

На правах рукописи

А. Николаичук

НИКОЛАЙЧУК АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ И
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

Научный руководитель: **Решетов Вячеслав Александрович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный университет имени
Н.Г.Чернышевского», профессор кафедры
физической химии.

Официальные оппоненты: **Шуклин Сергей Григорьевич**,
доктор химических наук, доцент,
Московский государственный университет
путей и сообщения (Ижевский филиал),
профессор кафедры физики и химии.

Дмитриенко Александр Олегович,
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный университет имени
Н.Г.Чернышевского», профессор кафедры
общей и неорганической химии.

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный технический университет
имени Ю.А. Гагарина» (г.Саратов)

Защита состоится 30 мая в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 на базе Саратовского государственного университета по адресу: 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, Институт химии.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан _____ апреля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

Русанова Т.Ю.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых способов получения композиционных материалов и покрытий, обладающих высокими эксплуатационными показателями, является актуальной задачей современного материаловедения.

Особый интерес вызывает направление формирования композиционных и керамических огне-, абразиво- и хемостойких объемных материалов и покрытий на основе алюминия и его сплавах. Авиационные краски в контакте с алюминием и его сплавами являются термодинамически неустойчивыми системами и при локальном искровом, абразивном или термоударном воздействии способны вызывать возгорание летательных аппаратов вследствие самопроизвольного протекания металлотермических реакций. Важность создания новых композиционных покрытий диктуется и ужесточением требований к условиям эксплуатации летательных объектов, например, мерам защиты от столкновения с птицами. Серьезные задачи стоят в плане полной или частичной замены ценных металлов и сплавов на дешевые и доступные композиты, которые обладают гораздо более высокими эксплуатационными показателями. Однако до настоящего времени эти проблемы ещё не решены. В частности, методы получения композиционных материалов и покрытий имеют следующие недостатки:

1) При использовании волокнистых и дисперсных наполнителей в композитах возникают определенные сложности, связанные с равномерным распределением армирующего агента, в связи с этим технология заметно усложняется.

2) При получении металлокомпозитов твердофазным, жидкофазным и десублимационным методами концентрация наполнителя должна быть не менее 20-25 %, чтобы получить монолитный материал с высокими физико-механическими параметрами, что экономически нецелесообразно.

Это вызывает необходимость экспериментального проведения системы научных исследований по установлению физико-химических критериев получения объемных композитов и защитных покрытий.

Целью работы является установление физико-химических закономерностей получения объемных композитов и защитных покрытий на основе алюминиевых сплавов с ультрадисперсными наполнителями, обладающих высокими эксплуатационными показателями.

Основные задачи исследования:

1. Проанализировать и выбрать способы получения объемных композиционных материалов и защитных покрытий.

2. Установить зависимости физико-механических свойств металлокомпозитов от концентрации наполнителей.

3. Провести термодинамические расчеты химических реакций, протекающих при синтезе защитных композиционных покрытий.

4. Обосновать выбор наполнителей для получения композитов на основе силуминовой матрицы с высокими эксплуатационными показателями.

5. Разработать и оптимизировать новые способы получения объемных композитов и защитных покрытий. Патентование.

Научная новизна работы:

1) Установлены физико-химические зависимости:

- предела прочности при сжатии,
- температурного коэффициента линейного расширения,
- плотности композитов

от концентрации и природы ультрадисперсных наполнителей (Mg, MgO, Si, SiC, Ti, TiO₂, K_m(TiO)_n), полученных объемных композитов на основе алюминиевых сплавов.

2) Определено влияние химической природы и количества иницирующего агента при получении защитных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов.

3) Запатентованы новые способы получения защитных покрытий методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза $2Al+3TiO_2 = Al_2O_3 + 3Ti$ с использованием ультрадисперсного порошка магния в качестве инициатора. (Патент РФ № 2387739, 2347647). Модифицирован способ получения защитных композиционных покрытий реверсным гальваностатическим методом.

4) Разработана методика получения силуминовых композитов с использованием водных суспензий K_m(TiO)_n и растворов Mg(NO₃)₂, позволяющая увеличить прочностные характеристики на 20–40%, и определены их физико-механические показатели.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1) Усовершенствованы методики получения объемных композитов на основе алюминиевых сплавов, позволяющие более эффективно использовать наполнитель и получать композиты для авиации и машиностроения.

2) Запатентованы два способа получения защитных композиционных покрытий методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (Патент РФ № 2387739, 2347647)

3) Усовершенствован способ получения защитных композиционных покрытий реверсным гальваностатическим методом.

Защитные композиционные покрытия могут найти широкое применение в авиации в качестве защитного покрытия фюзеляжа самолетов. Объемные композиты на основе силумины широко применяются в автомобилестроении в частности в виде блоков цилиндров, кронштейнов, дверных ручек, тормозных колодок.

Результаты работы внедрены в производство композиционных материалов на ООО «НАНОКОМПОЗИТ» г.Саратов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выбор и модифицирование способов получения защитных покрытий на основе алюминиевых сплавов.
2. Установление физико-химических зависимостей состав–свойство при получении металлокомпозитов с различными наполнителями.
3. Модифицирование жидкофазного способа получения металлокомпозитов, путем введения суспензии в расплав, и установление влияния концентрации наполнителя на физико-механические параметры.
4. Обоснование выбора матрицы и наполнителя для получения металлокомпозитов с высокими эксплуатационными показателями.
5. Анализ способов получения металлокомпозитов (жидкофазного и путем введения раствора прекурсора в расплав) и их влияние на предел прочности при сжатии.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: секция Химия и технология материалов, включая наноматериалы, (Россия, Волгоград, 2011), Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Сборник материалов VIII Международной конф, (Россия, Саратов, 2011), XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: секция Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии, (Россия, Москва, 2007), От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологии к nanoиндустрии: Всероссийская конференция с международным Интернет-участием, (Россия, Ижевск, 2007), Актуальные проблемы современной науки: 3-й Международного форума. (Россия, Самара, 2007), Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: VI Всероссийская интерактивная конференции молодых ученых с международным участием. (Россия, Саратов, 2007), XV Туполевские чтения: международная молодежная конференция (Россия, Казань, 2007), Композит – 2010: международная конференция. (Россия, Саратов, 2010).

Личный вклад автора: Автор выполнял планирование и проведение эксперимента, интерпретацию и систематизацию полученных данных, формулировку выводов, опубликованию результатов исследований в статьях и материалах конференций, патентованию разработок.

Публикации: По теме диссертации имеется 13 публикаций из них 2 статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ, 2 патента РФ № 2387739, 2347647, 9 в сборника тезисов и материалов различных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 175 страницах машинописного текста, включая введение, пять глав, выводы, список использованных источников из 115 наименований, 18 таблиц, 49 рисунков; приложение содержит 24 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы, приведены положения выносимые на защиту, сведения по апробации, объему и структуре диссертации.

Глава 1. Характеристика свойств и способы получения алюминиевых сплавов и композиционных материалов на их основе. Первая глава диссертационной работы посвящена критическому обзору литературы. В ней рассмотрены основные сведения об алюминиевых сплавах, различных способах получения металлокомпозитов. Подробно рассмотрены и способы модифицирования сплавов. Так же в данной главе говорится о самраспространяющемся высокотемпературном синтезе(СВС).

Глава 2. Объекты и методы исследования. Во второй главе рассказывается об основных объектах и методах исследования которые использовались при выполнении данной диссертации. В частности в данной главе рассказывается о свойствах металлокомпозитов и методик определения этих свойств и физико-химических параметрах исходных материалов.

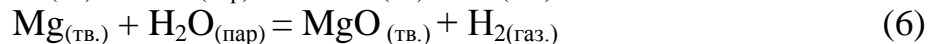
Глава 3. Разработка новых способов получения защитных покрытий на алюминиевых сплавах. В третьей главе рассказывается о различных способах получения защитных покрытий. В частности нами были выделены 3 основных способа:

1) магний- и алюмотермический синтез с участием металлических магния, алюминия и оксидных дисперсных порошков. Наиболее эффективным вариантом такого синтеза является проведение химической реакции между Al (Mg) и TiO₂ с получением композиционных материалов и покрытий с титановой матрицей и корундовым (переклазным) наполнителями;

2) химическое оксидирование поверхности алюминия и сплавов, в частности паровоздушная обработка (ПВО), кипячение в дистиллированной воде и в растворах окислителей;

3) попеременного анодно-катодного формирования композиционных покрытий.

С целью определения принципиальной возможности протекания алюмотермического синтеза нами было проведено термодинамическое моделирование его основных химических реакций и реакций паровоздушной обработки:



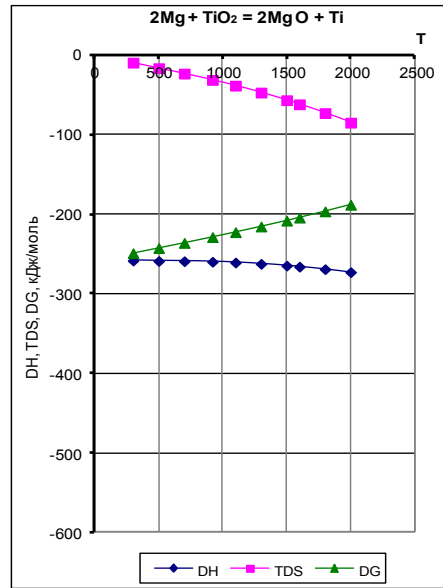
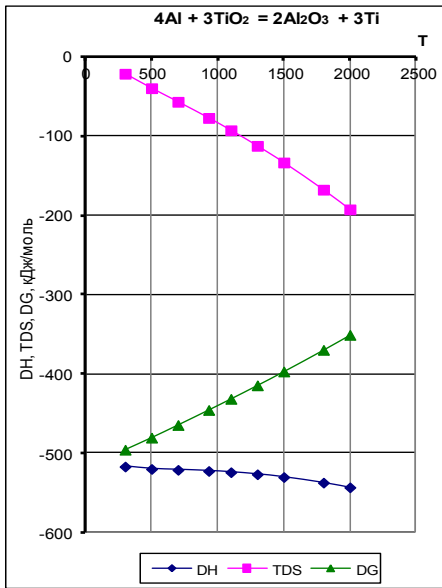


Рис. 1. Термодинамическая зависимость протекания реакций СВС от температуры для а) реакции 1 б) реакции 2

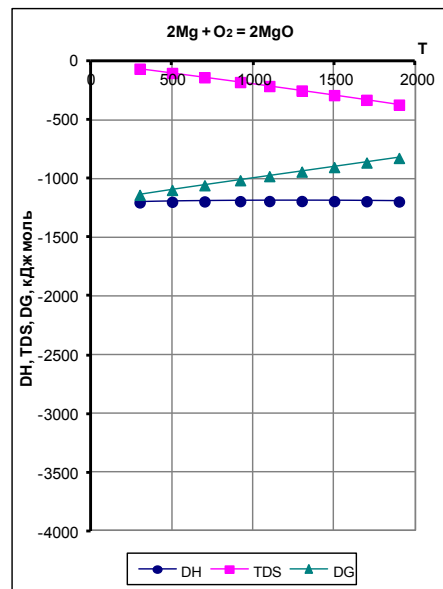
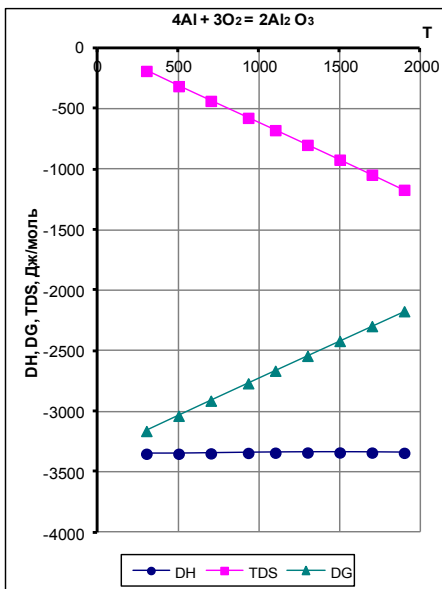


Рис. 2. Термодинамическая зависимость протекания реакций, при паровоздушной обработке, от температуры для а) реакции 3 б) реакции 4

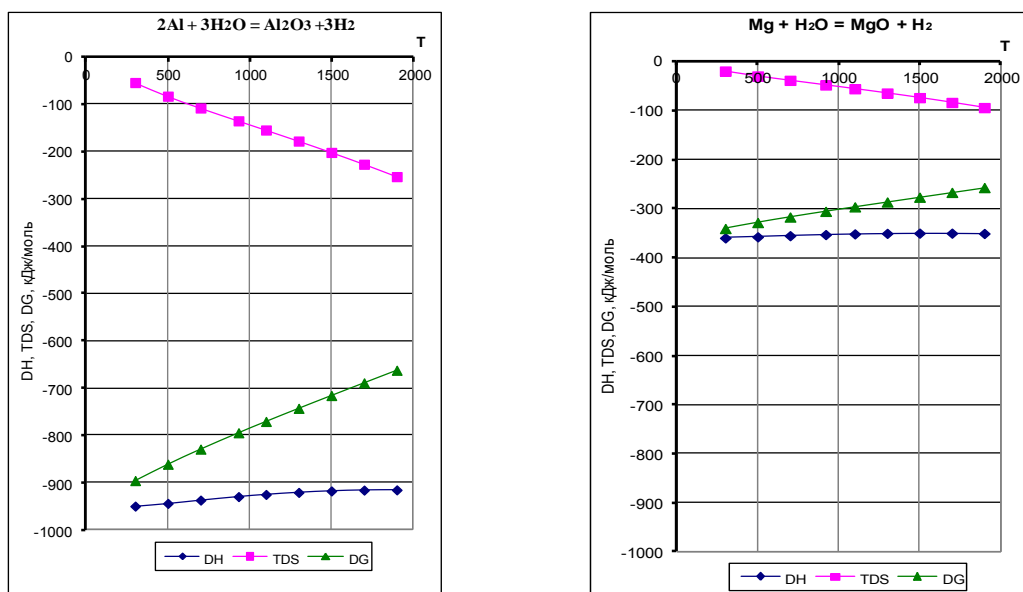


Рис.3. Термодинамическая зависимость протекания реакций, при паровоздушной обработки, от температуры для а) реакции 5 б) реакции 6.

Таким образом, методом термодинамического моделирования основных химических реакций, возможных на поверхности алюминия, установлено, что они являются самопроизвольными и сопровождаются выделением огромного количества теплоты. Это обстоятельство является положительным фактором, так как реакции не требуют больших энергетических затрат извне на их осуществление.

С целью изучения фазовых превращений компонентов реакций СВС был проведен комплексный термогравиметрический анализ (ТГА) изучаемых систем

На основе данных ТГА мы сделали следующие выводы:

- 1) для осуществления металлотермического синтеза следует применять дисперсные порошки;
- 2) в качестве иницирующего агента алюмотермической реакции получения композиционных материалов следует использовать дисперсный порошок металлического магния или его металлотермическую смесь с диоксидом титана;
- 3) алюмотермический синтез целесообразно проводить в инертной атмосфере (азот).

Важным этапом работы являлась разработка методики и оптимизация процесса получения композиционных материалов алюмотермическим способом и химическим оксидированием поверхности алюминия и сплавов. Результаты получения покрытий алюмотермическим способом представлены в таблице 1.

Таблица 1

Обработка технологического режима процесса получения композиционных покрытий на алюминии и сплавах алюмотермическим способом

Подложка	Наносимая смесь	Результат				
		25°С	350°С		450°С	
			ход синтеза	адгезия	ход синтеза	адгезия
алюминий	Al _{компакт}	-	-	-	-	-
	Al _{пудра}	-	-	-	-	-
	Al _{дисп}	-	-	-	-	-
	Al _{пудра} + Mg _{дисп}	-	-	-	-	-
	Al _{дисп} + Mg _{дисп} =10:1	-	-	-	-	-
	Al _{дисп} + Mg _{дисп} =10:3	-	+	-	+	-
	Al _{дисп} + Mg _{дисп} =10:10	-	+	+	+	+
	Al _{компакт} + TiO ₂	-	-	-	-	-
	Al _{пудра} + TiO ₂	-	-	-	-	-
Al _{дисп} + TiO ₂	-	-	-	+		
алюминий	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:1	-	-	-	+	+
	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:3	-	-	-	+	+
	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:10	-	+	-	+	+
	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:20	-	+	+	+	+
дюраль	Al _{дисп} + Mg _{дисп} =10:3	-	-	-	+	-
	Al _{дисп} + Mg _{дисп} =10:10	-	+	+	+	+
	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:10	-	+	+	+	+
	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:20	-	+	+	+	+
магналий	Al _{дисп} + Mg _{дисп} =10:3	-	+	-	+	+
	Al _{дисп} + Mg _{дисп} =10:10	-	+	+	+	+
	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:10	-	+	+	+	+
	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:20	-	+	+	+	+
объемные КМ (в тигле)	Al _{дисп} + Mg _{дисп} =10:2	-	+	+	+	+
	Al _{дисп} + Mg _{дисп} =10:3	-	+	+	+	+
	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:1	-	+	-	+	+
	(Al _{дисп} + TiO ₂) + Mg _{дисп} =10:3	-	+	+	+	+

«+» - адгезия 4-5 баллов из 5

«-» - адгезия 1-2 балла из 5

В итоге экспериментальной работы нами были найдены оптимальные условия алюмотермического синтеза покрытий на алюминии и его сплавах:

а) композиционных покрытий из магни-алюмотермической смеси

- – температура $t = 450^{\circ}\text{C}$;

- – должны использоваться дисперсные порошки Al, Mg, и TiO₂
- – соотношение Al : Mg в алюмотермической смеси 10 : 3,
- – увеличение содержания Mg до 100% к Al в алюмотермической смеси приводит к увеличению скорости алюмотермического синтеза ~ в 2-2,5 раза.

- – вид синтеза – самопроизвольная экзотермическая реакция
- – запал (спиртовая горелка)
- – время подогрева 1 см² поверхности Al с покрытием – 1,5-2 мин

б) керамических покрытий из смеси дисперсных порошков Al и Mg

- – соотношение компонентов Al и Mg = 10:3
- – запал (спиртовая горелка)
- – нанесение красочного слоя наполненного смесью Al и Mg
- – вид синтеза – самопроизвольная экзотермическая реакция

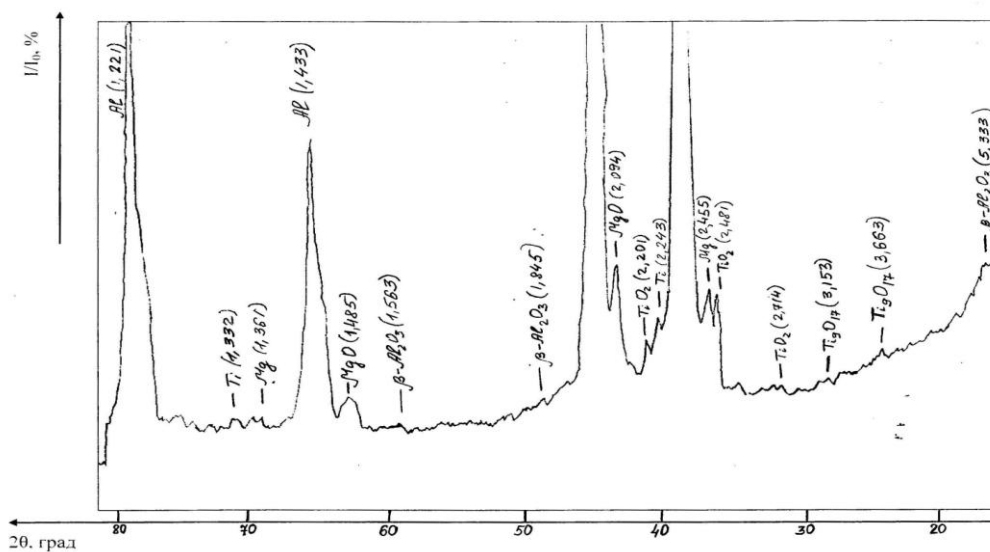


Рис. 4. Рентгенограмма защитного покрытия сформированного алюмотермическим синтезом

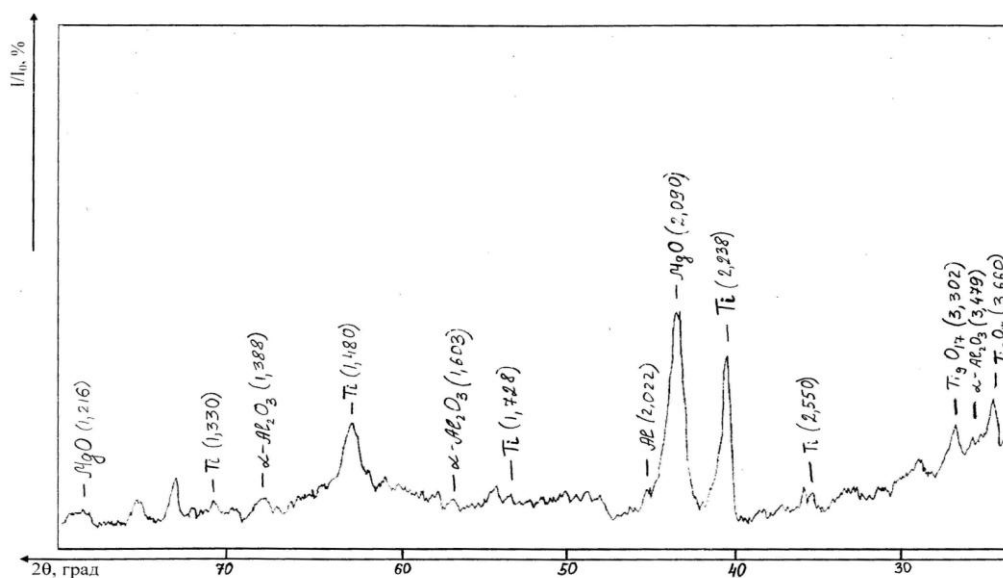


Рис. 5. Рентгенограмма защитного покрытия сформированного магнитермическим синтезом

По данным рентгенофазового анализа доказано, что с помощью магний-алюмотермического синтеза формируются металлокерамические композиционные материалы с комбинированной металлической матрицей, включающей Al, Mg и Ti, и керамическим наполнителем, состоящим из смеси оксида магния (MgO кубической формы), оксидов алюминия (β -Al₂O₃ гексагональной; θ -Al₂O₃ моноклинной; j -Al₂O₃) и оксидов титана (TiO₂ тетрагональной ; TiO₂ орторомбической; Ti₉O₁₇ триклинной; TiO кубической).

Так же нами была отработана универсальная методика и сформированы экспериментальные образцы керамических самозащитных покрытий на пластинах из алюминия и сплавов плазменным паровоздушным способом. Подложки изготавливались из алюминия марки Д 16 АТ и дюралья, габаритные размеры образцов: 50x50 мм, 10x10 мм, толщина 0,8мм. Образцы подвергались отжигу либо в верхней части пламени спиртовой горелки при температуре 700° - 900°С в течение 20 мин, либо в верхней части пламени газовой горелки при температуре 900° - 1200°С в течение 8-10 мин при атмосферном давлении в открытом состоянии. Главное в проведении плазмохимической обработки субстрата – обеспечение равномерной подачи потока пламени горелок и автоматическое поступательное движение образцов в ходе формирования покрытий.

Результатом является получение сплошного равномерного керамического покрытия, имеющего для алюминия белый цвет с зеленовато-желтым оттенком, а для дюралья – светло-серый цвет. По данным рентгенофазового анализа в первом случае (Al) покрытие включает следующие основные фазы: Al₂O₃ различных модификаций, Al₂O₃*3H₂O (богемит), а во втором случае (дюраль), кроме оксида алюминия дополнительные фазы MgO (периклаз) и оксид меди CuO.

Электрохимическое окисление (анодирование) с формированием самозащитных покрытий, не отличается новизной, однако, анодирование не предполагает больших материальных и энергетических затрат, покрытия могут быть сформированы ровными, сплошными (непористыми), требуемой толщины. Возможны варианты получения покрытий любого цвета. Эксплуатационные свойства покрытий находятся на высоком уровне.

Несмотря на широкую известность данного метода, наше внимание привлек реверсный гальваностатический способ формирования защитных покрытий. Новизна этого способа состоит в том, что, проводя реверсирование (изменение знака) тока, мы создаем возможность проводить рабочий процесс непрерывно операцией циклирования в результате которого получают слоистые металло-керамические покрытия, так же возможно контролировать толщину покрытия.

Из большого количества гальванических ванн, описанных в литературе, мы отобрали для дальнейших исследований ванадиевокислую, вольфрамвокислую и молибденовокислую для электрохимического

анодирования алюминия. Оксидированию изначально подвергались сплавы Д16АТ, АМЦ М.

Эксперименты проводились в гальваностатическом режиме при вариации тока от 5 до 100 мА/см² с контролем постоянства разрядного напряжения (10,7-22 В) с помощью высокоомного цифрового вольтметра Щ 1413. Водные растворы электролитов (гальванические ванны) готовились по литературным данным. Рабочим и вспомогательным электродами служили алюминиевые пластины или листы из алюминиевых сплавов (магналия и дюрала), площадь которых составляла 2 см². Формирование защитных покрытий проводилось путем реверса (попеременного изменения направления) тока при постепенном уменьшении продолжительности анодного и катодного процессов от цикла к циклу. В результате и на катоде, и на аноде образовывались сформированные алюминиевые (сплавные) покрытия различных фазовых составов (в зависимости от вида гальванической ванны) с запаздыванием процесса на полцикла.

Таким образом нами:

1. Экспериментально получены защитные покрытия на поверхности сплавов алюминия. Методом рентгенофазового анализа были идентифицированы фазовый состав этих покрытий.

2. Реверсный гальваностатический способ получения защитных композиционных покрытий является одним из перспективных методов создания защитных покрытий, так как данный способ позволяет получать ровные, сплошные покрытия на деталях практически любых форм.

3. Алюмотермический способ получения покрытий является самым перспективным, так как в результате синтеза получают достаточно толстые (5-6 мкм) композиционные покрытия.

4. По нашему мнению, от паровоздушного способа получения защитных покрытий стоит отказаться, так как данный способ технически сложен, продолжителен во времени и энергозатратен, а получаемые покрытия, не отличаются по характеристикам от реверсно гальваностатического способа.

Глава 4. Получение и исследование фазового состава и физико-механических свойств композитов на основе авиационных сплавов с ультрадисперсными наполнителями. В четвертой главе приводятся результаты по исследованию авиалевого и силуминовых металлокомпозитов полученных стандартным жидкофазным способом, но с использованием различных дисперсных порошков титана ($S_{уд.}=12,1 \text{ м}^2/\text{г}$), кремния ($S_{уд.}= 22,8 \text{ м}^2/\text{г}$), карборунда ($S_{уд.}=20,2 \text{ м}^2/\text{г}$), рутила ($S_{уд.}=9,3 \text{ м}^2/\text{г}$). Результаты по исследованию физико-механических параметров авиалевого композитов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства объемных композиционных материалов с авиальной матрицей и дисперсными наполнителями

Состав образца композита	Свойства		Увеличение $\sigma_{сж}$ в %, по отношению к сплаву
	Плотность ρ , г/см ³	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа	
[Al+Mg] (авиаль)	2,45±0,09	86±3	0
[Al+Mg] (авиаль)+Ti (0,1%)	2,58±0,12	108±5	26
[Al+Mg] (авиаль)+Ti (0,2%)	2,60±0,08	110±1	27
[Al+Mg] (авиаль)+Ti (0,3%)	2,62±0,04	109±3	26
[Al+Mg] (авиаль)+Ti (0,4%)	2,65±0,15	106±4	23
[Al+Mg] (авиаль)+Ti (0,5%)	2,71±0,10	105±5	22
[Al+Mg] (авиаль)+Si (0,1%)	2,34±0,17	107±4	24
[Al+Mg] (авиаль)+Si (0,2%)	2,41±0,04	108±9	25
[Al+Mg] (авиаль)+Si (0,3%)	2,46±0,19	109±7	26
[Al+Mg] (авиаль)+Si (0,4%)	2,56±0,12	105±3	22
[Al+Mg] (авиаль)+Si (0,5%)	2,65±0,11	107±3	24
[Al+Mg] (авиаль)+TiO ₂ (0,1%)	2,56±0,07	106±5	23
[Al+Mg] (авиаль)+TiO ₂ (0,2%)	2,61±0,06	107±5	24
[Al+Mg] (авиаль)+TiO ₂ (0,3%)	2,67±0,07	108±5	25
[Al+Mg] (авиаль)+TiO ₂ (0,4%)	2,69±0,12	104±9	21
[Al+Mg] (авиаль)+TiO ₂ (0,5%)	2,72±0,10	106±10	23
[Al+Mg] (авиаль)+SiC (0,1%)	2,59±0,07	110±8	27
[Al+Mg] (авиаль)+SiC (0,2%)	2,61±0,09	116±6	34
[Al+Mg] (авиаль)+SiC (0,3%)	2,68±0,10	114±7	32
[Al+Mg] (авиаль)+SiC (0,4%)	2,70±0,17	112±5	30
[Al+Mg] (авиаль)+SiC (0,5%)	2,75±0,21	111±11	29

Из табл. 2 следует, что с увеличением содержания порошков, (Si, Ti, TiO₂, SiC) происходит, сначала увеличение (с $\sigma_{сж}$ = 86 до 110 МПа), а затем уменьшение (до $\sigma_{сж}$ = 105-106 МПа), значений предела прочности при сжатии металлокомпозита, что связано со снижением его однородности, а наиболее оптимальное содержание наполнителя составляет 0,2-0,3 масс. %.

Получение объемных композиционных материалов с силуминовой матрицей является более предпочтительным, потому что силумин обладает большей прочностью (АК 12, $\sigma_{сж}$ = 170 МПа), чем авиаль ($\sigma_{сж}$ = 86 МПа) и заранее можно предполагать, что и сам композит на основе силумина будет иметь более высокие эксплуатационные свойства.

Результаты исследований свойств полученных материалов представлены в табл. 3

Таблица 3
Свойства объемных композитов с силуминовой матрицей и дисперсными наполнителями

Состав образца композита	Свойства		Снижение α_1 в %, по отношению к сплаву
	Плотность ρ , г/см ³	ТКЛР [30-130°C] $\alpha_1 \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	
[Al+Si] (силумин)	2,79±0,06	11,7±0,5	0
[Al+Si] (силумин)+Ti (0,1%)	2,87±0,07	9,0±0,8	24
[Al+Si] (силумин)+Ti (0,2%)	2,88±0,05	8,4±0,6	23
[Al+Si] (силумин)+Ti (0,3%)	2,90±0,07	10,1±0,7	14
[Al+Si] (силумин)+Ti (0,4%)	2,92±0,08	10,4±0,6	13
[Al+Si] (силумин)+Ti (0,5%)	2,97±0,07	10,5±0,7	12
[Al+Si] (силумин)+Si (0,1%)	2,82±0,09	10,1±0,7	14
[Al+Si] (силумин)+Si (0,2%)	2,84±0,08	9,6±0,5	18
[Al+Si] (силумин)+Si (0,3%)	2,86±0,10	9,7±0,7	17
[Al+Si] (силумин)+Si (0,4%)	2,89±0,12	10,0±0,7	14
[Al+Si] (силумин)+Si (0,5%)	2,93±0,10	10,7±1,1	10
[Al+Si] (силумин)+TiO ₂ (0,1%)	2,89±0,10	10,5±0,5	12
[Al+Si] (силумин)+TiO ₂ (0,2%)	2,91±0,07	9,9±0,6	16
[Al+Si] (силумин)+TiO ₂ (0,3%)	2,93±0,11	9,4±0,7	20
[Al+Si] (силумин)+TiO ₂ (0,4%)	2,95±0,09	10,1±1,1	14
[Al+Si] (силумин)+TiO ₂ (0,5%)	2,99±0,08	10,7±0,9	10
[Al+Si] (силумин)+SiC (0,1%)	2,82±0,09	10,4±0,6	13
[Al+Si] (силумин)+SiC (0,2%)	2,85±0,10	9,8±0,6	16
[Al+Si] (силумин)+SiC (0,3%)	2,88±0,12	8,9±0,9	24
[Al+Si] (силумин)+SiC (0,4%)	2,90±0,14	9,1±0,9	22
[Al+Si] (силумин)+SiC (0,5%)	2,93±0,17	9,7±1,5	17

Из табл. 3 следует, что при использовании в качестве наполнителей порошков Si, Ni, SiC, TiO₂ с их содержанием 0,2-0,3 масс. %. удалось

получить металлокомпозиты с более низкими значениями теплового коэффициент линейного расширения $\alpha_1 = (8,4-8,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ по сравнению с композиционными материалами с авиалеовой матрицей $\alpha_1 = (9,0-9,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

При механических испытаниях было установлено, что композиты, с ультрадисперсными наполнителями Si, SiC, TiO₂ и Ti меньше подвержены деформации, чем сам сплав. В доказательство этого ниже приведена зависимость предела прочности при сжатии от времени для 4 композитов и сплава.

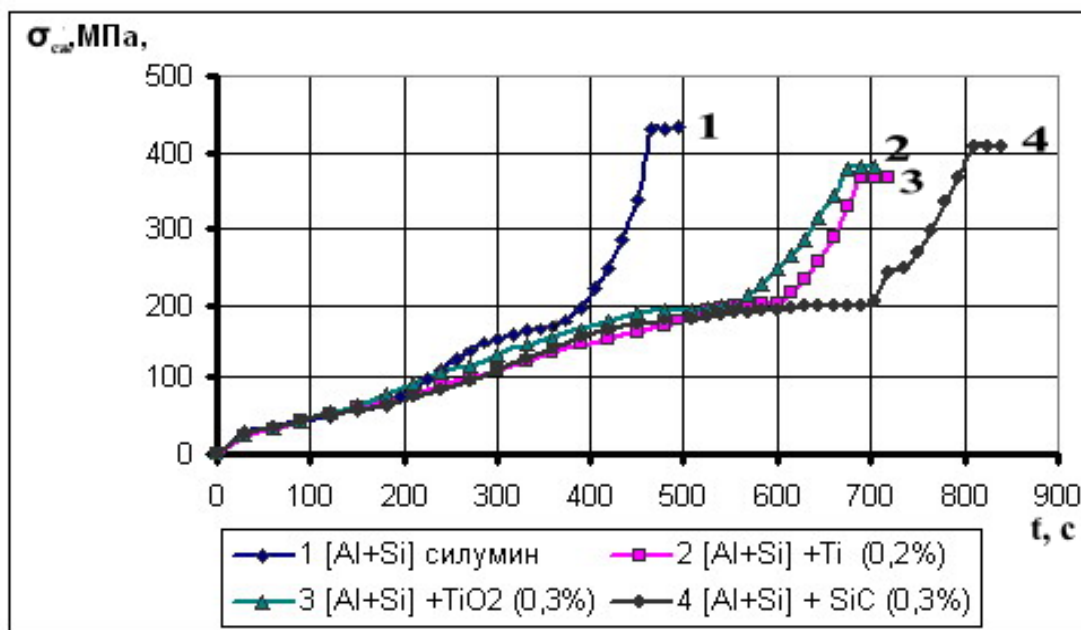


Рис. 6. Зависимость предела прочности при сжатии для композитов и сплава от времени

Как видно из рис. 6 композиционные материалы с ультрадисперсными наполнителями, в отличие от сплава ($\sigma_{сж} = 170 \text{ МПа}$), имеют более высокие значения предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж} = 200 \text{ МПа}$), а так же они продолжительнее переносят динамические нагрузки (SiC до 700 секунд, силумин 400 секунд).

Таким образом, установлено оптимальное (0,2-0,3 масс. %) содержание наполнителя, при котором металлокомпозит обладает высокими эксплуатационными параметрами (пределом прочности при сжатии, тепловым коэффициентом линейного расширения ($\sigma_{сж} = 200 \text{ МПа}$; $\alpha_1 = (9-10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), по сравнению с чистыми сплавами (авиаль $\sigma_{сж} = 86 \text{ МПа}$, силумин $\sigma_{сж} = 170 \text{ МПа}$, $\alpha_1 = (11-12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), а самым лучшим наполнителем оказался SiC

Глава 5. Разработка физико-химических критериев получения металлокомпозитов на основе силумина. Пятая глава посвящена модифицированию жидкофазного способа с целью улучшения распределения частиц по объему матрицы.

Для начала в качестве наполнителя нами был выбран полититанат калия, было предположено, что он существенно улучшит физико-

механические свойства композитов, так как он имеет волокнистую разветвленную структуру.

Помимо выбора матрицы и наполнителя, не менее важен и выбор способа введения наполнителя. Использование дисперсных порошков позволило нам улучшить физико–механические характеристики композиционных материалов, относительно чистых сплавов. Однако недостатком жидкофазного способа является неравномерное распределение наполнителя по всему объему композита, и как следствие более низкие физико-механические свойства, относительно композитов полученных осаждением из газовой фазы. Для улучшения физико-механических свойств металлокомпозитов нами был модифицирован жидкофазный метод.

Мы предварительно приготавливали суспензию объемом 25 мл, которую постепенно вводили в расплав при постоянном перемешивании. Суспензия готовилась следующим образом: в цилиндр высотой 10 см засыпалась навеска полититаната калия, заливалась водой, перемешивалась и отстаивалась (седиментировалась) один час. В расплав суспензия вводилась через капилляр из шприца в течение 2-2,5 часов, после чего расплав охлаждался.

Прежде чем получать композиционные материалы мы убедились, что вода ни как не влияет на свойства полученных композитов, для этого были получен ряд образцов в которых вводилась вода в объеме 25 мл, т.е тот же объем что и при получение композитов с введением суспензии в расплав.

Далее нами были исследованы свойства полученных композитов с силуминовой матрицей и полититанатом калия в качестве наполнителями в различных дозировках полученных двумя способами.

Таблица 4

Эксплуатационные показатели композитов с силуминовой матрицей и полититанатом калия в качестве наполнителя

Состав образца композита	Свойства	
	Плотность ρ , г/см ³	ТКЛР [30-130°C] $\alpha_1 \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
[Al+Si] (силумин)	2.47±0.03	8.9±0.5
[Al+Si] (силумин)+Кm(TiO)n порошок(0,5%)	2.41±0.12	8.6±0.7
[Al+Si] (силумин)+Кm(TiO)n порошок(1%)	2.47±0.07	8.2±0.8
[Al+Si] (силумин)+Кm(TiO)n порошок (3%)	2.28±0.10	7.9±0.7
[Al+Si] (силумин)+Кm(TiO)n порошок (5%)	2.24±0.11	7.3±0.4
[Al+Si] (силумин)+Кm(TiO)n суспензия(0,5%)	2.32±0.09	8.4±0.5
[Al+Si] (силумин)+Кm(TiO)n суспензия (1%)	2.41±0.03	8.1±0.7
[Al+Si] (силумин)+Кm(TiO)n суспензия (3%)	2.30±0.09	7.8±0.6
[Al+Si] (силумин)+Кm(TiO)n суспензия (5%)	2.20±0.05	7.4±0.3

Из анализа табл. 4 можно сказать, что с увеличением количества наполнителя, уменьшается температурный коэффициент линейного расширения, что является положительным результатом. Так же не значительно изменяется плотность, следовательно, вес деталей из силумина и композитов будут отличаться не значительно.

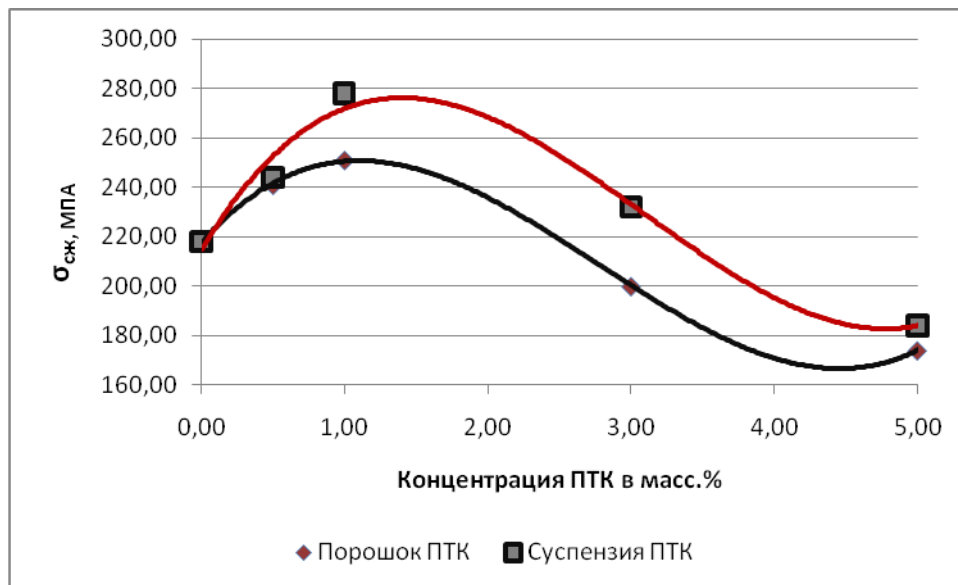


Рис. 7. Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации полититаната калия.

Из анализа рис. 7 можно сказать, что композиты с содержанием наполнителя 0,5-2 масс. % имеют самые высокие эксплуатационные свойства (для жидкофазного метода ($\sigma_{сж}=241-251$ МПа); введение суспензии в расплав ($\sigma_{сж}=244-278$ МПа)), что существенно выше, чем у исходного сплава ($\sigma_{сж}= 218$ МПа).

Таким образом, чтобы получить монолитный композиционный материал с высокими эксплуатационными свойствами следует вводить армирующий агент в дозировках 0,5-1 масс. %.

Как мы говорили выше, чем меньше размер наполнителя вводимого в матрицу, тем лучше физико-механические характеристики получаемого композиционного материала. Так же, как мы убедились ранее, целесообразно вводить наполнитель в расплав в виде суспензии (для более равномерного его распределения), поэтому нами было предложено вводить в расплав металла водорастворимую соль, которая бы разлагалась с образованием оксида, который бы и служил наполнителем.

Мы составили табл.5., в которой рассмотрели основные физико-химические параметры предполагаемых наполнителей, а так же параметры предполагаемых соединений образующихся в расплаве.

Таблица 5.

Физико-химические параметры предполагаемых наполнителей

Элемент	Тип решетки	Параметры решетки	Ср, Дж/моль*К	Тпл, °С	Заметки
Al	кубическая	a=0,40403 нм, z=4	24,35	660	-
AlN	гексагональная	a=0,3111нм, c=0,4975, z=2	30,1	2430	-
α -Al ₂ O ₃	ромбоэдрическая	a=0,512 α =55,25°	114,4	2044	-
Si	кубическая	a=0,54397 нм, z=4	20,16	1415	-
MgO	кубическая	a=0,4213 нм, z=4	37,24	2827	-
α -CoO	кубическая	a=0,4258 нм, z=4	55,2	1810	Co(NO ₃) ₂ →CoO (выше 900°С)
Co ₃ O ₄	кубическая	a=0,8086 нм, z=8	122,8	-	Co(NO ₃) ₂ →Co ₃ O ₄ (выше 200°С)
Co ₂ SiO ₄	Ромбическая	a=0,599нм, b=0,477нм, c=1,6027нм, z=4	-	1415	-
CoAl ₂ O ₄	кубическая	a=0,809 нм, z=8	-	1960	-
ZnO	гексагональная	a=0,32495нм, c=0,52069, z=2	40,28	1800	-
ZnAl ₂ O ₄	кубическая	a=0,80883 нм, z=8	-	-	-
Zn ₂ SiO ₄	тригональная	a=1,394нм, c=0,9309нм, z=18	123,3	1512	-
α -NiO	гексагональная	a=0,295нм, c=0,724нм	44,3	-	α → β При 252 °С
β -NiO	кубическая	a=0,417 нм, z=2	-	1682	NiAl ₂ O ₄ (кубическая)

Из анализа таблицы можно сказать, что в качестве наполнителей нам следует брать водорастворимые соли следующих металлов: Ni, Mg, Zn, Co; которые при $t < 700^\circ\text{C}$ разлагались, и давали бы оксиды данных металлов. Это связано с тем, данные оксиды:

- тугоплавкие нерастворимые вещества ($t_{\text{пл}} < 1800^\circ\text{C}$), образующие в расплаве самостоятельную твердую фазу
- Тип решетки совпадает с матрицей (кубическая), а так же близки параметры решетки
- При разложении солей, возможно образование частиц устойчивых химических соединений эндогенного происхождения (ZnAl₂O₄, CoAl₂O₄, MgAl₂O₄)
- За счет введения в расплав раствора, образуются ультрадисперсные частицы

Таким образом, данные наполнители должны быть хорошими модификаторами для алюминия и его сплавов

На основании выше сказанного, нами было принято решение использовать оксида магния в качестве наполнителя, так как он является не только армирующим агентом, но и модификатором.

Из всего ряда возможных солей нами был выбран нитрат магния, так как температура разложения его всего 300 °С, а при разложении образуется оксиды азота, которые даже если и про взаимодействуют с металлом, то даст нам различные оксиды и нитриды которые так же будут хорошо выступать в качестве наполнителя как и оксид магния.

Ранее мы убедились, что для дисперсных наполнителей оптимальная концентрация наполнителя лежит в диапазоне 0,5 – 2 %, поэтому нами было принято решение получить ряд композиционных материалов с концентрацией наполнителя: 0,1; 0,5; 1; 2; 3 %. Однако, так как нами было предложено вводить в расплав водный раствор соли, то на размер частиц, а как следствие и на физико-химические характеристики, будет влиять концентрация вводимого раствора. Поэтому мы решили получить композиционные материалы с концентрацией вводимого раствора: 0,1; 0,5; 1 М растворы, а так же для сравнения получить композиционный материал стандартным жидкофазным способом.

Нами были исследованы физико-механические свойства полученных композитов с силуминовой матрицей и оксидом магния в качестве наполнителя.

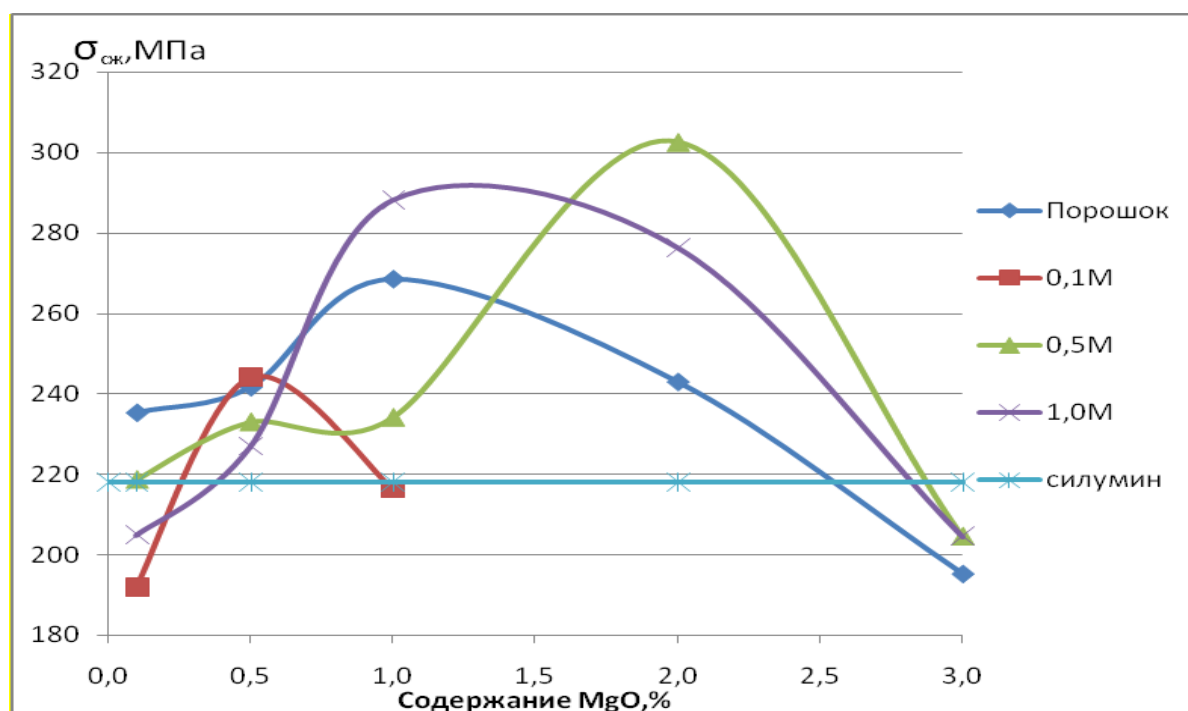


Рис.8. Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации MgO

На рис.8 мы наблюдаем, что для 0,1 % MgO наилучшим оказался композит полученный стандартным жидкофазным методом, это связано с тем, что количество наполнителя мало, а в результате введения раствора у нас образуется шлак из оксида алюминия. Однако с ростом концентрации наполнителя мы наблюдаем улучшение прочностных характеристик у всех композитов. Как видно из рис.8 наилучшими прочностными характеристиками обладает композиционный материал полученный из 0,5 М раствора с концентрацией наполнителя 2% ($\sigma_{сж}=302$ МПа), однако не намного меньше характеристики у композита полученного из 1М раствора с концентрацией наполнителя 1% ($\sigma_{сж}=288$ МПа), но он более экономически оправдан, так как в результате его получения ниже энергетические затраты и образуется гораздо меньше шлаков. Так же мы не исключаем возможности, что оптимум концентраций лежит в диапазоне 1-2%, поэтому в дальнейшем мы планируем подробнее исследовать данный диапазон концентраций.

Таким образом, базируясь на физико-химических критериях выбора матрицы и наполнителя, а так же экспериментальных данных (увеличение физико - механических параметров композита с MgO на 39%), можно сказать, что использование солей металлов (Ni, Mg, Zn, Co) в дальнейшем позволит получить композиты с высокими показателями.

Выводы

1. В результате систематизации литературных источников установлены критерии выбора матрицы и наполнителя (тип и параметры кристаллической решетки, фазовые переходы наполнителя, температура разложения прекурсора и т.д.) для получения металлокомпозитов с высокими эксплуатационными показателями на основе силуминовой матрицы: оптимальная концентрация кремния в силумине составляет 19-21мас.% ; наиболее перспективные наполнители MgO, β -NiO, α -CoO и Co_3O_4 .

2. Модифицирован жидкофазный способ получения объемных композитов. Предложено вводить в расплав матрицы суспензию наполнителя или растворы прекурсора.

3. Экспериментально установлены физико-химические закономерности объемных композитов полученных:

а) жидкофазным способом с ультрадисперсными наполнителями (Mg, Ti, TiO_2 , Si, SiC). Установлено оптимальное содержание наполнителя (0,2-0,3 масс. %), при котором композит обладает самой высокой прочностью и оптимальным тепловым коэффициентом линейного расширения ($\sigma_{сж} = 200$ МПа; $\alpha_1 = (9-10) \cdot 10^{-6} K^{-1}$) по сравнению с чистыми сплавами (авиаль $\sigma_{сж} = 86$ МПа, силумин $\sigma_{сж} = 170$ МПа).

б) путем введения растворов нитрата магния разной концентрации (0,1;0,5; 1М). При концентрации наполнителя 1-2% композиты обладают самым высоким значением предела прочности при сжатии

($\sigma_{сж} = 288-303$ МПа) по сравнению с силумином ($\sigma_{сж} = 218$ МПа), что подтверждает правильность критериев выбора матрицы и наполнителя

4. Модифицированы алюмотермический и гальваностатический способы получения защитных покрытий на алюминиевых сплавах. Установлено, что толщина покрытий составляет 5-6 мкм и 0,8 мкм соответственно. Определен оптимальный химический состав и соотношение Al:Mg (10:3) для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Запатентованы способы получения защитных покрытий на алюминиевых сплавах (Патент РФ № 2387739, 2347647).

Благодарность

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю – доктору технических наук, профессору кафедры физической химии Саратовского госуниверситета Решетову В.А., а также кандидату химических наук, Ромаденкиной С.Б. за помощь в работе, полезные дискуссии, советы и замечания на различных стадиях исследования.

Список имеющихся научных публикаций

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, Т.Н. Бугаева. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных покрытий на алюминии и его сплавах // Известия саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2010 Т.7, Вып.1. С. 30-34.

2. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, О.В. Фролова. Получение композиционных защитных покрытий на алюминии и его сплавах реверсным гальваностатическим способом // Электрохимическая энергетика. 2007. Т.7, № 14. С. 40-47.

Статьи в сборниках, тезисы докладов

3. A.N. Nikolaychuk, V.A. Reshetov, S.B. Romadenkina O.V. Frolova, A.G. Zhukov, S.V. Drevko, A.V. Mazhukin. Mass-spectroscopic analysis of nanostructured composite materials and coatings on aluminum and its alloys // Book of Proceedings, Saratov, Russia, 2007. С. 116-118.

4. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, О.В. Фролова. Формирование покрытий на алюминии реверсированным гальваностатическим методом // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетика: Сборник материалов VIII

Международной конф, (г. Саратов, 3-7 октября 2011) г.Саратов: Изд-во СГУ, 2011. С. 325-327.

5. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина. Получение силуминовых композитов с высокими эксплуатационными показателями // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: секция Химия и технология материалов, включая наноматериалы, (г.Волгоград, 23-28 сентября 2011г.). М.: Граница, 2010. С.474.

6. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, О.В. Фролова, С.В. Древо, В.Н. Олифиренко, А.И. Палагин. Методология получения наноструктурных композиционных материалов и покрытий на алюминии и его сплавах с высокими эксплуатационными показателями и многофункциональностью // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: секция Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии,(г. Москва, 23-28 сентября 2007г.). М.: Граница, 2007. С.55.

7. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, О.В. Фролова, С.В. Древо, В.Н. Олифиренко, А.И. Палагин. Новые технологии получения защитных наноструктурных композитов на алюминии и авиационных сплавах // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологии к nanoиндустрии: Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным Интернет-участием, (г. Ижевск, 27-29 июня 2007г.). Ижевск: Изд-во ИПМ УрО РАН, 2007. С.86.

8. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, О.В. Фролова, С.В. Древо, В.Н. Олифиренко, А.И. Палагин. Способ получения объемных наноструктурных композиционных материалов из нанодispersных порошков // Актуальные проблемы современной науки: Материалы 3-й Международного форума. (г.Самара, апрель 2007). Самара: Изд-во СамГТУ. 2007. С.71-73.

9. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, О.В. Фролова. Металлотермический и плазменный паровоздушный способы получения защитных покрытий на алюминиевых сплавах // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Материалы VI Всероссийской интерактивной конференции молодых ученых с международным участием. (г.Саратов, июнь 2007). г.Саратов: Научная книга. 2007. С. 397.

10. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, О.В. Фролова, В.Н. Олифиренко, А.И. Палагин. Новые способы формирования наноструктурных композиционных покрытий на поверхности авиационных сплавов // XV Туполевские

чтения: Материалы междунар. молодежной конф. (г. Казань, 9-10 ноября 2007). г. Казань: Изд-во КГТУ. 2007. С. 211-213.

11. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина. Получение и изучение эксплуатационных свойств силуминовых композитов с полититанатным наполнителем // Композит – 2010: Доклады международной конференции. (г.Саратов, 30июня – 2 июля 2010). г.Саратов: Изд-во СГТУ. 2010. С. 200-202

Патенты РФ

12. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, О.В. Фролова, С.В. Древкин, В.Н. Олифиренко, А.И. Палагин. Способ получения защитного нанокomпозиционного покрытия на алюминии или его сплаве // Патент РФ № 2387739 Оpubл. 27.04.10 – БИ № 12

13. А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, О.В. Фролова, С.В. Древкин, В.Н. Олифиренко, А.И. Палагин. Нанохимический способ получения композиционных материалов // Патент РФ № 2347647. Оpubл. 27.02.09. Бюл. №6.