

УДК 669.715:66.091.3

Д.В. ОРДА

научный сотрудник

E-mail: dmitry_orда@mail.ru

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 28.01.2021.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАРБИДО-КОРУНДОВОГО МОДИФИКАТОРА СИЛУМИНОВ

Разработана математическая модель процесса синтеза наноструктурированного модификатора $TiC-Al_2O_3$ методом газофазного осаждения на основе системы исходных материалов TiO_2-Al-C . Для построения уравнения отклика в виде полинома 2-й степени проведение экспериментов осуществлялось в соответствии с моделью ротатабельного композиционного плана 2-го порядка с тремя факторами, включающей 20 опытов. В качестве основных факторов рассматривались: температура изотермической выдержки T ($^{\circ}C$), время изотермической выдержки t (с) и доля хлорирующего компонента Q (масс.%), а в качестве функции отклика — доля карбида титана $q(TiC)$ (масс.%) в составе синтезируемого модификатора. В работе описаны результаты расчетно-экспериментального моделирования, из которых можно заключить, что для получения модификатора с наибольшим содержанием TiC , параметры синтеза должны быть следующие: $T = 900-930$ $^{\circ}C$; $t = 2-2,5$ ч; $Q = 4-4,5$ масс.%. Полученный $TiC-Al_2O_3$ модификатор содержит 34 масс.% TiC и имеет наноструктурированное строение с частицами сферической и нитевидной формы, диаметр которых не превышает 100 нм.

Ключевые слова: модификатор, наночастицы, карбид титана, корунд, оптимизация, математическая модель

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2020-1-54-71-79>

Введение. В настоящее время в машиностроении и других отраслях промышленности наблюдается все более широкое использование литейных алюминиевых сплавов, в результате чего к ним предъявляются повышенные требования прочности и трибомеханических свойств. Эффективным решением такой задачи является воздействие на структуру литейных сплавов алюминия путем их модифицирования тугоплавкими керамическими частицами, в качестве которых широко используют микропорошки оксидов и карбидов [1–8]. Согласно литературным данным, одним из способов модифицирования сплава является введение в расплав частиц оксидов, что приводит к диспергированию структуры и повышению трибомеханических характеристик сплава. Так в [1] приводятся данные по армированию сплава AA2618 ($AlCu_2Mg_1.5Ni_1Fe_1$) 6 масс.% диоксида титана (TiO_2), что обеспечивает повышение трибомеханических свойств. Аналогичные данные приводятся в работах [2–4], где в качестве армирующей добавки использовался дисперсный порошок корунда (Al_2O_3). При этом в [2] показано, что с уменьшением размера частиц корунда, эффективность модифицирования возрастает, в результате чего достигается повышение твердости сплава A17075 на 72 % при введении 6,75 масс.% Al_2O_3 . Анало-

гичные данные приводятся в работе [3], в которой показано, что модифицирование сплава D16 порошком Al_2O_3 с размером частиц 20–40 мкм в количестве 0,05–0,1 масс.% обеспечивает повышение твердости и предела прочности в 1,2–1,4 раза. При этом максимальная эффективность воздействия модификатора на структуру сплава наблюдается при использовании наноразмерных частиц. Так в [4] приводятся сравнительные данные по использованию в качестве модификатора Al_2O_3 с размером частиц 25 мкм и 40 нм и делается вывод, что наноразмерный модификатор оказывает более эффективное воздействие на структуру сплава LM25 (AK8).

В [5–7] модифицирование сплава Al6061 осуществлялось наноразмерными частицами карбида вольфрама (WC), TiC и карбида кремния (SiC). Согласно приведенным данным, модифицирование частицами WC (300 нм) в количестве 5–15 масс.%, приводит к незначительному снижению коэффициента трения, однако износостойкость повышается в 2–3 раза. В работе [6] приводятся данные модифицирования сплава A356 наноразмерным карбидным модификатором TiC в количестве 0,03 масс.%. При этом с ростом твердости и прочности сплава наблюдается повышение вязкости на 20–50 %. Аналогичные результаты также получены при

модифицировании сплава А356 наноразмерными частицами WC и SiC. Приведенные данные подтверждаются в работе [7], согласно которым при модифицировании сплава А356 наноразмерными частицами SiC в количестве 2 масс.% наблюдается рост предела прочности и вязкости одновременно.

Ряд исследований свидетельствует о том, что комплексное модифицирование карбидо-корундовым порошком обеспечивает более интенсивное воздействие на структуру и свойства сплава. Так при введении 1 масс.% SiC совместно с 1 масс.% Al₂O₃ эффект повышения предела прочности и вязкости возрастает на 20–25 % в сравнении с однокомпонентным модифицированием 2 масс.% SiC [7]. Аналогичные данные приводятся и в [8], согласно которым модифицирование силумина АК12 нанокompозитными порошками интерметаллид/оксид обеспечивает повышение механических свойств сплава. Так при введении порошка Si/Al₂O₃ наблюдается максимальный эффект упрочнения с одновременным повышением пластичности в сравнении с модификаторами, содержащими частицы NiAl, FeAl, NiAl/Al₂O₃.

Согласно результатам [7, 8], наиболее эффективное модифицирующее воздействие оказывают наноструктурированные композиционные наполнители. В настоящее время существует ряд технологических приемов получения карбидо-корундовой композиции на основе оксидов металлов. Так в [9, 10] приводятся данные по механоактивационному спеканию композиционной керамики TiC/Al₂O₃ на основе системы исходных компонентов TiO₂-Al-C. Смешивание исходных компонентов в определенном стехиометрическом соотношении с последующим спеканием при температурах выше 1000 °С обеспечивает получение образцов керамики с наноразмерными частицами TiC, однако, как показано в [9], процесс спекания требует длительного смешивания исходных компонентов (до 50 ч) либо экстремально высоких температур спекания (до 1500 °С) [10]. Это связано с тем, что при температуре 900–1100 °С в составе композиции присутствуют интерметаллиды типа Al₃Ti либо сложные карбиды Ti₃AlC₂. Аналогичные результаты наблюдаются при использовании метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [11] либо микроволнового горения [12]. В результате обработки исходной смеси TiO₂-Al-C образуется керамика, содержащая 46–47 масс.% TiC, при этом продукт на выходе представлен агрегатами с частицами карбидов микронных размеров.

Из данных [9–12] следует, что представленные технологические приемы получения наноструктурированного карбидо-корундового порошка требуют высоких энергозатрат не только на изготовление композиционной смеси, но и на последующее ее измельчение. Таким образом, наиболее перспективными методами выступают газофазные технологии получения порошков. В [13] представлены резуль-

таты синтеза композиционного наноразмерного порошка TiC-Al₂O₃ на основе системы TiO₂-Al-C исходных веществ. Согласно данным, смешивание протекает в несколько этапов: порошок TiO₂ смешивается с Al в смесителе, после чего смесь подвергается циклическому газофазному осаждению углерода. Далее порошковая смесь термообрабатывается в графитовом тигле в атмосфере аргона (Ar) и оксида углерода (CO). В результате синтезируется композиционный наноструктурированный порошок TiC-Al₂O₃ с размером частиц до 100 нм.

В Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси разработан более простой и доступный способ синтеза композиционного наноструктурированного порошка TiC-Al₂O₃ на основе метода газофазного осаждения в восстановительной атмосфере, содержащей летучие формы хлористых соединений [14, 15]. Согласно данным, полученный композиционный порошок сочетает частицы сферической формы с нановолокнами, при этом их диаметр не превышает 100 нм. Отличительной особенностью данного технического приема является то, что получаемый порошок представляет собой химически слабосвязанные соединения, а не механическую смесь веществ, поскольку в процессе синтеза происходит осаждение соединений из газовой фазы на поверхность частиц оксидов. Таким образом, формируется развитая структура, что обуславливает эффективное воздействие модификатора на структуру и свойства силуминов [16–18].

Вместе с тем морфология композиционного модификатора, соотношение оксидной и карбидной фаз и эффективность их синтеза существенно зависят от технологических параметров обработки исходной шихты. При этом наиболее сложной задачей является получение высокого содержания карбидной фазы при наименьших энергетических затратах.

Цель настоящей работы заключается в определении области оптимальных значений технологических параметров синтеза и количества хлорирующего компонента в составе шихты, при которых обеспечивается наибольшая доля $q(\text{TiC})$ в синтезируемом модификаторе. В качестве основных факторов, влияющих на количество TiC, рассматривались: температура изотермической выдержки T (°С), время изотермической выдержки t (с), доля хлорирующего компонента (масс.%).

Материалы и методика исследования. Синтез наномодификатора TiC-Al₂O₃ осуществлялся методом газофазного осаждения из шихты, содержащей микропорошки TiO₂ и Al, а также неочищенные углеродные нанотрубки (рисунок 1). Частицы TiO₂ (см. рисунок 1 *a*) имеют округлую форму с размером частиц до 250 мкм, на поверхности которых находятся более мелкие наноразмерные частицы. Порошок Al марки ПА-1 (см. рисунок 1 *b*) имеет хлопьевидное строение

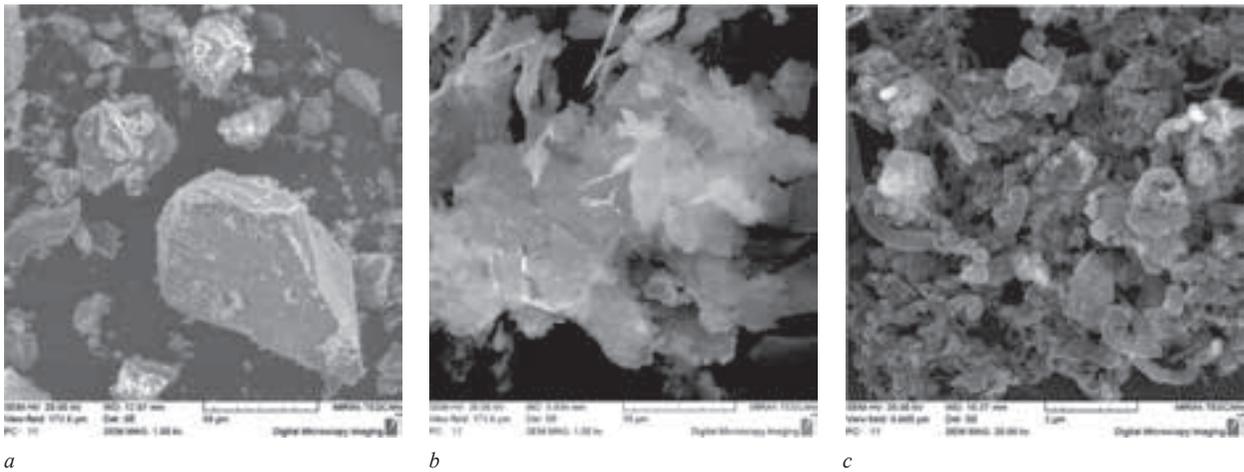


Рисунок 1 — СЭМ-изображения (СЭМ — сканирующая электронная микроскопия) шихтовых порошковых материалов:
 a — TiO₂; b — Al (ПА-1); c — неочищенных углеродных нанотрубок
 Figure 1 — SEM images (SEM — scanning electron microscopy) of charge powder materials:
 a — TiO₂; b — Al (PA-1 (PA-1)); c — crude carbon nanotubes

с размером частиц до 50 мкм. Высокая удельная поверхность микропорошка ПА-1 обеспечивает реакционное взаимодействие с хлоридами восстановительной атмосферы при дальнейшем восстановлении оксида.

Источником углерода был выбран наноструктурированный углеродный материал, содержащий нанотрубки и наноглобулы (см. рисунок 1 c). Анализ морфологии частиц показал, что данные соединения образуют конгломераты диаметром до 30 мкм, которые легко разрушаются при ультразвуковой обработке.

Указанные микропорошки смешивались в заданной пропорции и загружались в цилиндрический контейнер из жаростойкой стали, в котором один торец закрыт, а второй герметизировался после засыпки шихтового материала плавким затвором из оксида бора. Нагрев контейнера проводился в электрической печи Snol 8.2/11 до температуры 750–900 °С, после чего проводилась выдержка в течение 1–3 ч [14].

Внутри контейнера формировалась восстановительная атмосфера из хлоридов, монооксида углерода, паров аммиака и водорода путем добавления в состав шихты неограниченных соединений, при разложении которых образуются летучие формы хлористых соединений.

Структурно-фазовое состояние синтезированного нанонаполнителя TiC-Al₂O₃ исследовалось методами рентгеноструктурного анализа и СЭМ. Рентгеноструктурные исследования проводились на автоматизированном комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М в Со-К_α-излучении с применением вторичной монохроматизации рентгеновского пучка. СЭМ выполнялась на приборе VEGA II TESCAN (Чехия) с использованием энергодисперсионной приставки типа InCa 350 Cambrige Instrument GB для элементного анализа.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Математическая модель уравнения отклика от не-

зависимых переменных с учетом эффектов их взаимодействия и ошибки эксперимента представлена в виде полинома 2-й степени [19]:

$$y = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq k} b_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq l \leq k} b_{il} x_i x_l + \sum_{1 \leq i \leq k} b_{ii} x_i^2,$$

где y — параметр оптимизации; k — число факторов; i, l — номера факторов, $i \neq l$; x_i, x_l — варьируемые факторы; b_0, b_i, b_{il}, b_{ii} — коэффициенты регрессии, описывающие направление и степень влияния каждого из факторов на параметр оптимизации.

Для получения модели процесса в виде полинома 2-й степени реализован ротатабельный композиционный план 2-го порядка [19]. Для формирования центрального композиционного плана 2-го порядка для трех факторов, к полному факторному эксперименту 2³ добавили шесть «звездных» точек с координатами (+ α ; 0; 0); (– α ; 0; 0); (0; – α ; 0); (0; – α ; 0); (0; 0; + α); (0; 0; – α) и $n_0 = 6$ точек в центре плана. Таким образом, в плане предусматривалось пять уровней варьирования факторов: + α ; +1; 0; –1; – α (таблица 1). Величину «звездного» плеча α для «ядра», содержащего полный факторный эксперимент, определяли из соотношения:

$$\alpha = 2^{k/4}.$$

Таким образом, в реализуемом плане экспериментов число факторов $k = 3$; ядро плана — 2³; число точек ядра — 8; число «звездных» точек — 6; число нулевых точек $n_0 = 6$; величина звездного плеча $\alpha = 1,682$; общее число опытов $N = 20$.

Основное влияние на количество синтезируемого TiC оказывает температура изотермической выдержки, время изотермической выдержки и доля неорганических соединений в исходной шихте, при разложении которых образуются летучие формы хлористых соединений. Поэтому для исследования в качестве варьируемых факторов были взяты: T — температура изотермической выдержки, °С; t — время изотермической

Таблица 1 — Матрица планирования
Table 1 — Planning matrix

№ опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	x_1^2	x_2^2	x_3^2	q , масс.%
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	35
2	+	—	+	+	—	—	+	+	+	+	32
3	+	+	—	+	—	+	—	+	+	+	35
4	+	—	—	+	+	—	—	+	+	+	31
5	+	+	+	—	+	—	—	+	+	+	34
6	+	—	+	—	—	+	—	+	+	+	31
7	+	+	—	—	—	—	+	+	+	+	35
8	+	—	—	—	+	+	+	+	+	+	30
9	+	$+\alpha$	0	0	0	0	0	α^2	0	0	36
10	+	$-\alpha$	0	0	0	0	0	α^2	0	0	29
11	+	0	$+\alpha$	0	0	0	0	0	α^2	0	35
12	+	0	$-\alpha$	0	0	0	0	0	α^2	0	29
13	+	0	0	$+\alpha$	0	0	0	0	0	α^2	35
14	+	0	0	$-\alpha$	0	0	0	0	0	α^2	27
15	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	34
16	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33
17	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37
18	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37
19	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33
20	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	36

выдержки, ч; Q — доля хлористых соединений, масс.%. В качестве параметра оптимизации приняли долю частиц TiC в составе синтезируемого порошка q , масс.%. На основе априорной информации были выбраны уровни и интервалы варьирования факторов (таблица 2).

В соответствии с условиями проведения опытов были синтезированы карбидо-корундовые наноструктурированные порошки и определена в их составе q (TiC). Значения q указаны в таблице 1 и получены как средние из трех измерений.

По данным опытов, проведенных согласно матрице планирования, получена модель, характеризующая зависимость q от исследуемых факторов процесса, которая представляет собой полином 2-й степени:

$$q = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2. \quad (1)$$

Коэффициенты модели вычисляли по формулам, приведенным в [19]. После чего рассчитыва-

ли значения коэффициентов уравнения регрессии (с округлением до трех знаков после запятой):

$$\begin{aligned} b_0 &= 34,903; \\ b_1 &= 1,073; b_2 = 0,804; b_3 = 2,076; \\ b_{12} &= 0,125; b_{13} = -0,125; b_{23} = -0,375; \\ b_{11} &= -0,588; b_{22} = -0,765; b_{33} = -1,120. \end{aligned}$$

Дисперсию s_y^2 параметра оптимизации определяли по результатам опытов в центре плана (таблица 3).

Дисперсии, характеризующие ошибки в определении коэффициентов уравнения регрессии, вычисляли по формулам, приведенным в [19], при числе факторов $k = 3$. Получены следующие значения дисперсий:

$$\begin{aligned} s^2\{b_0\} &= 0,167s_y^2 = 0,600; \quad s^2\{b_i\} = 0,07322s_y^2 = 0,264; \\ s^2\{b_{ij}\} &= 0,125s_y^2 = 0,450; \quad s^2\{b_{ii}\} = 0,0695s_y^2 = 0,250. \end{aligned}$$

Для проверки значимости коэффициентов модели находили их доверительные интервалы по следующим выражениям:

Таблица 2 — Уровни и интервалы варьирования факторов
Table 2 — Levels and intervals of factors variation

Факторы (параметры)	Кодовое обозначение	Уровни факторов				
		+1,682	+1	0	-1	-1,682
T , °C	x_1	930	900	850	800	770
t , с	x_2	2,75	2,5	2	1,5	1,25
Q , масс.%	x_3	4,7	4	3	2	1,3

Таблица 3 — Расчет дисперсии s_y^2
Table 3 — Calculation of dispersion s_y^2

№ опыта в центре плана	y_u	\bar{y}	$y_u - \bar{y}$	$(y_u - \bar{y})^2$
15	34	35	-1	1
16	33		-2	4
17	37		2	4
18	37		2	4
19	33		-2	4
20	36		1	1
$s_y^2 = \frac{\sum_{u=1}^6 (y_u - \bar{y})^2}{(6-1)} = 3,6$				$s_E = \sum_{u=1}^{n_0} (y_u - \bar{y})^2 = 18$

$$\begin{aligned} \Delta b_0 &= \pm t_{\tau} s \{b_0\} = \pm 2,57 \cdot 0,644 = \pm 1,542; \\ \Delta b_i &= \pm t_{\tau} s \{b_0\} = \pm 2,57 \cdot 0,283 = \pm 0,677; \\ \Delta b_{ij} &= \pm t_{\tau} s \{b_0\} = \pm 2,57 \cdot 0,483 = \pm 1,157; \\ \Delta b_{ii} &= \pm t_{\tau} s \{b_0\} = \pm 2,57 \cdot 0,269 = \pm 0,643, \end{aligned}$$

где t_{τ} — табличное значение критерия Стьюдента при числе степеней свободы $f = 5$ и 5-процентном уровне значимости.

Коэффициент значим, если его абсолютная величина больше доверительного интервала. Поскольку коэффициенты b_{12} , b_{13} , b_{23} и b_{11} меньше доверительного интервала, их можно признать статистически незначимыми и исключить из уравнения регрессии. Тогда уравнение регрессии (1) получает вид:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2.$$

Так как среди незначимых оказался коэффициент при квадратичном члене, коэффициенты уравнения были пересчитаны с использованием метода наименьших квадратов. Для пересчета коэффициентов уравнения была составлена система нормальных уравнений:

$$\begin{cases} 20b_0 + b_1 \sum_{j=1}^{20} x_{1j} + b_2 \sum_{j=1}^{20} x_{2j} + b_3 \sum_{j=1}^{20} x_{3j} + \\ + b_{22} \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^2 + b_{33} \sum_{j=1}^{20} x_{3j}^2 = \sum_{j=1}^{20} y_j; \\ 20b_0 \sum_{j=1}^{20} x_{1j} + b_1 \sum_{j=1}^{20} x_{1j}^2 + b_2 \sum_{j=1}^{20} x_{1j} x_{2j} + b_3 \sum_{j=1}^{20} x_{1j} x_{3j} + \\ + b_{22} \sum_{j=1}^{20} x_{1j} x_{2j}^2 + b_{33} \sum_{j=1}^{20} x_{1j} x_{3j}^2 = \sum_{j=1}^{20} y_j x_{1j}; \\ 20b_0 \sum_{j=1}^{20} x_{2j} + b_1 \sum_{j=1}^{20} x_{1j} x_{2j} + b_2 \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^2 + b_3 \sum_{j=1}^{20} x_{2j} x_{3j} + \\ + b_{22} \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^3 + b_{33} \sum_{j=1}^{20} x_{2j} x_{3j}^2 = \sum_{j=1}^{20} y_j x_{2j}; \\ 20b_0 \sum_{j=1}^{20} x_{3j} + b_1 \sum_{j=1}^{20} x_{1j} x_{3j} + b_2 \sum_{j=1}^{20} x_{2j} x_{3j} + \\ + b_3 \sum_{j=1}^{20} x_{3j}^2 + b_{22} \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^2 x_{3j} + b_{33} \sum_{j=1}^{20} x_{3j}^3 = \sum_{j=1}^{20} y_j x_{3j}; \\ 20b_0 \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^2 + b_1 \sum_{j=1}^{20} x_{1j} x_{2j}^2 + b_2 \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^3 + b_3 \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^2 x_{3j} + \\ + b_{22} \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^4 + b_{33} \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^2 x_{3j}^2 = \sum_{j=1}^{20} y_j x_{2j}^2; \\ 20b_0 \sum_{j=1}^{20} x_{3j}^2 + b_1 \sum_{j=1}^{20} x_{1j} x_{3j}^2 + b_2 \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^2 x_{3j} + b_3 \sum_{j=1}^{20} x_{3j}^3 + \\ + b_{22} \sum_{j=1}^{20} x_{2j}^2 x_{3j}^2 + b_{33} \sum_{j=1}^{20} x_{3j}^4 = \sum_{j=1}^{20} y_j x_{3j}^2. \end{cases}$$

После подстановки значений сумм и решения системы нормальных уравнений были определены новые значения коэффициентов:

$$b_0 = 34,128; b_1 = 1,073; b_2 = 0,804; \\ b_3 = 2,076; b_{22} = -0,635; b_{33} = -0,797.$$

В результате использования ротатбельного композиционного планирования 2-го порядка получено следующее уравнение регрессии:

$$y = 34,128 + 1,073x_1 + 0,804x_2 + \\ + 2,076x_3 - 0,635x_2^2 - 0,797x_3^2. \quad (2)$$

Адекватность полученной модели проверялась по F -критерию Фишера. Для вычисления дисперсии адекватности $s_{ад}^2$ находили сумму квадратов отклонений s_R расчетных значений \hat{y} от экспериментальных y во всех точках плана (таблица 4). Расчетные значения \hat{y} определяли по выражению (2).

Вычислили дисперсию адекватности:

$$s_{ад}^2 = \frac{s_R - s_E}{N - k' - (n_0 - 1)} = \frac{46,096 - 18}{20 - 7 - (6 - 1)} = 3,512,$$

где N — общее количество опытов; k' — количество коэффициентов аппроксимирующего полинома (количество значимых факторов); n_0 — количество опытов в центре плана.

Дисперсия $s_y^2 = 3,6$ (см. таблицу 3), тогда расчетное значение F -критерия:

$$F_p = \frac{s_{ад}^2}{s_y^2} = 0,976.$$

Таблица 4 — Вспомогательная таблица для вычисления s_R
Table 4 — Auxiliary table for calculating s_R

№ опыта	y	\hat{y}	$y - \hat{y}$	$(y - \hat{y})^2$
1	35	36,65	-1,65	2,719
2	32	32,50	-0,50	0,247
3	35	35,04	-0,04	0,002
4	31	30,89	0,11	0,012
5	34	34,50	-0,50	0,253
6	31	30,35	0,65	0,421
7	35	32,90	2,11	4,431
8	30	28,74	1,26	1,580
9	36	35,93	0,07	0,005
10	29	32,32	-3,32	11,015
11	35	33,68	1,32	1,732
12	29	30,97	-1,97	3,871
13	35	35,37	-0,37	0,133
14	27	28,36	-1,36	1,856
15	34	34,13	-0,13	0,016
16	33	34,13	-1,13	1,272
17	37	34,13	2,87	8,248
18	36	34,13	1,87	3,504
19	33	34,13	-1,13	1,272
20	36	34,13	1,87	3,504
$s_R = \sum_{i=1}^{20} (y - \hat{y})^2$				46,096

Табличное значение F -критерия при 5-процентном уровне значимости и числах степеней свободы для большей дисперсии $k_1 = N - k' - n_0 + 1 = 10$, меньшей дисперсии $k_2 = n_0 - 1 = 5$, $F_T = 4,68$. Так как $F_p < F_T$, полученная модель (2) адекватна при 5-процентном уровне значимости.

Анализ уравнения (2) показывает, что в пределах установленных интервалов варьирования увеличение времени изотермической выдержки и доли хлорирующего компонента в большей степени влияет на зависимость изменения $q(\text{TiC})$ в составе синтезируемого модификатора, чем температура изотермической выдержки.

Для удобства интерпретации полученных результатов и использования уравнения (2) для практических расчетов необходимо перейти от кодированных значений факторов (x_1, x_2, x_3) к натуральным значениям (T, t, Q). Для этого использовались следующие формулы пересчета [19]:

$$x_1 = \frac{T - T_0}{\Delta T}; x_2 = \frac{t - t_0}{\Delta t}; x_3 = \frac{Q - Q_0}{\Delta Q},$$

где T_0, t_0, Q_0 — натуральные значения факторов на основных уровнях; $\Delta T, \Delta t, \Delta Q$ — значения интервалов варьирования уровней (+1; 0; -1).

С учетом перехода к натуральным значениям факторов, уравнение регрессии (2) принимает вид:

$$q = 0,0215T - 3,64t^2 + 16,168t - 0,797q^2 + 6,858q - 15,29. \quad (3)$$

Уравнение регрессии (3) можно использовать для выбора технологических режимов синтеза карбидо-корундового модификатора силуминов, обеспечивающих в составе максимальное количество TiC. На рисунках 2–4 представлены полученные с помощью уравнения (3) графические зависимости $q(\text{TiC})$ в составе модификатора от исследуемых факторов. При построении поверхности откликов варьировались только два фактора (при построении использовалась программа Origin).

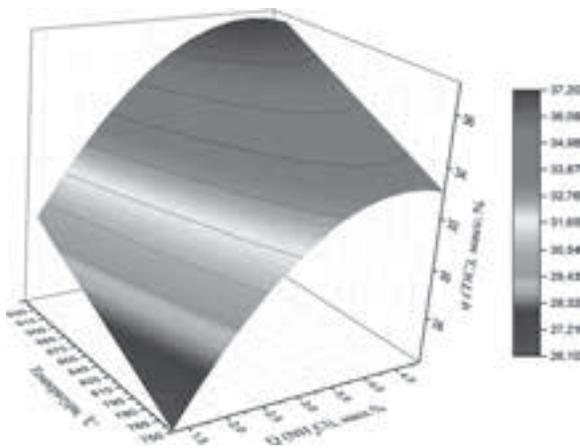


Рисунок 2 — Зависимость $q(\text{TiC})$ от температуры изотермической выдержки T и доли хлорирующего компонента Q ($t = 2$ ч)

Figure 2 — Dependence of $q(\text{TiC})$ on isothermal holding temperature T and proportion of chlorinating component Q ($t = 2$ h)

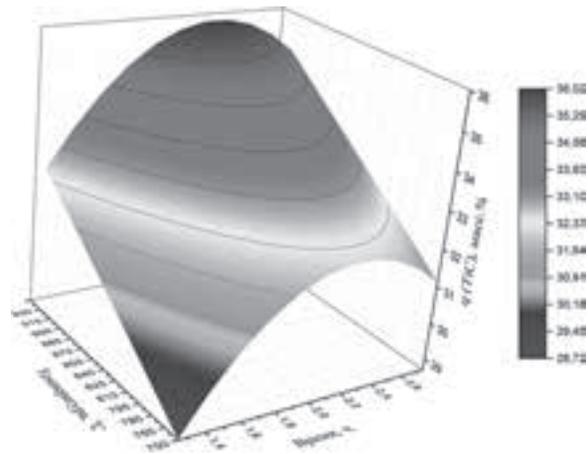


Рисунок 3 — Зависимость $q(\text{TiC})$ от температуры изотермической выдержки T и времени изотермической выдержки t ($Q = 2$ масс.%)

Figure 3 — Dependence of $q(\text{TiC})$ on isothermal holding temperature T and isothermal holding time t ($Q = 2$ wt.%)

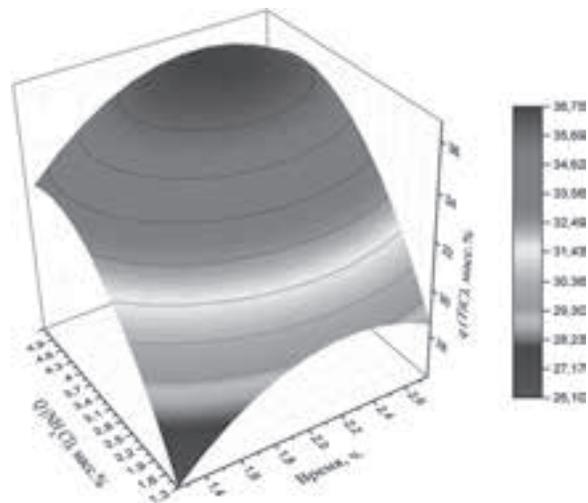


Рисунок 4 — Зависимость $q(\text{TiC})$ (синтезируемого) от времени изотермической выдержки t и доли хлорирующего компонента Q ($T = 850$ °C)

Figure 4 — Dependence of $q(\text{TiC})$ (synthesized) on isothermal holding time t and proportion of chlorinating component Q ($T = 850$ °C)

Как видно из рисунков 2–4, с увеличением температуры изотермической выдержки T $q(\text{TiC})$ в составе композиционного наполнителя увеличивается линейно. С увеличением времени изотермической выдержки t $q(\text{TiC})$ в составе композиционного наполнителя увеличивается до определенного предела, после которого увеличение t приводит к уменьшению количества карбида. Аналогичное влияние оказывает и доля хлорирующего реагента Q , вводимого в состав шихты, при этом следует отметить, что область оптимума достигается в диапазоне 4–4,5 масс.%. Следует отметить, что в представленной математической модели учитывается порционное давление хлоридов в контейнере, возникающее при разложении хлорирующего компонента (NH_4Cl) в процессе синтеза. Так при введении в шихту большого количества добавки увеличивающееся давление на-

рушает плавкий затвор, в результате чего происходит стравливание восстановительной атмосферы, что снижает интенсивность процесса синтеза TiC. Из рисунка 2 видно, что при температуре изотермической выдержки 900–925 °С доля TiC в составе композиционного нанопорошка наибольшая $q(\text{TiC}) = 34\text{--}37$ масс.%, что обеспечивается при доле хлоридного реагента $Q = 4\text{--}5$ масс.%, и времени изотермической выдержки $t = 2\text{--}2,5$ ч, дальнейшее увеличение этих параметров технологического процесса экономически нецелесообразно.

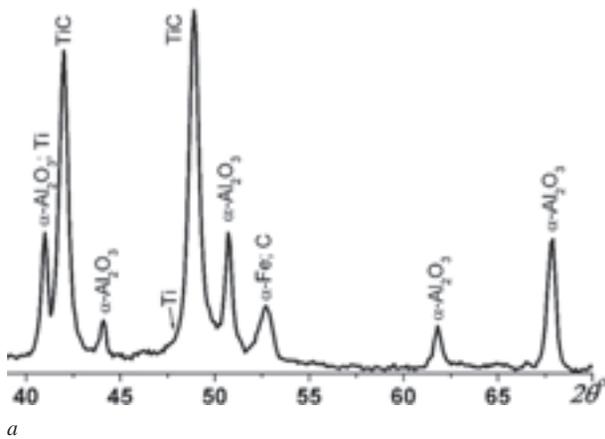
Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, после синтеза модификатора по оптимальным технологическим параметрам ($T = 900$ °С, $t = 2$ ч, $Q = 4$ масс.%) основными фазами являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiC с содержанием 59 и 34 масс.% соответственно (рисунок 5 а). Наряду с TiC и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в синтезируемом наноструктурированном модификаторе в небольшом количестве

присутствуют непрореагировавшие соединения TiO_2 (~1 масс.%) и C (~3 масс.%), Ti (~1 масс.%), а также Fe (~2 масс.%), переносимые хлоридами в реакционную зону со стенок контейнера. Частицы TiC и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют сферическую форму с размером 50–80 нм, а также форму нановолокон диаметром до 100 нм и длиной до 3 мкм (см. рисунок 5 б).

Такая морфология наноструктурированного модификатора обуславливает его эффективное воздействие на расплав силумина.

Выводы. В результате проведенных исследований выполнена оптимизация процесса синтеза наноструктурированного карбидо-корундового модификатора силуминов, проведенная с использованием методов математического планирования эксперимента. Это позволило определить оптимальную область значений технологических режимов синтеза (температура изотермической выдержки $T = 900\text{--}930$ °С, время изотермической выдержки $t = 2\text{--}2,5$ ч, доля хлорирующего компонента $Q = 4\text{--}4,5$ масс.%) для получения модификатора с максимальной долей TiC. Проведенная практическая проверка полученной модели показала ее адекватность в пределах выбранных интервалов варьирования технологических параметров.

Полученный по данным режимам модификатор содержит 34 масс.% TiC, 59 масс.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и имеет наноструктурированное строение с частицами сферической (диаметром до 80 нм) и нитевидной (диаметром до 100 нм и длиной до 3 мкм) формы.



а



б

Рисунок 5 — Фрагмент дифрактограммы (а) и СЭМ-изображение модификатора TiC- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б)
Figure 5 — Fragment of diffractogram (a) and SEM image of the TiC- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifier (b)

Список литературы

1. Hemanth Kumar, T.R. Taguchi technique for the simultaneous optimization of tribological parameters in metal matrix composite / T.R. Hemanth Kumar, R.P. Swamy, T.K. Chandrashekar // Journal of minerals and Materials characterization and engineering. — 2011. — Vol. 10, no. 12. — Pp. 1179–1188.
2. Deshmanya, I.B. Development of Mathematical Model to Predict Micro-Hardness of Al7075/Al₂O₃ Composites Produced by Stir-Casting / I.B. Deshmanya, Gk. Purohit // Journal of Engineering Science and Technology Review. — 2012. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 44–50.
3. Троцан, А.И. Модифицирование алюминиевого сплава дисперсным порошком Al₂O₃ / А.И. Троцан, В.В. Каверинский, И.Л. Бродецкий, В.А. Воронич // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. — 2013. — Вып. 26. — С. 116–120.
4. Production and characterization of micro and nano Al₂O₃ particle-reinforced LM25 aluminium alloy composites / S.M. Suresh [et al.] // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. — 2011. — Vol. 6, no. 6. — Pp. 94–98.
5. Amarnath, G. Microstructure and tribological properties of nanoparticulate WC/Al metal matrix composites / G. Amarnath, K.V. Sharma // International journal of Mechanical Engineering and Technology. — 2013. — Vol. 4. — Pp. 178–188.
6. Borodianskiy, K. Mechanical Properties and Microstructure Characterization of Al-Si Cast Alloys Formation Using Carbide Nanoparticles / K. Borodianskiy, M. Zinigrad // Journal of Materials Sciences and Applications. — 2015. — Vol. 1, no. 3. — Pp. 85–90.
7. Jiang, D. Fabrication of Al₂O₃/SiC/Al Hybrid Nanocomposites Through Solidification Process for Improved Mechanical Properties / D. Jiang, Y. Jiakang // Metals. — 2018. — 8(8). DOI: <https://doi.org/10.3390/met8080572>.
8. Модифицирование силуминов нанокompозитными порошками интерметаллид/оксид, получаемые МАСВС / А.Ф. Ильющенко [и др.] // Известия НАН Беларуси. Серия физ.-техн. наук. — 2017. — № 1. — С. 18–24.

9. Rahimpour, M.R. Synthesis of TiC-Al₂O₃ nanocomposite from impure TiO₂ by mechanical activated sintering / M.R. Rahimpour, M. Razavi, M.S. Yaghmaee // IJE Transaction B: Applications. — 2008. — Vol. 21, no. 3. — Pp. 275–280.
10. Chen, J. In-situ Synthesis of Ti₃AlC₂/TiC-Al₂O₃ composite from TiO₂-Al-C system / J. Chen, J. Li, Y. Zhou // J. Mater. Sci. Technol. — 2006. — Vol. 22, no. 4. — Pp. 455–458.
11. Lee, J.H. Sintering behavior of Al₂O₃-TiC composite powder prepared by SHS process / J.H. Lee, S.K. Ko, C.W. Won // Materials research bulletin. — 2001. — Vol. 36. — Pp. 989–996.
12. Kitiwan, M. Effect of reactant characteristics on the synthesis and properties of microwave combustion synthesis of Al₂O₃-TiC powder / M. Kitiwan, D. Atong // Proceeding of the Third Thailand Materials science and technology conference, Thailand, 2004.
13. Kaga, H. Formation of Al₂O₃ – TiC composite nano-particles Synthesized from carbon-coated precursors / H. Kaga, R. Koc / Progress in nanotechnology: processing / John Wiley and Sons, 2010. — Pp. 97–101.
14. Композиционный порошок TiC-Al₂O₃ и способ его получения: пат. BY 22136 / А.И. Комаров, В.И. Комарова, Д.В. Орда. — Опубл. 27.06.2016.
15. Комаров, А.И. Синтез карбидо-корундового наполнителя и его воздействие на структуру и свойства поршневого сплава АК12М2МгН / А.И. Комаров, В.И. Комарова, Д.В. Орда // Механика машин, механизмов и материалов. — 2016. — № 1(34). — С. 81–86.
16. Комаров, А.И. Синтез наноструктурированных тугоплавких наполнителей, их влияние на структуру и свойства силуминов / А.И. Комаров // Перспективные материалы и технологии: в 2 т. / под ред. В.В. Клубовича. — Витебск: ВГТУ, 2015. — Т. 2, гл. 12. — С. 202–223.
17. Воздействие синтезируемой наноконпозиции SiC-Al₂O₃ на структурообразование и триботехнические свойства композита на основе поршневого сплава АК12М2МгН / А.И. Комаров [и др.] // Механика машин, механизмов и материалов. — 2017. — № 1(38). — С. 71–78.
18. Структура и свойства сплава АК7, модифицированного композиционной карбидо-корундовой нанодобавкой / А.И. Комаров [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения: сб. науч. тр. / Объедин. ин-т машиностроения НАН Беларуси; редкол.: С.Н. Поддубко [и др.]. — Минск, 2017. — Вып. 6. — С. 363–365.
19. Спиридонов, А.А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / А.А. Спиридонов. — М.: Машиностроение, 1981. — 184 с.

ORDA Dmitry V.

Researcher

E-mail: dmitry_orda@mail.ru

Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Received 28 January 2021.

OPTIMIZATION OF SYNTHESIS PROCESS OF NANOSTRUCTURED CARBIDE-CORUNDUM SILUMIN MODIFIER

A mathematical model is developed for the process of synthesis of nanostructured modifier TiC-Al₂O₃ by gas-phase deposition based on the system of starting materials TiO₂-Al-C. To construct the response equation in the form of a polynomial of the second degree, the experiments were carried out in accordance with the model of a rotatable composite plan of the second order with three factors, including 20 experiments. The main factors considered were the isothermal holding temperature T (°C), the isothermal holding time t (s), and the proportion of the chlorinating component Q (wt.%), and as a response function — the proportion of titanium carbide q (TiC) (wt.%) in the composition of the synthesized modifier. The paper describes the results of computational and experimental modeling, from which it can be concluded that to obtain a modifier with the highest content of titanium carbide, the synthesis parameters should be as follows: $T = 900–930$ °C; $t = 2–2.5$ h; $Q = 4–4.5$ wt.%. The resulting TiC-Al₂O₃ modifier contains 34 wt.% TiC and has a nanostructured structure, with spherical and filamentous particles which diameter does not exceed 100 nm.

Keywords: modifier, nanoparticles, titanium carbide, corundum, optimization, mathematical model

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2020-1-54-71-79>

References

1. Hemanth Kumar T.R., Swamy R.P., Chandrashekar T.K. Taguchi technique for the simultaneous optimization of tribological parameters in metal matrix composite. *Journal of minerals and materials characterization and engineering*, 2011, vol. 10, no. 12, pp. 1179–1188.
2. Deshmanya I.B., Purohit Gk. Development of mathematical model to predict micro-hardness of Al7075/Al₂O₃ composites produced by stir-casting. *Journal of engineering science and technology review*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 44–50.
3. Trotsan A.I., Kaverinskiy V.V., Brodetskiy I.L., Voronich V.A. Modifitsirovanie aluminievogo сплава dispersnym poroshkom Al₂O₃ [Modification of an aluminium alloy by disperse powder Al₂O₃]. *Reporter of the Priazovskyi State Technical University. Section: Technical sciences*, 2013, iss. 26, pp. 116–120 (in Russ.).
4. Suresh S.M., Mishra D., Srinivasan A., Arunachalam R.M., Sasikumar R. Production and characterization of micro and nano Al₂O₃ particle-reinforced LM25 aluminium alloy composites. *ARPJ Journal of engineering and applied sciences*, 2011, vol. 6, no. 6, pp. 94–98.
5. Amarnath G., Sharma K.V. Microstructure and tribological properties of nanoparticulate WC/Al metal matrix composites. *International journal of mechanical engineering and technology*, 2013, vol. 4, pp. 178–188.

6. Borodianskiy K., Zinigrad M. Mechanical properties and microstructure characterization of Al-Si cast alloys formation using carbide nanoparticles. *Journal of materials sciences and applications*, 2015, vol. 1, no. 3, pp. 85–90.
7. Jiang D., Jiakang Y. Fabrication of Al₂O₃/SiC/Al hybrid nanocomposites through solidification process for improved mechanical properties. *Metals*, 2018, vol. 8(8). DOI: <https://doi.org/10.3390/met8080572>.
8. Ilyushchenko A.Ph., Andrushevich A.A., Dyachkova L.N., Kalinichenko V.A., Lecko A.I. Modifitsirovanie siluminov nanokompozitnymi poroshkami intermetallid/oksid, poluchayemye MASVS [Modification of silumins by nanocomposite intermetallic/oxide powders produced by MASHS]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2017, no. 1, pp. 18–24 (in Russ.).
9. Rahimipour M.R., Razavi M., Yaghmaee M.S. Synthesis of TiC-Al₂O₃ nanocomposite from impure TiO₂ by mechanical activated sintering. *IJE Transaction B: Applications*, 2008, vol. 21, no. 3, pp. 275–280.
10. Chen J., Li J., Zhou Y. In-situ Synthesis of Ti₃AlC₂/TiC-Al₂O₃ composite from TiO₂-Al-C system. *Journal of materials science & technology*, 2006, vol. 22, no. 4, pp. 455–458.
11. Lee J.H., Ko S.K., Won C.W. Sintering behavior of Al₂O₃-TiC composite powder prepared by SHS process. *Materials research bulletin*, 2001, vol. 36, pp. 989–996.
12. Kitiwan M., Atong D. Effect of reactant characteristics on the synthesis and properties of microwave combustion synthesis of Al₂O₃-TiC powder. *3rd Thailand materials science and technology conference*. Bangkok, 2004.
13. Kaga H., Koc R. Formation of Al₂O₃ – TiC composite nanoparticles synthesized from carbon-coated precursors. *Progress in nanotechnology: processing*, 2010, pp. 97–101.
14. Komarov A.I., Komarova V.I., Orda D.V. *Kompozitsionnyy poroshok TiC-Al₂O₃ i sposob ego polucheniya* [Composite powder TiC-Al₂O₃ and its production method]. Patent RB, no. 22136, 2016 (in Russ.).
15. Komarov A.I., Komarova V.I., Orda D.V. Sintez karbido-korundovogo napolnitelya i ego vozdeystvie na strukturu i svoystva porshneвого сплава AK12M2MgN [Synthesis of carbide-corundum filler and its impact on the structure and properties of piston GK-AlSi12(Cu) alloys]. *Mechanics of machines, mechanisms and materials*, 2016, no. 1(34), pp. 81–86 (in Russ.).
16. Komarov A.I. Sintez nanostrukturirovannykh tugoplavkikh napolniteley, ikh vliyanie na strukturu i svoystva siluminov [Synthesis of nanostructured refractory fillers, their influence on the structure and properties of silumins]. *Perspektivnye materialy i tekhnologii*, 2015, vol. 2, ch. 12, pp. 202–223 (in Russ.).
17. Komarov A.I., Komarova V.I., Shipko A.A., Orda D.V. Vozdeystvie sinteziruемой nanokompozitsii SiC-Al₂O₃ na strukturo-obrazovanie i tribotekhnicheskie svoystva kompozita na osnove porshneвого сплава AK12M2MgN [Impact of synthesized SiC-Al₂O₃ nanocomposite on the structure and tribomechanical properties of AK12M2MgN piston alloy]. *Mechanics of machines, mechanisms and materials*, 2017, no. 1(38), pp. 71–78 (in Russ.).
18. Komarov A.I., Komarova V.I., Orda D.V., Iskandarova D.O. Struktura i svoystva сплава AK7, modifitsirovannogo kompozitsionnoy karbido-korundovoy nanodobavkoy [Structure and properties of AK7 alloy, modified by composite carbide-corundum nano-additive]. *Aktualnye voprosy mashinovedeniya*, 2017, iss. 6, pp. 363–365 (in Russ.).
19. Spiridonov A.A. *Planirovanie eksperimenta pri issledovanii tekhnologicheskikh protsessov* [Planning of an experiment in the study of technological processes]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1981. 184 p. (in Russ.).