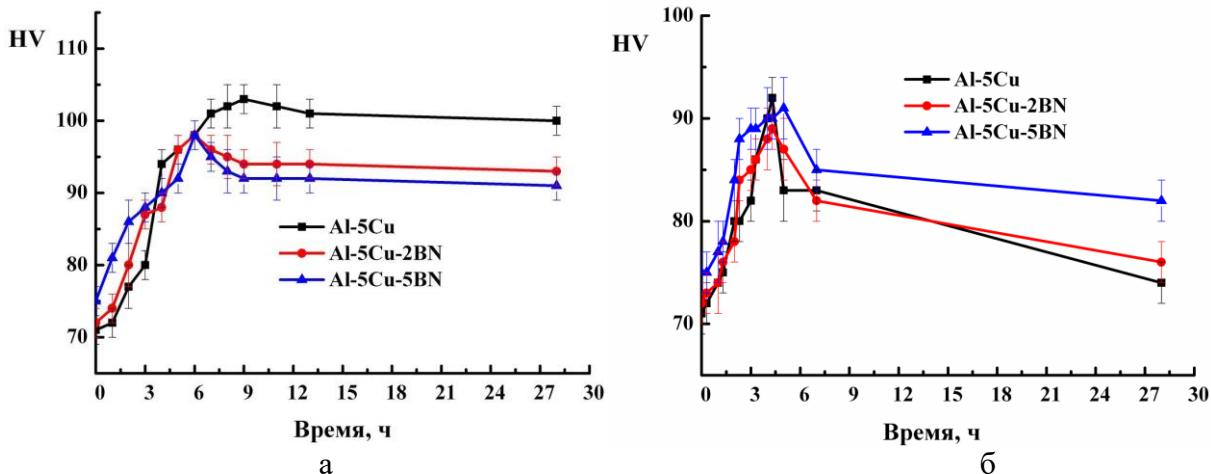


Рисунок 5.4. Кинетические кривые старения МКМ армированного BN при 200 °C (а) и 250 °C (б)

Похожий эффект отмечен на МКМ, армированных нитридом бора, но в этом случае старение МКМ при 200 °C приводит к существенному разупрочнению после 6 часов выдержки (рисунок 5.4а). В результате твердость МКМ с BN снижается примерно на 8–10HV. Старение МКМ при 250 °C проходит без существенных отличий от матрицы.

По результатам анализа микроструктуры, старения и определения КТР можно сказать, что наиболее перспективными МКМ могут быть те, которые армированы карбидом бора. Поэтому далее буду определены характеристики механических свойств при комнатной и повышенной температурах и оценены литейные свойства для МКМ Al-5%Cu-(2-7)%B₄C.

В таблицах 5.1 и 5.2 представлены результаты определения предела текучести и относительного укорочения исследуемых МКМ в сравнении со свойствами матричных сплавов и промышленным поршневым силумином АК12ММГН.

Как видно из таблицы 5.2 с повышением содержания частиц карбида бора в МКМ, состаренных при 200 °C, предел текучести при комнатной температуре повышается с 175 МПа (для матричного сплава) до 260 МПа (для МКМ Al-5%Cu-7%B₄C). Однако пластичность при этом снижается практически в два раза, но не критически и составляет 22%. При этом все МКМ, армированные карбидом бора, имеют более высокий предел текучести, чем поршневой силумин АК12ММГН ($\sigma_{0,2} = 223$ МПа). Испытания на сжатие при 200 °C также говорят о более высоком пределе текучести МКМ в сравнении со сплавами Al-5%Cu и АК12ММГН, но армированных карбидом бора в концентрациях 5 и 7%.

Повышение содержания частиц карбида бора в МКМ, состаренных при 250 °C, приводит к росту предела текучести при комнатной температуре со 150 МПа (для матричного сплава) до 185 МПа (для МКМ Al-5%Cu-7%B₄C) с относительно небольшим снижением пластичности с 52 до 35% (таблица 5.3). Испытания на сжатие при 250 °C

показывают более высокие значения предела текучести МКМ в сравнении со сплавами Al-5%Cu и AK12MMgH, но армированных карбидом бора в концентрации 7%.

Таблица 5.1. Результаты испытаний на сжатие при комнатной и повышенной температурах исследуемых материалов, состаренных при 200 °C в течение 7 ч.

Материал	$\sigma_{0,2}$, Мпа	ϵ , %
Температура испытания 20 °C		
Al-5%Cu	215	40
Al-5%Cu-2% B_4C	235	31
Al-5%Cu-5% B_4C	248	29
Al-5%Cu-7% B_4C	260	22
AK12MMgH ¹	223	36
Температура испытания 200 °C		
Al-5%Cu	175	75
Al-5%Cu-2% B_4C	185	42
Al-5%Cu-5% B_4C	190	34
Al-5%Cu-7% B_4C	195	31
AK12MMgH ¹	184	52

¹Состарен при 200 °C в течение 10 часов.

Таблица 5.2. Результаты испытаний на сжатие при комнатной и повышенной температурах исследуемых материалов, состаренных при 250 °C в течение 3,5 ч.

Alloy	$\sigma_{0,2}$, МПа	ϵ , %
Температура испытания, 20 °C		
Al-5%Cu	150	52
Al-5%Cu-2% B_4C	175	44
Al-5%Cu-5% B_4C	180	40
Al-5%Cu-7% B_4C	185	35
Температура испытания, 250 °C		
Al-5%Cu	115	83
Al-5%Cu-2% B_4C	124	64
Al-5%Cu-5% B_4C	133	63
Al-5%Cu-7% B_4C	143	72
AK12MMgH ¹	132	76

¹ Состарен при 200 °C в течение 10 часов.

Для оценки технологичности МКМ при литье в специально сконструированный стальной кокиль (см. рисунок 2.4) была произведена заливка МКМ Al-5%Cu-5% B_4C с кристаллизацией под давлением. На рисунке 5.5 представлены полученные результаты в сравнении с образцами сплавов AK12MMgH и Al-5%Cu-5% B_4C , полученных при свободной кристаллизации в том же кокиле. В результате стандартный сплав AK12MMgH достаточно хорошо заполнил форму без образования трещин, что не вызывало сомнений (рисунок 5.5а). Свободная кристаллизация МКМ Al-5%Cu-5% B_4C привела к образованию горячих трещин,

образец имеет существенные скругления в местах переменных сечений, что говорит о невысокой жидкотекучести материала (рисунок 5.5а). Кристаллизация под давлением устраняет склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения наряду с существенным повышением формозаполняемости МКМ Al-5%Cu-5% B_4C

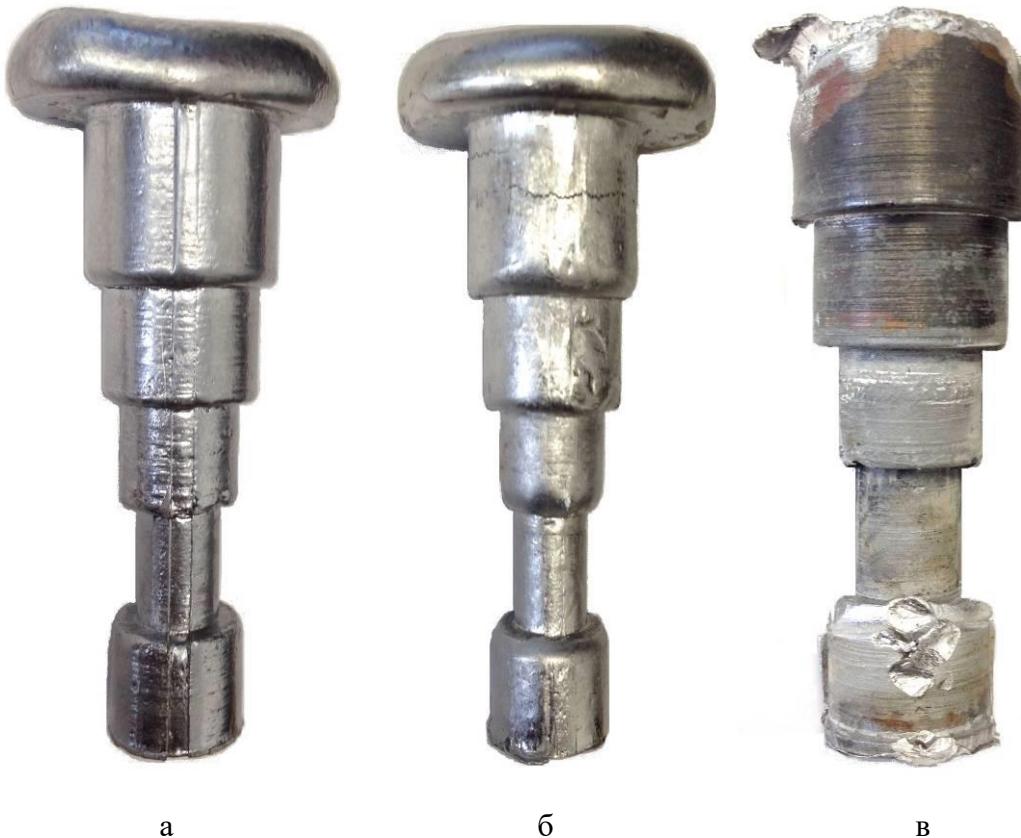


Рисунок 5.5. Внешний вид образцов на горячеломкость: а – АК12ММгН, обычная кристаллизация; б - Al-5%Cu-5% B_4C , обычная кристаллизация; в - Al-5%Cu-5% B_4C , кристаллизация под давлением

В шестой главе проведено исследование влияния добавки марганца на термическое расширение, механические свойства МКМ с 5% B_4C . Смоделировано испытание на ползучесть и работа МКМ в поршневом узле.

Проведенное исследование показывает, что наиболее перспективной армирующей составляющей для оптимального сочетания прочности, пластичности и термического расширения является B_4C в количестве 5%. В состав МКМ был дополнительно введен марганец в количестве 0,8%. Как известно, марганец повышает прочностные характеристики алюминиевых сплавов, как при комнатной, так и при повышенной температурах.

Введение в МКМ 0,8% марганца не оказalo влияния на КТР. КТР остался на том же низком уровне и составил $17,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ в интервале $20\text{--}100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $19,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ в интервале 20--

200 °C. Зависимость изменения длины от температуры показывает высокую стабильность термического расширения МКМ при повторных нагревах.

МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5%В₄C были закалены и состарены при 200 и 250 °C в течение 7 и 3,5 часов, соответственно, для проведения испытаний на сжатие. Введение марганца в матричный сплав позволило достигнуть существенно большей величины условного предела текучести как при комнатной, так и при повышенной температурах. Так, например, при 200 °C условный предел текучести МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5%В₄C составляет 242 МПа, что на 72 МПа больше, чем в матричном сплаве без марганца и на 52 МПа – чем в МКМ Al-5%Cu-5%В₄C.

Для определения характеристик ползучести МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5%В₄C был состарен по режиму, обеспечивающему максимальную прочность - 200 °C в течение 9 часов. В таблице 6.3 представлены результаты испытаний на ползучесть в сравнении со сплавом С355.0 (T61), изделия из которого, в частности поршни, эксплуатируются при повышенных температурах.

МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5%В₄C показал существенно более низкие удлинения под постоянными нагрузками при температуре 260 °C, чем стандартный силумин (Таблица 6.1). Напряжение разрушения МКМ превысило 125 МПа, а при этой нагрузке удлинение составило 0,12%, в то время как для сплава С355.0 (T61) оно является напряжением разрушения.

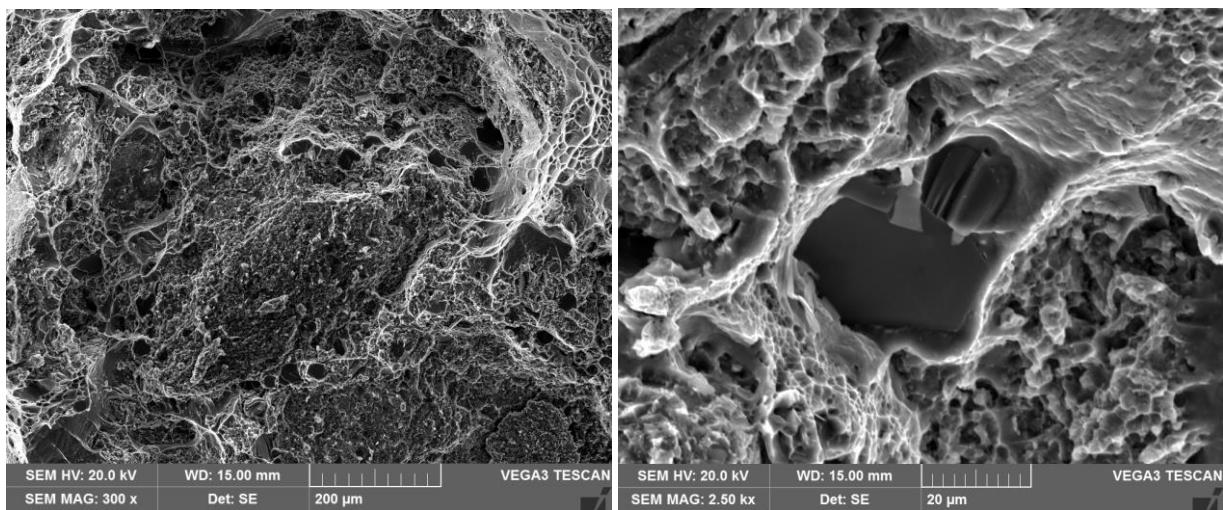
Таблица 6.1. Результаты испытаний на ползучесть

Температура, °C	Время под нагрузкой, ч	Напряжение разрушения, МПа	Удлинение под нагрузкой, %		
			110 МПа	97 МПа	83 МПа
Al-5%Cu-0,8%Mn-5%В ₄ C					
260	1	>125 ¹ <140 ²	0,06	0,05	0,03
С355.0 (T61)					
260	1	125	1	0,5	0,2

¹ Под нагрузкой 125 МПа удлинение составило 0,12%.

²Под нагрузкой 140 МПа, разрушение произошло за 0,3 часа после достижения удлинения в 0,4%

На рисунке 6.1 представлены фрактограммы разрушения образцов МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5%В₄C после испытания на ползучесть. Излом имеет преимущественно вязкий характер. Можно также отметить хорошую связь частиц карбида бора с матрицей – матрица плотно прилегает к частице без пор и трещин на границе раздела



а б

Рисунок 6.1. Фракторограммы разрушения образцов МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5%B₄C
после испытания на ползучесть

Таблица 6.2. Механические свойства на растяжение МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5%B₄C, состаренного при 200 °C в течение 7 часов

Материал	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	ϵ , %
	Temperatura испытания, 20 °C		
Al-5%Cu-0,8%Mn-5%B ₄ C	203	204	0,2
AK12ММГН (T551)	193	248	0,5
A355 (Al-5%Si-1,3%Cu-0,5%Mg)	160	195	1,5
Temperatura испытания, 260 °C			
Al-5%Cu-0,8%Mn-5%B ₄ C	135	149	2,2
AK12ММГН	70	125	5,0
A355 (Al-5%Si-1,3%Cu-0,5%Mg)	35	65	16

На рисунке 6.3 представлены результаты расчетов распределения деформации и напряжений при моделировании процесса ползучести и работы поршня из МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5%B₄C. Максимальная деформация локализуется в центре образца и составляет 0,129 % при напряжении 133 МПа (рисунок 6.2а,б). Результаты расчетов достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными данными: при нагрузке в 125 МПа удлинение составило 0,12% (таблица 6.1). Примерно одинаковое удлинение при меньшей нагрузке в процессе испытания связано с наличием дефектов в экспериментальных образцах. В результате расчета разогрева поршня двигателя до установившейся стадии, на которой не происходит значительного изменения температуры, показано, что максимальная температура в поршне составляет 225 °C (рисунок 6.2в). При этом напряжения, возникающие в поршне, не превышают 120 МПа (рисунок 6.2г), что ниже, чем предел текучести материала при этой температуре (при температуре 260 °C предел текучести составляет 135 МПа (Таблица 6.2)).

Это показывает возможность эксплуатации поршня, сделанного из композиционного материала, без значительной пластической деформации.

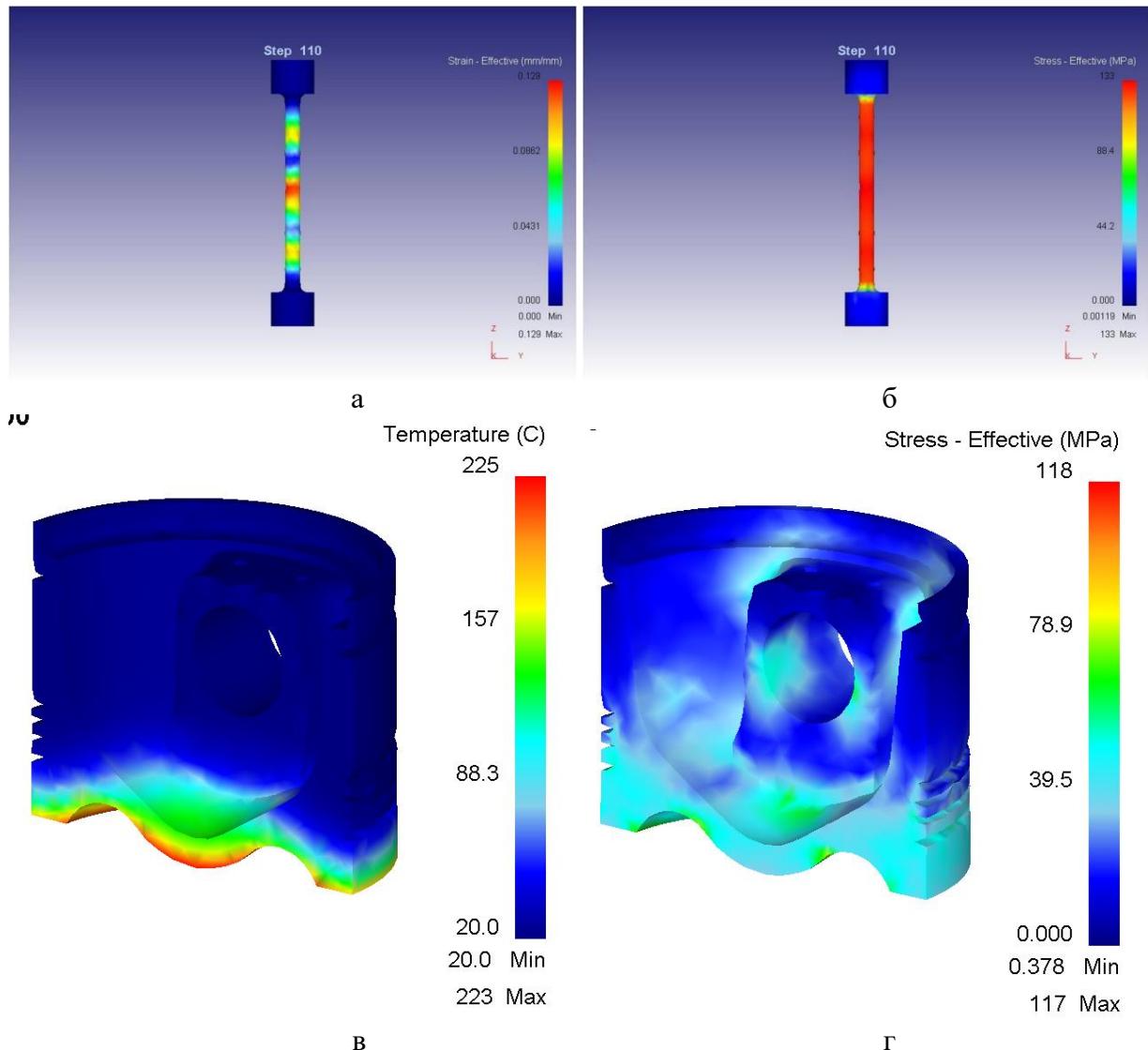


Рисунок 6.2 – Результаты моделирования испытания на ползучесть: а – распределение деформации, б – распределение напряжений и распределение температуры (в) и напряжений (г) после 200 циклов работы поршня

ВЫВОДЫ

- С использованием специально сконструированной четырехлопастной титановой лопатки методами механического замешивания и кристаллизации под давлением получены МКМ на основе сплава Al-5%Cu, армированные частицами В₄C, Si₃N₄, BN. Микроструктурные исследования показали повышение однородности распределения и смачиваемости армирующих частиц при получении МКМ методом кристаллизации под давлением в сравнении со свободной кристаллизацией.

2. В МКМ Al-5%Cu-B₄C методом СЭМ выявлена диффузия бора в алюминиевую матрицу, что свидетельствует о хорошей смачиваемости карбида бора алюминиевым расплавом и прохождении процессов фазообразования на границе частица / матрица. Рентгенофазовый анализ позволил выявить пики новых фаз AlB₂, Al₃BC, AlN и AlB₂ в МКМ, армированных частицами B₄C, Si₃N₄ и BN, соответственно.

3. Показано, что с увеличением содержания армирующих частиц в МКМ, полученных механическим замешиванием с последующей свободной кристаллизацией, существенно повышается пористость из-за увеличения времени введения частиц и, соответственно, большего газонасыщения. Кристаллизация под давлением приводит к существенному снижению пористости МКМ до уровня матричного сплава Al-5%Cu. Пористость при этом составляет не более 2%.

4. Расчетным и экспериментальным методами определены значения КТР в интервалах температур 20-100 °C и 20-200 °C для МКМ, армированных частицами B₄C, Si₃N₄ и BN. Отклонения в расчетных и экспериментальных значениях КТР не превышают 10%. В МКМ, армированных Si₃N₄ и BN, наблюдаются самые большие отклонения в сторону повышенной величины экспериментально определенного КТР, что связано скорее всего с меньшим межфазным взаимодействием на границе частица/матрица. МКМ, армированные частицами B₄C, имеют более низкий КТР ($17\text{-}19 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), чем классические поршневые силумины ($18\text{-}20 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ в интервале 20-100 °C), даже в интервале температур 20-200 °C, где величина термического расширения МКМ составляет ($19\text{-}20) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

5. Определены режимы старения МКМ, армированных частицами B₄C. Показано, что после старения при 200 °C с повышением содержания частиц B₄C до 7% максимум твердости достигается через 7 часов, в то время как в матричном сплаве через 9 часов. Старение МКМ при 250 °C снижает время достижения максимальной твердости на 1 час. Показано, что прирост твердости в сравнении с закаленным состоянием в процессе старения при 200 °C существенно снижается в МКМ, армированных частицами Si₃N₄, а в случае МКМ с нитридом бора твердость становится меньше твердости матричного сплава.

6. Методом ПЭМ показано, что в МКМ Al-5%Cu-7%B₄C и сплаве Al-5%Cu после старения по режиму, соответствующему максимальной твердости матричного сплава (200 °C, 9 часов), наблюдается различная структура распада алюминиевого твердого раствора: в матричном сплаве присутствуют классические доскообразные выделения метастабильной θ'-фазы со средним диаметром 200 нм, в то время как в МКМ Al-5%Cu-7%B₄C присутствуют выделения стабильной θ-фазы длиной до 500 нм и толщиной до 200 нм.

7. МКМ, армированные частицами В₄С, имеют более высокий предел текучести на сжатие, чем поршневой силумин АК12ММГН ($\sigma_{0,2} = 223$ МПа при комнатной температуре, 184 и 132 МПа при 200 и 250 °C соответственно) как при комнатной, так и при повышенных температурах. Старение по режиму 200 °C, 7 часов: при 20 °C - $\sigma_{0,2} = 235\text{-}260$ МПа, $\varepsilon = 31\text{-}22\%$; при 200 °C - $\sigma_{0,2} = 185\text{-}195$ МПа, $\varepsilon = 42\text{-}31\%$. Старение по режиму 250 °C, 3,5 часа: при 20 °C - $\sigma_{0,2} = 175\text{-}185$ МПа, $\varepsilon = 44\text{-}35\%$; при 250 °C - $\sigma_{0,2} = 124\text{-}143$ МПа, $\varepsilon = 72\text{-}64\%$.

8. С использованием специально сконструированного стального кокиля проведена качественная оценка литейных характеристик исследованных МКМ. Показано, что кристаллизация под давлением устраняет склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения наряду с существенным повышением формозаполняемости МКМ Al-5%Cu-5%В₄C.

9. Введение марганца в матричный сплав позволило повысить характеристики механических свойств на сжатие МКМ. Старение по режиму 200 °C, 7 часов: при 20 °C - $\sigma_{0,2} = 360$ МПа, $\varepsilon = 29\%$; при 200 °C - $\sigma_{0,2} = 242$ МПа, $\varepsilon = 70\%$. Старение по режиму 250 °C, 3,5 часа: при 20 °C - $\sigma_{0,2} = 270$ МПа, $\varepsilon = 20\%$; при 250 °C - $\sigma_{0,2} = 160$ МПа, $\varepsilon = 70\%$.

10. По результатам испытаний на одноосное растяжение и ползучесть МКМ Al-5%Cu-0,8%Mn-5%В₄C показал существенно более высокие характеристики в сравнение с поршневыми силуминами. По результатам его испытаний на одноосное растяжение при 20 °C $\sigma_{0,2} = 203$ МПа; при 260 °C $\sigma_{0,2} = 135$ МПа. При испытаниях на ползучесть при 260 °C напряжение разрушения МКМ превысило 125 МПа, а при этом удлинение после одного часа составило 0,12%, в то время как для сплава A355 оно является напряжением разрушения.

11. Результаты конечноэлементного моделирования испытания на ползучесть показывают хорошую сходимость с экспериментальными данными - максимальная деформация составляет 0,13 % при напряжении 133 МПа. Расчет напряжений конечноэлементной моделью при работе поршня показал, что максимальная температура в поршне составляет 225 °C, при этом напряжения не превышают 120 МПа, что ниже, чем предел текучести материала при этой температуре.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Lotfy, A.V. Pozdniakov, V.S. Zolotorevskiy, M.T. Abou Elkhair, A. Daoud, A.G. Mochugovskiy. Novel preparation of Al-5%Cu/BN and Si₃N₄ composites with analyzing microstructure, thermal and mechanical properties. Materials Characterization 136 (2018) 144-151

2. A.V. Pozdniakov, A. Lotfy, A. Qadir, E. Shalaby, M.G. Khomutov, A.Yu. Churyumov, V.S. Zolotorevskiy. Development of Al-5Cu/B₄C Composites with low Coefficient of Thermal Expansion for Automotive Application. Materials Science and Engineering A 688 (2017) 1-8.

3. A.V. Pozdniakov, V.S. Zolotorevskiy, R.Yu. Barkov, A. Lotfy, A.I. Bazlov. Microstructure and material characterization of 6063/B₄C and 1545K/B₄C composites produced by two stir casting techniques for nuclear applications. Journal of Alloys and Compounds 664 (2016) 317-320.

4. А.В. Поздняков, А. Лотфи, А. Кадир, В.С. Золоторевский. Влияние содержания B₄C на структуру и коэффициент термического расширения металломатричного композиционного материала на основе сплава Al-5%Cu. Физика металлов и металловедение 117(8) (2016) 811–816.

5. А.В. Поздняков, В.С. Золоторевский, Р.Ю. Барков, А. Лотфи, М.Г. Хомутов. Исследование структуры и фазового состава порошковых лигатур Al-B₄C. Технология легких сплавов 1 (2015) 13-20.

Публикации в других изданиях и сборниках трудов научных конференций

1. Лотфи А., Поздняков А.В., Кадир А., Золоторевский В.С. Влияние содержания B₄C на структуру и коэффициент термического расширения металломатричного композиционного материала на основе сплава Al-5%Cu. XVI Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых. Сборник трудов, Екатеринбург, 2015. С. 272-275

2. Pozdniakov A.V., Zolotorevskiy V.S., Barkov R.Yu., Lotfy A. Microstructure and mechanical properties of aluminum alloy/B₄C composites produced by two stir casting techniques. VI International Conference “Global Science and Innovation”. Nov. 18-19 Chicago, 2015. P. 132-137.

3. А. Лотфи, А.В. Поздняков, В.С. Золоторевский. Микроструктура и ТКЛР прессованных композитов Al-5%Cu с добавками Si₃N₄, B₄C и BN. Международная конференция огнеупорщиков и металлургов. НИТУ «МИСиС» 6-7 апреля 2017 Москва, с. 45.

4. А. Лотфи, А.В. Поздняков, В.С. Золоторевский, Э.А.М. Шалаби. Микроструктура и разрушение при ползучести композитов на основе сплава Al-5Cu-0,8Mn с добавкой B₄C. Международная конференция огнеупорщиков и металлургов. НИТУ «МИСиС» 19-20 апреля 2018 Москва, с. 45.

Патенты

1. Патент РФ № 2639088. Композиционный материал на основе алюминиевого сплава, армированный карбидом бора, и способ его получения. Поздняков А.В., Чурюмов А.Ю., Лотфи А., Мохамед И., Золоторевский В.С. Приоритет 23.05.2016, опубл. 19.12.2017.