

Термодинамика влияния легирования на фазообразование при кристаллизации алюмоматричных композитов с экзогенным армированием

© 2022 г. Е.С. Прусов¹, В.А. Кечин¹, В.Б. Деев^{2,3}, П.К. Шуркин³

¹ Владимирский государственный университет (ВлГУ) имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия

² Уханьский текстильный университет, г. Ухань, Китай

³ Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 14.04.2022 г., доработана 11.07.2022 г., подписана в печать 12.07.2022 г.

Аннотация: Проведена термодинамическая оценка влияния легирующих элементов (Si, Mg, Cu, Ti) на процессы фазообразования при получении и жидкофазной переработке литых алюмоматричных композиционных материалов с экзогенным армированием (Al–SiC, Al–B₄C). Показано, что без подавления формирования карбидов Al–Si–C и Al₄C₃ в диапазоне концентраций углерода от 0 до 4,5 мас.% равновесный фазовый состав композитов системы Al–SiC в твердом состоянии при температурах от 423 до 575 °C лежит в 3-фазной области (Al) + Si + Al₄SiC₄, а ниже 423 °C тройной карбид Al₄SiC₄ заменяется соединением Al₈SiC₇. В системах Al–SiC–Cu и Al–B₄C–Cu фазы SiC и B₄C стабильны во всем интервале кристаллизации и не взаимодействуют с алюминием или медью. В системе Al–SiC–Mg кристаллизация композитов, содержащих более 0,58 масс.% магния, заканчивается в 4-фазной области (Al) + Al₃Mg₂ + SiC + Mg₂Si. В системе Al–SiC–Ti завершение кристаллизации фиксируется в 3-фазной области (Al) + Al₃Ti + SiC. В системе Al–B₄C после подавления формирования фазы Al₄C₃ при отклонении от концентраций элементов, обеспечивающих 10 об.% B₄C, в сторону увеличения бора образуются бориды алюминия, а в сторону его снижения – свободный углерод. В равновесных условиях при концентрации кремния до 0,67 мас.% кристаллизация системы Al–B₄C–Si заканчивается в 4-фазной области (Al) + B₄C + AlB₁₂ + Al₈SiC₇, а при более высоком содержании кремния – в области (Al) + Si + AlB₁₂ + Al₈SiC₇. В системе Al–B₄C–Ti при содержании титана менее 0,42 мас.% кристаллизация завершается в 3-фазной области (Al) + TiB₂ + B₄C.

Ключевые слова: литые алюмоматричные композиты, термодинамическое моделирование, легирование, фазообразование, экзогенное армирование.

Прусов Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии функциональных и конструкционных материалов», ВлГУ (600000), г. Владимир, ул. Горького, 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Кечин В.А. – докт. техн. наук, зав. кафедрой «Технологии функциональных и конструкционных материалов», ВлГУ. E-mail: kechin@vlsu.ru.

Деев В.Б. – докт. техн. наук, профессор факультета машиностроения и автоматизации, Уханьский текстильный университет (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China); гл. науч. сотрудник лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы», профессор кафедры «Обработка металлов давлением» (ОМД), НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Шуркин П.К. – канд. техн. наук, инженер кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: pa.shurkin@yandex.ru

Для цитирования: Прусов Е.С., Кечин В.А., Деев В.Б., Шуркин П.К. Термодинамика влияния легирования на фазообразование при кристаллизации алюмоматричных композитов с экзогенным армированием. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 6. С. 32–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-32-41.

Thermodynamics of the effect of alloying on phase formation during crystallization of aluminum matrix composites with exogenous reinforcement

E.S. Prusov¹, V.A. Kechin¹, V.B. Deev^{2,3}, P.K. Shurkin³

¹ Vladimir State University (VLSU) n.a. A. and N. Stoletovs, Vladimir, Russia

² Wuhan Textile University, Wuhan, China

³ National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Received 14.04.2022, revised 11.07.2022, accepted for publication 12.07.2022

Abstract: A thermodynamic assessment of the effect of alloying elements (Si, Mg, Cu, Ti) on phase formation processes during the production and liquid-phase processing of cast aluminum matrix composite materials with exogenous reinforcement (Al–SiC, Al–B₄C) was carried out.

It was shown that without suppressing Al–Si–C and Al_4C_3 carbide formation in the range of carbon concentrations from 0 to 4.5 wt.%, the equilibrium phase composition of Al–SiC composites in the solid state at 423 to 575 °C lies in the (Al) + Si + Al_4SiC_4 three-phase region, and the Al_4SiC_4 ternary carbide is replaced by the Al_8SiC_7 compound at a temperature below 423 °C. SiC and B_4C phases in Al–SiC–Cu and Al– B_4C –Cu systems are stable in the entire crystallization range and do not interact with aluminum or copper. In the Al–SiC–Mg system, the crystallization of composites containing more than 0.58 wt.% magnesium ends in the (Al) + Al_3Mg_2 + SiC + Mg_2Si four-phase region. In the Al–SiC–Ti system, the end of crystallization is observed in the (Al) + Al_3Ti + SiC three-phase region. In the Al– B_4C system, once Al_4C_3 phase formation is suppressed, aluminum borides are formed with a deviation from the concentrations of elements providing 10 vol.% B_4C towards boron increase and free carbon is formed with a deviation towards boron decrease. Under equilibrium conditions, Al– B_4C –Si system crystallization ends in the (Al) + B_4C + AlB_{12} + Al_8SiC_7 four-phase region (at a silicon content of up to 0.67 wt.%, and in the (Al) + Si + AlB_{12} + Al_8SiC_7 region at a higher silicon content. In the Al– B_4C –Ti system, crystallization ends in the (Al) + TiB_2 + B_4C three-phase region at a titanium content of less than 0.42 wt.%.

Keywords: cast aluminum matrix composites, thermodynamic modeling, alloying, phase formation, exogenous reinforcement.

Prusov E.S. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of functional and constructional materials technology (FCMT), Vladimir State University (VLSU) n.a. A. and N. Stoletovs (600000, Russia, Vladimir, Gorkii str., 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Kechin V.A. – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of FCMT, VLSU. E-mail: kechin@vlsu.ru.

Deev V.B. – Dr. Sci. (Eng.), professor of the School of mechanical engineering and automation, Wuhan Textile University (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China); chief researcher of the Laboratory «Ultrafine-grained metallic materials», professor of the Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Shurkin P.K. – Cand. Sci. (Eng.), engineer, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

For citation: Prusov E.S., Kechin V.A., Deev V.B., Shurkin P.K. Thermodynamics of the effect of alloying on phase formation during crystallization of aluminum matrix composites with exogenous reinforcement. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 32–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-32-41.

Введение

Современные условия диктуют постоянно растущие требования к свойствам и характеристикам применяемых материалов. Литые алюмоматричные композиты, армированные микро- и наноразмерными частицами высокомодульных тугоплавких соединений, в настоящее время становятся все более востребованными в различных отраслях промышленности развитых стран мира, что обусловлено возможностью достижения более высоких функциональных и конструкционных характеристик по сравнению со многими традиционными сплавами [1–3]. Интерес исследователей и специалистов к таким материалам в значительной степени обусловлен широкими возможностями для управления свойствами композитов за счет варьирования физико-химической природы компонентов, их соотношений, структурно-морфологических характеристик армирующих частиц и других факторов [4]. В частности, литые композиционные материалы (КМ) на основе алюминиевых сплавов отличаются высокими показателями удельной прочностью, модулем упругости, сопротивлением усталости, демпфирующей способностью, а также повышенной жаро- и износостойкостью в широком температурно-силовом интервале эксплуатации [5–7].

Перспективы дальнейшего расширения объемов промышленного освоения литых алюмоматричных композитов неразрывно связаны с необходимостью решения проблем технологического характера, обусловленных плохой смачиваемостью экзогенных армирующих частиц матричными алюминиевыми расплавами [8]. Во многих системах матрица–частица наблюдается полное отсутствие смачивания даже при длительных выдержках и высоких перегревах расплава, что в ряде случаев приводит к невозможности получения КМ на основе таких систем литейно-металлургическими методами [9].

В других случаях недостаточная смачиваемость армирующих частиц может приводить к нестабильному качеству получаемых композитов, а также к существенному снижению достигаемого уровня свойств материалов по сравнению с теоретически прогнозируемым [10]. Для улучшения смачиваемости экзогенных частиц и повышения уровня адгезионных связей на межфазных границах в настоящее время используются подходы, ориентированные на увеличение поверхностной энергии частиц, уменьшение поверхностного натяжения матричного расплава и межфазной энергии твердого тела на границе с расплавом, а также на иницирование

контролируемых химических реакций на границах раздела матрица—частица [11—13].

Вместе с тем избыточное химическое взаимодействие между материалом матрицы и армирующими частицами является нежелательным, поскольку может приводить к частичной или полной деградации армирующей фазы и значительному изменению химического и фазового составов матричного сплава, что будет сопровождаться ухудшением эксплуатационных свойств литых заготовок [14—16].

Таким образом, получение металлургически методами качественных алюмоматричных композитов с заданным уровнем свойств требует, с одной стороны, обеспечения необходимой степени адгезионного взаимодействия на границах раздела фаз, а с другой, — ограничения процессов взаимной диффузии и интенсивных химических реакций между матричным расплавом и армирующими частицами. Присутствие различных легирующих элементов в матричном расплаве может существенно изменять характер взаимодействия армирующих частиц с матрицей, выступая в качестве одного из основных факторов управления процессами структуро- и фазообразования литых алюмоматричных композитов [17].

В частности, использование определенных легирующих элементов может способствовать повышению смачиваемости экзогенных армирующих частиц за счет уменьшения межфазной энергии на границе контакта твердой и жидкой фаз, а также приводить к химической активации смачивания за счет формирования различных продуктов взаимодействия. Прогнозные оценки формирования структуры и фазового состава литейных сплавов и композитов на их основе под влиянием легирующих элементов в различных температурно-концентрационных условиях могут быть осуществлены путем термодинамического моделирования по методологии CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [18—20]. Целесообразность использования подобного подхода ранее была продемонстрирована при проектировании литых эндогенно-армированных алюмоматричных композитов гибридного состава [21].

Целью настоящей работы являлась термодинамическая оценка влияния легирующих элементов (Si, Mg, Cu, Ti) на процессы фазообразования при получении или жидкофазной переработке литых композиционных материалов с экзогенным армированием (Al—SiC, Al—B₄C).

Методика исследований

Влияние легирующих элементов (Si, Mg, Cu, Ti) на взаимодействие компонентов и формирование фазового состава при получении и жидкофазной переработке литых композиционных материалов Al—SiC и Al—B₄C моделировали с использованием методологии CALPHAD путем построения интересующих фрагментов фазовых диаграмм многокомпонентных систем. Построение поли-термических разрезов осуществляли с использованием программного пакета Thermo-Calc v.5.0 («Thermo-Calc Software AB», Швеция) по схеме Al — [Si, Mg, Cu или Ti] — [SiC или B₄C] для концентрации экзогенной армирующей фазы в композите 10 об.% (11,67 мас.% SiC и 9,39 мас.% B₄C) и диапазонов содержания легирующих элементов, соответствующих распространенным маркам промышленных алюминиевых сплавов рассматриваемых систем.

Особое внимание при моделировании было уделено композитам на основе матричных сплавов АК12, АМгбл и АМ5 (ГОСТ 1583-93), для которых задавались усредненные содержания основного легирующего элемента. Технологически значимый диапазон температур для металлургического получения и жидкофазной переработки данных КМ был принят равным 700—950 °С. Исходя из наличия основных фаз, необходимых для расчета, были выбраны базы данных и сделаны допущения о невозможности формирования отдельных фаз.

Например, в случае композита на основе SiC не предполагалось разложение двойного соединения при относительно низких температурах. По этой причине для фиксирования необходимой доли SiC были намеренно подавлены некоторые фазы. На основании стехиометрических соотношений В : С и Si : С в соединениях B₄C и SiC были выбраны соответствующие концентрации элементов. Информация о базах данных, выбранных составах и допущениях представлена в таблице.

База данных TTA15 при указанных содержаниях элементов В и С не содержит фазу B₄C, поэтому при моделировании системы Al—B₄C выбор был сделан в пользу базы TCA14. В свою очередь, несмотря на то, что в базе TCA14 имеется фаза SiC, при попытке расчета с указанными концентрациями Si и С происходит ошибка. Вероятно, последнее связано с неполнотой базы данных TCA14 применительно к конкретному содержанию

Исходные данные и допущения, принятые при термодинамическом моделировании литых алюмоматричных композитов систем Al – [Si, Mg, Cu или Ti] – [SiC или B₄C]

Input data and assumptions made at the thermodynamic modeling of Al – [Si, Mg, Cu or Ti] – [SiC or B₄C] cast aluminum matrix composites

Al–X–Y		База данных	Состав материала, мас.%		Подавление формирования фаз
X	Y		Армирующая фаза	Легирующие элементы	
SiC	Cu	TTAl5	8,4 Si 3,5 C	0–6 Cu 5 Cu в сплаве AM5	Al ₄ C ₃ , Al ₄ SiC ₄ , Al ₈ SiC ₇ , SILICON
	Mg			0–14 Mg 6,5 Mg в сплаве AMг6л	
	Ti			0–5 Ti	
B ₄ C	Si	TCA14	7,39 B 2,0 C	0–14 Si 12 Si в сплаве AK12	Al ₄ C ₃
	Cu			0–6 Cu 5 Cu в сплаве AM5	
	Mg			0–14 Mg 6,5 Mg в сплаве AMг6л	
	Ti			0–5 Ti	

10 об.% SiC. В этой связи для моделирования системы Al–SiC использовали базу TTA15.

Сечения диаграмм строились исходя из концентрации элементов и температуры. Общий вид сечения представлял собой фрагмент диаграммы состояния, позволяющий оценить равновесный фазовый состав при изменении температуры с линии ликвидуса до комнатной. В случае наличия сложных фазовых превращений, сопровождающихся значительным количеством областей фазовых равновесий, область, отвечающая за эти трансформации, была увеличена и представлена в виде фрагмента диаграммы с характерными температурами и концентрациями легирующего компонента.

Результаты и их обсуждение

В системе Al–SiC в случае включения в расчет карбидов Al–Si–C, Al₄C₃, а также свободного кремния существование равновесной фазы SiC невозможно во всем рассматриваемом температурном и концентрационном интервале (рис. 1). В диапазоне концентраций углерода от 0 до 4,5 мас.% равновесный фазовый состав материала в твердом состоянии при температурах от 423 до 575 °C лежит в 3-фазной области (Al) + Si + Al₄SiC₄, а ниже 423 °C тройной карбид Al₄SiC₄ заменяется соединением Al₈SiC₇.

Таким образом, при отсутствии каких-либо легирующих элементов в составе матричного материала в системе Al–SiC происходит деградация армирующей фазы SiC за счет взаимодействия с алюминием. Следует отметить, что по экспериментальным данным работы [22] тройные соеди-

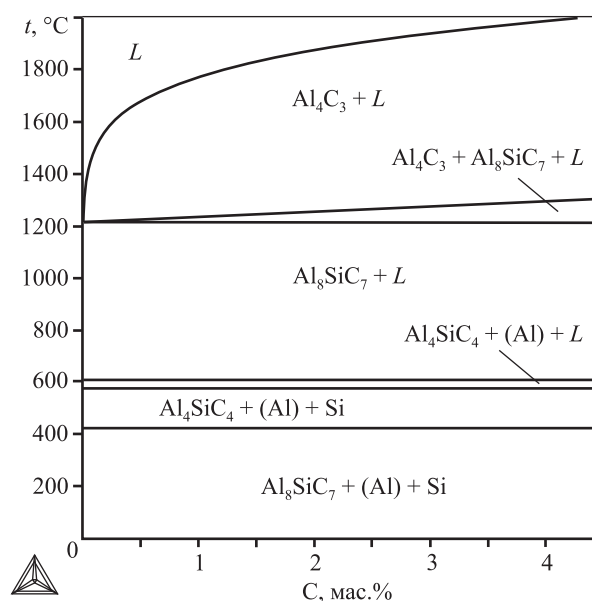


Рис. 1. Политермический разрез диаграммы состояния Al–Si–C без подавления фазы Al₄C₃

Fig. 1. Polythermal section of the Al–Si–C state diagram without Al₄C₃ phase suppression

нения Al_4SiC_4 и Al_8SiC_7 не формируются при взаимодействии алюминия с карбидом кремния при небольших перегревах расплава, что не является следствием термической нестабильности этих соединений, а объясняется кинетическими факторами, препятствующими достижению устойчивого равновесия.

При подавлении образования карбидов фаза SiC существует в технологически значимом интервале получения и жидкофазной переработки композитов (рис. 2). При увеличении концентрации углерода или снижении содержания кремния формируется свободный углерод, который впоследствии будет вступать во взаимодействие с алюминием, образуя фазу Al_4C_3 . Выбранные концентрации кремния и углерода (см. таблицу) обеспечивают стабильное существование 10 об.% SiC во всем интервале кристаллизации композиционного материала.

При моделировании системы Al—SiC—Cu выявлено, что фаза SiC стабильна во всем интервале кристаллизации и не вступает во взаимодействие с алюминием или медью (рис. 3). Как и в случае двойных сплавов, температура солидуса снижается с увеличением содержания меди и становится практически постоянной при 4,5 мас.% последней. Согласно диаграмме и проведенному расчету,

при 5 мас.% Cu полного растворения фазы Al_2Cu добиться невозможно. Тем не менее ее количество значительно изменяется с 8,95 мас.% при комнатной температуре до 1,38 мас.% вблизи температуры солидуса. В данной системе характер неравновесной кристаллизации существенно не отличается от равновесной, за исключением того, что фаза Al_2Cu в неравновесных условиях образуется из жидкости.

В системе Al—SiC—Mg можно было ожидать взаимодействия магния с кремнием, что сказалось бы на образовании фазы Mg_2Si одновременно с твердым раствором (Al) при концентрациях Mg свыше 2,24 мас.% (рис. 4). При этом температура начала ее образования монотонно снижается с 595 °C при 2,24 мас.% Mg до 531 °C при 14 мас.% Mg . Согласно расчетам кристаллизация композитов, содержащих более 0,58 мас.% Mg , заканчивается с формированием фазы Al_3Mg_2 . При этом температура ее образования, а следовательно, и область гомогенности, увеличиваются с ростом содержания магния, что приводит к повышению доли Al_3Mg_2 . Карбид кремния сохраняется в составе фазовой смеси в процессе кристаллизации.

При концентрации 6 мас.% Mg и комнатной температуре фазовый состав материала лежит в 4-фазной области $\text{Al}_3\text{Mg}_2 + \text{SiC} + \text{Mg}_2\text{Si} + (\text{Al})$.

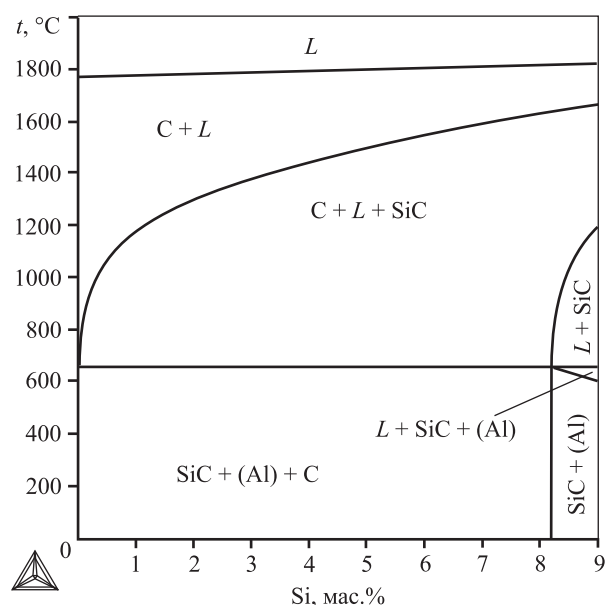


Рис. 2. Политермический разрез диаграммы состояния Al—Si—C с подавлением фазы Al_4C_3

Fig. 2. Polythermal section of the Al—Si—C state diagram with Al_4C_3 phase suppression

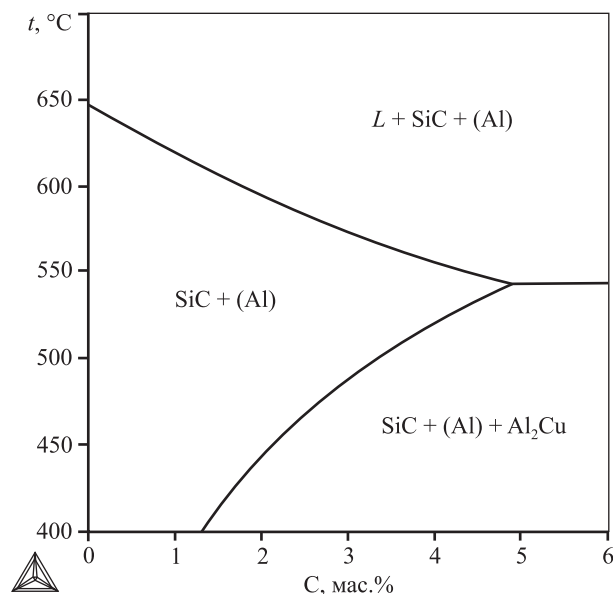


Рис. 3. Фрагмент политермического разреза диаграммы состояния Al—Si—C—Cu

Fig. 3. Fragment of the Al—Si—C—Cu state diagram polythermal section

С повышением температуры до уровня, близкого к линии солидуса, фаза Al_3Mg_2 полностью растворяется, в то время как доля Mg_2Si изменяется незначительно и составляет при указанных условиях около 0,6 мас.%. Неравновесная кристаллизация в данной системе будет отличаться формированием относительно низкотемпературных фаз Al_3Mg_2 и Mg_2Si из жидкой фазы.

В системе $\text{Al}-\text{Si}-\text{Ti}$ взаимодействие титана с армирующим компонентом начинается при температуре выше 1800°C с образованием нестехиометрического карбида титана, который в процессе кристаллизации растворяется с формированием фазы Al_3Ti и, вероятно, восстановлением некоторого количества SiC (рис. 5). С другой стороны, предположительно, при небольших перегревах композиционных расплавов формирования высокотемпературного карбида титана можно избежать, что позволит сделать поведение сплавов указанной системы схожим с поведением двойных сплавов $\text{Al}-\text{Ti}$ [23]. Последнее подразумевает окончание кристаллизации в области $\text{Al}_3\text{Ti} + (\text{Al})$, к которой добавляется карбид кремния.

В системе $\text{Al}-\text{B}_4\text{C}$ в случае включения в расчет фазы Al_4C_3 с ее формирования начинается кристаллизация сплавов, содержащих свыше 1 мас.% углерода (рис. 6). Несмотря на то, что при меньших концентрациях углерода первично образует-

ся фаза B_4C , дальнейшее снижение температуры инициирует формирование боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} , которые оставляют избыток углерода. Последний, в свою очередь, неизбежно образует с алюминием двойной карбид Al_4C_3 во всем

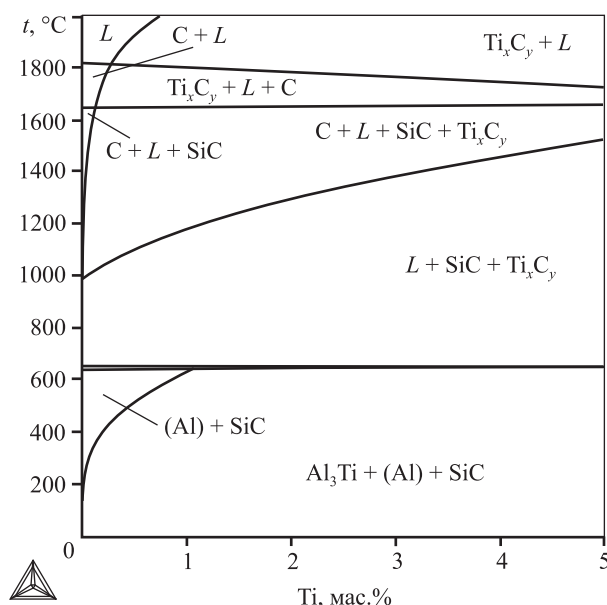


Рис. 5. Политермический разрез диаграммы состояния $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{Ti}$

Fig. 5. Polythermal section of the $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{Ti}$ state diagram

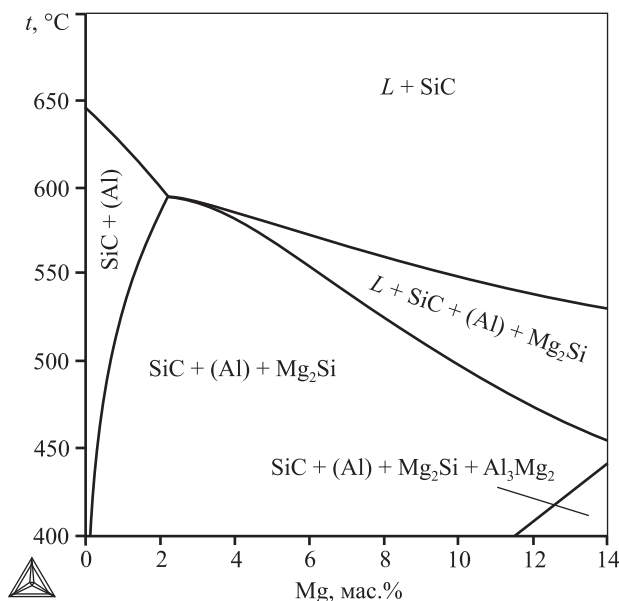


Рис. 4. Фрагмент политермического разреза диаграммы состояния $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{Mg}$

Fig. 4. Fragment of the $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{Mg}$ state diagram polythermal section

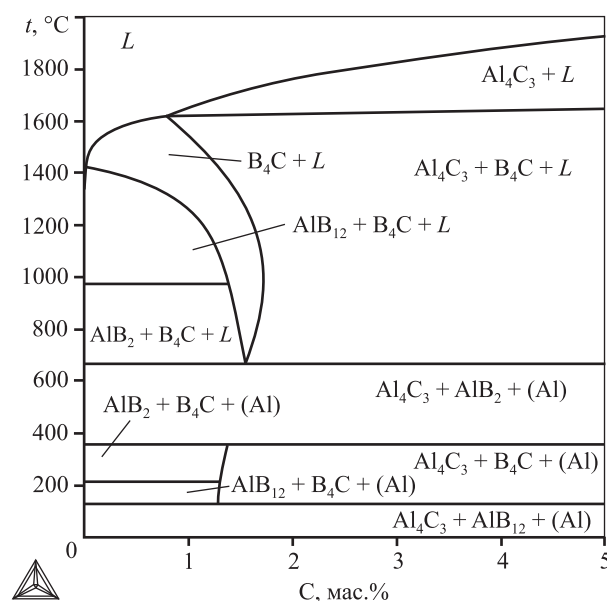


Рис. 6. Политермический разрез диаграммы состояния $\text{Al}-\text{B}-\text{C}$ без подавления фазы Al_4C_3

Fig. 6. Polythermal section of the $\text{Al}-\text{B}-\text{C}$ state diagram without Al_4C_3 phase suppression

рассматриваемом концентрационном интервале до 10 мас.% В и 5 мас.% С. Указанное явление не позволяет должным образом зафиксировать долю фазы B_4C в технологически значимом диапазоне температур и по окончании кристаллизации легированных сплавов.

После подавления формирования фазы Al_4C_3 при отклонении от выбранной концентрации, обеспечивающей 10 об.% B_4C , в сторону увеличения содержания бора закономерно образуются бориды алюминия, а в сторону снижения — свободный углерод (рис. 7). Аналогично в случае увеличения концентрации углерода появляется свободный углерод, а в случае снижения — бориды алюминия. Можно отметить, что указанные отклонения от формирования исключительно фазы B_4C распространяются на весь интервал кристаллизации рассматриваемого композита.

В системе $Al-B_4C-Si$ с добавлением кремния происходит преимущественно высокотемпературное формирование фазы Al_8SiC_7 , которая при некоторых концентрациях Si проявляет неустойчивость и переходит в фазу Al_4C_4Si (рис. 8). Очевидно, что образование обеих фаз приводит к формированию свободного бора, который, взаимодействуя с алюминием, формирует соединение AlB_2 . Таким образом, в Si-содержащей системе

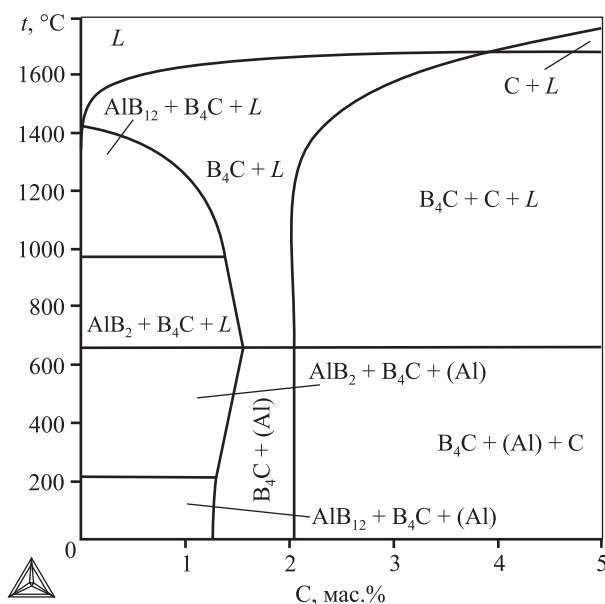


Рис. 7. Политермический разрез диаграммы состояния $Al-B-C$ с подавлением фазы Al_4C_3

Fig. 7. Polythermal section of the $Al-B-C$ state diagram with Al_4C_3 phase suppression

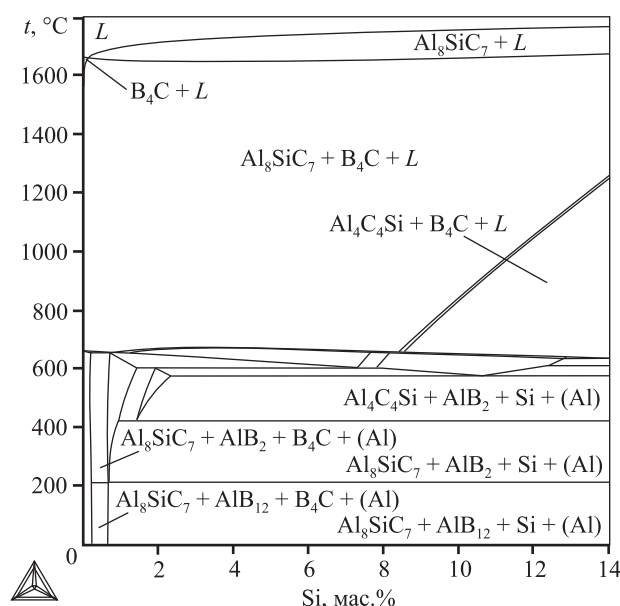


Рис. 8. Политермический разрез диаграммы состояния $Al-B-C-Si$

Fig. 8. Polythermal section of the $Al-B-C-Si$ state diagram

армирующая добавка B_4C проявляет высокую активность и имеет склонность к деградации. Тем не менее деградация не является полной, и фаза B_4C присутствует во всем рассматриваемом интервале содержания кремния. При 12 мас.% Si фаза B_4C отсутствует как при комнатной температуре, так и вблизи температуры солидуса. Помимо изменения долей фаз, при $t = 423^\circ C$ происходит трансформация соединения Al_8SiC_7 в Al_4C_4Si , что провоцирует увеличение доли фазы AlB_2 с повышением температуры. По расчетным данным, в равновесных условиях при содержании до 0,67 мас.% Si кристаллизация системы $Al-B_4C-Si$ заканчивается в 4-фазной области $(Al) + B_4C + AlB_{12} + Al_8SiC_7$, а при более высоком содержании кремния — в области $(Al) + Si + AlB_{12} + Al_8SiC_7$. Неравновесная кристаллизация данной системы вследствие сложных фазовых превращений содержит порядка 15 ступеней, которые в том числе включают в себя формирование карбида кремния по окончании кристаллизации.

Качественно диаграмма состояния $Al-B_4C-Cu$ выглядит аналогичной диаграмме $Al-SiC-Cu$ (рис. 9). Температура сольвуса монотонно повышается, а температура солидуса снижается с ростом содержания меди, что говорит о сужении двухфазной области $(Al) + B_4C$. При содержании 5 мас.% Cu возможна термообработка на твердый раствор

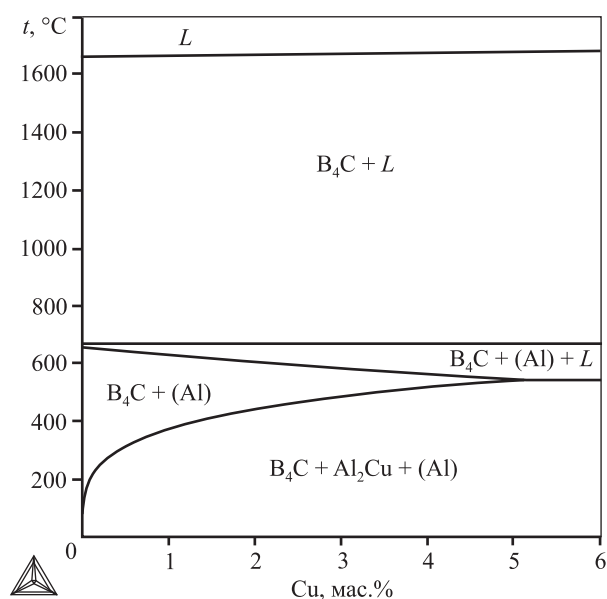


Рис. 9. Политермический разрез диаграммы состояния Al–B–C–Cu

Fig. 9. Polythermal section of the Al–B–C–Cu state diagram

при $t = 550$ °C. Вследствие этого при указанной температуре ожидается получение двухфазной микроструктуры, состоящей из (Al) и B_4C . Интересно, что при неравновесной кристаллизации в данной системе формируются свободный графит и диборид алюминия. Однако со снижением температуры, по-видимому, происходит обратное формирование B_4C . В отличие от равновесной кристаллизации при неравновесных условиях фаза Al_2Cu образуется из жидкости.

В системе Al– B_4C –Mg с увеличением содержания магния происходит формирование диборида алюминия (рис. 10). Температура его выделения последовательно увеличивается и достигает порядка 1000 °C при 13 мас.% Mg. Учитывая то, что эта фаза присутствует вплоть до завершения кристаллизации, снижая количество фазы B_4C , происходит также формирование свободного углерода. Важно отметить, что вследствие указанных эффектов при более чем 8 мас.% Mg фаза B_4C отсутствует в смеси, соответствующей окончанию кристаллизации. При 6 мас.% Mg основная разница между фазовым составом при 25 и 600 °C состоит только в изменении содержания фаз. В частности, следует отметить значительное снижение доли свободного углерода и диборида алюминия, что позволяет частично восстановить количество B_4C с 2 до 5,2 мас.%. Интересно, что неравновесная

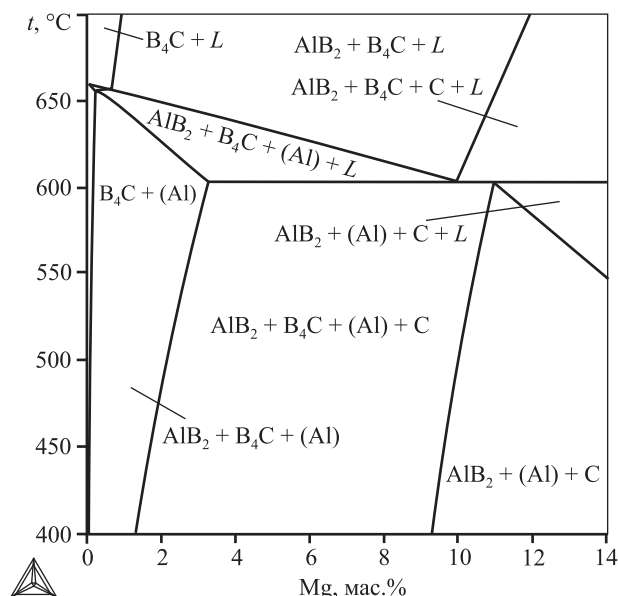


Рис. 10. Фрагмент политермического разреза диаграммы состояния Al–B–C–Mg

Fig. 10. Fragment of the Al–B–C–Mg state diagram polythermal section

кристаллизация показывает формирование фазы Al_3Mg_2 и заметное снижение температуры солидуса, что также сопровождается полным исчезновением B_4C .

В системе Al– B_4C –Ti вследствие формирования диборида титана фазовый состав значительно отличается от систем Al–Ti и Al– B_4C . При содержании Ti менее 0,42 мас.% кристаллизация заканчивается в 3-фазной области $TiB_2 + B_4C + (Al)$. В случае более высокой концентрации Ti дополнительно выделяется свободный углерод, что может сопровождаться образованием фазы TiC, присутствие которой в продуктах межфазного взаимодействия в системе Al– B_4C –Ti было подтверждено экспериментально [24]. В обоих случаях очевидна вероятность снижения содержания армирующей добавки за счет взаимодействия с алюминием и титаном. Вместе с тем присутствие боридов и карбидов титана в фазовом составе композита может являться благоприятным фактором, поскольку при их образовании на поверхности экзогенных частиц B_4C возможно формирование барьерных слоев, препятствующих появлению нежелательных карбидов и борокарбидов алюминия [25].

Выполненные прогнозные оценки влияния легирующих элементов на фазовый состав композиционных материалов систем Al–SiC и Al– B_4C

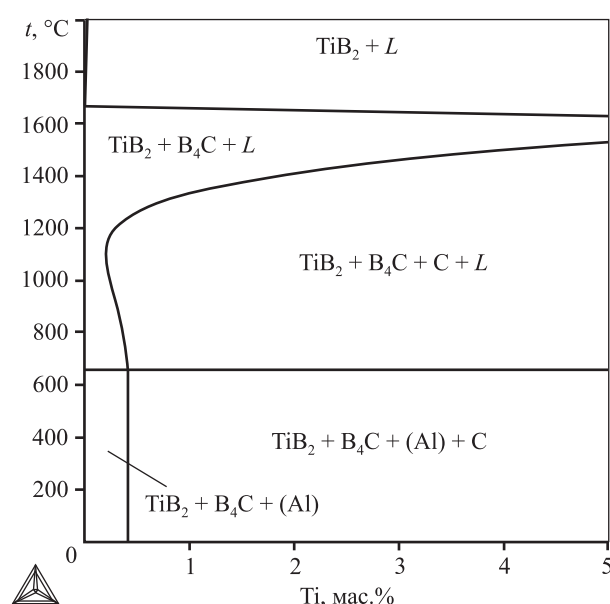


Рис. 11. Политермический разрез диаграммы состояния Al—B—C—Ti

Fig. 11. Polythermal section of the Al—B—C—Ti state diagram

могут быть полезны при выборе направлений экспериментального поиска путей управления процессами межфазного взаимодействия компонентов на стадии проектирования составов алюмоматричных композитов, получаемых металлургическими методами.

Заключение

Проведена термодинамическая оценка влияния легирующих элементов (Si, Mg, Cu, Ti) на процессы фазообразования при получении и жидкофазной переработке литых алюмоматричных композиционных материалов с экзогенным армированием (Al—SiC, Al—B₄C). Показано, что без подавления формирования карбидов Al—Si—C и Al₄C₃ в диапазоне концентраций углерода от 0 до 4,5 мас.% равновесный фазовый состав композитов системы Al—SiC в твердом состоянии при температурах от 423 до 575 °C лежит в 3-фазной области (Al) + Si + Al₄SiC₄, а ниже 423 °C тройной карбид Al₄SiC₄ заменяется соединением Al₈SiC₇.

В системах Al—SiC—Cu и Al—B₄C—Cu экзогенные частицы SiC и B₄C в равновесных условиях стабильны во всем интервале кристаллизации и не вступают во взаимодействие с алюминием или медью. В системе Al—SiC—Mg кристаллизация

композитов, содержащих более 0,58 мас.% магния, заканчивается в 4-фазной области (Al) + Al₃Mg₂ + SiC + Mg₂Si.

В системе Al—SiC—Ti завершение кристаллизации фиксируется в 3-фазной области (Al) + Al₃Ti + SiC. В системе Al—B₄C после подавления формирования фазы Al₄C₃ при отклонении от выбранной концентрации, обеспечивающей 10 об.% B₄C, в сторону увеличения бора закономерно образуются бориды алюминия, а в сторону снижения — свободный углерод. В системе Al—B₄C—Si с добавлением кремния происходит преимущественно высокотемпературное формирование фазы Al₈C₇Si, которая при некоторых концентрациях кремния проявляет нестабильность и переходит в фазу Al₄C₄Si.

В системе Al—B₄C—Ti при содержании титана менее 0,42 мас.% кристаллизация заканчивается в 3-фазной области (Al) + TiB₂ + B₄C; при его повышении дополнительно выделяется свободный углерод.

Полученные данные о процессах фазообразования в системах Al—SiC и Al—B₄C в присутствии различных легирующих элементов позволят целенаправленно управлять формированием структуры литых алюмоматричных композитов, армированных экзогенными керамическими частицами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10432, <https://rscf.ru/project/21-79-10432/>.

Acknowledgments: *This research was funded by the Russian Science Foundation (Project No. 21-79-10432, <https://rscf.ru/project/21-79-10432/>).*

Литература/References

1. Mortensen A., Llorca J. Metal matrix composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. Vol. 40. P. 243—270. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104511.
2. Mavhungu S.T., Akinlabi E.T., Onitiri M.A., Varachia F.M. Aluminum matrix composites for industrial use: Advances and trends. *Procedia Manuf.* 2017. Vol. 7. P. 178—182. DOI: 10.1016/j.promfg.2016.12.045.
3. Pramanik S., Cherusseri J., Baban N.S., Sowntharya L., Kar K.K. Metal matrix composites: Theory, techniques, and applications. In: *Composite Materials* (Ed. Kar K.). Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. P. 369—411. DOI: 10.1007/978-3-662-49514-8_11.
4. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами. *Известия вузов.*

- Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2016. No. 2. С. 47—58.
- Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No 3. P. 308—316. DOI: 10.3103/S1067821217030154.
5. Kala H., Mer K.K.S., Kumar S. A review on mechanical and tribological behaviors of stir cast aluminum matrix composites. *Proc. Mater. Sci.* 2014. Vol. 6. P. 1951—1960. DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.229.
 6. Samal P., Vundavilli P.R., Meher A., Mahapatra M.M. Recent progress in aluminum metal matrix composites: A review on processing, mechanical and wear properties. *J. Manuf. Process.* 2020. Vol. 59. P. 131—152. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.09.010.
 7. Prusov E.S., Panfilov A.A. Properties of cast aluminum-based composite alloys reinforced by endogenous and exogenous phases. *Russ. Metall. (Met.)*. 2011. No. 7. P. 670—674. DOI: 10.1134/S0036029511070123.
 8. Панфилов А.А., Прусов Е.С., Кечин В.А. Металлургия алюмоматричных композиционных сплавов: Монография. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2017.
Panfilov A.A., Prusov E.S., Kechin V.A. Metallurgy of aluminum matrix composite alloys: monograph. Vladimir: Vladimirovskii gosudarstvennii universitet im. A.G. imeni N.G. Stoletovych, 2017 (In Russ.).
 9. Delannay F., Froyen L., Deruyttere A. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites. *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22. P. 1—16.
 10. Malaki M., Fadaei Tehrani A., Niroumand B., Gupta M. Wettability in metal matrix composites. *Metals*. 2021. Vol. 11. Iss. 7. Art. 1034. DOI: 10.3390/met11071034.
 11. Eustathopoulos N., Voytovych R. The role of reactivity in wetting by liquid metals: A review. *J. Mater. Sci.* 2016. Vol. 51. P. 425—437. DOI: 10.1007/s10853-015-9331-3.
 12. Hashim J., Looney L., Hashmi M.S.J. The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy. *J. Mater. Process. Technol.* 2001. Vol. 119. P. 324—328. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)00975-X.
 13. Egry I., Ricci E., Novakovic R., Ozawa S. Surface tension of liquid metals and alloys — Recent developments. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 159. P. 198—212.
 14. Carotenuto G., Gallo A., Nicolais L. Degradation of SiC particles in aluminium-based composites. *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 4967—4974.
 15. Chernyshova T.A., Rebrov A.V. Interaction kinetics of boron carbide and silicon carbide with liquid aluminium. *J. Less-Comm. Met.* 1986. Vol. 117. Iss. 1-2. P. 203—207.
 16. Pech-Canul M.I., Katz R.N., Makhlof M.M. Optimum parameters for wetting silicon carbide by aluminum alloys. *Metal. Mater. Trans. A: Phys. Metal. Mater. Sci.* 2000. Vol. 31. Iss. 2. P. 565—573.
 17. Prusov E.S., Deev V.B., Shurkin P.K., Arakelian S.M. The effect of alloying elements on the interaction of boron carbide with aluminum melt. *Non-Ferr. Metals*. 2021. Vol. 50. No. 1. P. 27—33. DOI: 10.17580/nfm.2021.01.04.
 18. Shi R., Luo A.A. Applications of CALPHAD modeling and databases in advanced lightweight metallic materials. *Calphad*. 2018. Vol. 62. P. 1—17. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.04.009.
 19. Jung J.-G., Cho Y.-H., Lee J.-M., Kim H.-W., Euh K. Designing the composition and processing route of aluminum alloys using CALPHAD: Case studies. *Calphad*. 2019. Vol. 64. P. 236—247. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.12.010.
 20. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Phase diagram of the Al—Ca—Fe—Si system and its application for the design of aluminum matrix composites. *JOM*. 2018. Vol. 70. P. 2710—2715. DOI: 10.1007/s11837-018-2948-3.
 21. Prusov E., Deev V., Shunqi M. Thermodynamic assessment of the Al—Mg—Si—Ti phase diagram for metal matrix composites design. *Mater. Today: Proc.* 2019. Vol. 19. Pt. 5. P. 2005—2008. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.061.
 22. Viala J.C., Fortier P., Bouix J. Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide. *J. Mater. Sci.* 1990. Vol. 25. Iss. 3. P. 1842—1850. DOI: 10.1007/BF01045395.
 23. Schuster J.C., Palm M. Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2006. Vol. 27. P. 255—277. DOI: 10.1361/154770306X109809.
 24. Toptan F., Kilicarslan A., Kerti I. The effect of ti addition on the properties of Al—B₄C interface: A microstructural study. *Mater. Sci. Forum*. 2010. Vol. 636—637. P. 192—197. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.636-637.192.
 25. Zhang Z., Fortin K., Charette A., Chen X.-G. Effect of titanium on microstructure and fluidity of Al—B₄C composites. *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 3176—3185. DOI: 10.1007/s10853-010-5201-1.