

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ, ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И РАСПАДА КАРБИДА МАГНИЯ В АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ И МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

## DETERMINATION OF TERMS FOR FORMATION, THERMAL DECOMPOSITION AND DESINTEGRATION OF MAGNESIUM CARBIDE IN ALUMINUM-MAGNESIUM AND MAGNESIUM ALLOYS IN ORDER TO OBTAIN A DISPERSION-FILLED COMPOSITE MATERIALS

к.т.н. Паничкин А.В.<sup>1,2</sup>, PhD- докторант Кшибекова Б.Б.<sup>1,2</sup>, Имбарова А.Т.<sup>1</sup>, Джумабеков Д.М.<sup>1</sup>, Алибеков Ж.Ж.<sup>1</sup>

АО «Институт Металлургии и обогащения», 050010, Республика Казахстан, г. Алматы<sup>1</sup>  
 НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», 050013, Республика Казахстан, г. Алматы<sup>2</sup>  
 abpanichkin@mail.ru, balzh\_79@mail.ru, akerke\_345@mail.ru, duisen\_080791@mail.ru, zhas777ok@mail.ru

**Резюме:** Изложены результаты исследований по определению условий формирования карбида магния, в процессе химического взаимодействия углерода с магнием, а также его термического разложения и распада в алюминиево-магниевого и магниевого сплавах. Исследования по определению условий формирования карбида магния и его распада проведены с целью дальнейшего применения in-situ метода в получении дисперсно наполненных алюмоматричных композиционных материалов. Армирование литейных алюмоматричных композиционных материалов в данном случае может быть обеспечено введением карбида магния в объем алюминиевых расплавов с выделением высокодисперсного углерода более однородно распределенного в объеме расплава по сравнению с методом механического замешивания.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** СИНТЕЗ, КАРБИД МАГНИЯ, АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ, МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ.

**Abstract:** The results of studies to determine conditions for forming the magnesium carbide at the chemical interaction of carbon with magnesium, as well as its thermal decomposition and disintegration in aluminum-magnesium and magnesium alloys are presented. Studies to determine the conditions for formation of magnesium carbide and its decomposition were conducted in order to further use of in-situ method for obtaining dispersion-filled aluminum-matrix composite materials. In this case reinforcement of casting aluminum-matrix composite materials can be provided by introducing magnesium carbide into aluminum melts volume accompanied with isolation of superfine carbon, which more uniformly distributed in the melt volume in comparison with mechanical mixing method.

**KEYWORDS:** SYNTHESIS, CARBIDES OF MAGNESIUM, ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOYS, MAGNESIUM ALLOYS.

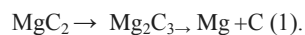
### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существуют различные способы изготовления дисперсно-наполненных композиционных материалов (КМ). Совмещение алюминиевых матриц с дискретными наполнителями осуществляют твердофазным или жидкотвердофазным компактированием порошковых смесей, механическим замешиванием дискретных наполнителей в расплавы и другими способами. Наиболее технологичным и дешевым способом производства КМ является литейный с механическим замешиванием наполнителя в матричный расплав. Однако, качество получаемых при этом композиционных материалов зависит от смачивающей способности матричного расплава, условий замешивания и последующей обработки. В последнее время особое развитие получил метод изготовления КМ реакционным литьем на базе контролируемых химических реакций in-situ, когда армирующие наполнители – преимущественно интерметаллидные – формируются непосредственно в процессе литья из компонентов расплава и реакционно-активных легирующих добавок [1]. Такие композиционные материалы характеризуются высокой термической стабильностью вследствие формирования когерентных или частично когерентных границ между матричным твердым раствором и новыми фазами, зародившимися в экзотермических реакциях.

Механические, коррозионные, трибологические свойства КМ зависят от прочности связи матрицы и наполнителя. Известно, что в условиях контакта металлической матрицы и неметаллического наполнителя наиболее прочной связью является химическая, устанавливающаяся при развитии между компонентами композиционных материалов межфазных реакций и образовании новых химических продуктов –

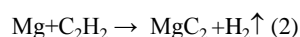
карбидных, оксидных, боридных, интерметаллидных фаз и шпинелей [2-4]. Однако, формирование химических связей может привести к повреждению наполнителя и ухудшить свойства металлической матрицы, что необходимо учитывать при разработке КМ.

Характерной особенностью карбидов магния  $MgC_2$ ,  $Mg_2C_3$  является их способность при нагреве в интервале температур 570-700°C претерпевать распад с выделением углерода. Согласно литературным данным [5] карбид магния  $MgC_2$  при нагревании в температурном интервале 570-610°C разлагается с образованием промежуточного карбида  $Mg_2C_3$ , который в свою очередь при температуре выше 700°C распадается на магний и углерод:



В случае успешного введения карбида магния в объем алюминиевых расплавов данное явление может быть использовано для получения литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных высокодисперсным углеродом. Очевидно, что выделение углерода в объеме расплава будет способствовать более однородному его распределению в сравнении с методом механического замешивания.

Карбид магния  $MgC_2$  формируется при пропуске ацетилена над порошком магния при 500 °C [6,7] по реакции:



Учитывая, что формирование карбида магния происходит при столь низких температурах протекание этого процесса возможно и при барботировании алюминиевых расплавов, содержащих магний, и характеризующихся, согласно

диаграмме состояния Al-Mg, низкой температурой плавления. К таким сплавам относятся, например Al-25 мас.%Mg и Al-75 мас.%Mg. Анализ литературных данных свидетельствует, что исследований в данном направлении ранее не проводилось. Между тем, в случае формирования карбидной фазы в объеме расплавов при их последующем нагреве может быть получен композит.

Для оценки возможности использования эффекта распада карбидов магния и получения новых антифрикционных эндогенно армированных дисперсно-упрочненных литых алюмоматричных композиционных материалов были проведены исследования по синтезу карбида магния способами пропускания ацетилена через слой магниевого порошка и барботирования алюминий-магниевого расплава ацетиленом; термическому разложению синтезированного карбида магния и оценке влияния на этот процесс алюминия.

Целью настоящей работы являлось определение условий формирования, термического разложения и распада карбида магния в условиях его синтеза при пропускании ацетилена через порошок магния и барботировании алюминий-магниевого и магниевого расплава ацетиленом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью получения однородных по составу порошков карбида магния и выявления минимальной температуры их формирования эксперименты по синтезу проводили в трехзонной печи с изотермической зоной Ø200 мм и длиной 500 мм. Для этого была собрана приставка, которая представляет собой лодочку (ШхВхД) 140x130x450 мм, на дно которой укладывали слой из огнеупорной ваты, поверх которой насыпался слой порошка магния толщиной 70-80 мм. Подвод ацетилена в камеру осуществлялся через патрубок в крышке печи. В процессе нагрева печь вакуумировали и по достижении температуры 475 °С и 500°С в нее со скоростью 5 л/мин напускали ацетилен, который взаимодействовал с порошком магния проходя через его слой и оказывая давление на его поверхность. Выделявшийся при этом водород отводился из рабочего пространства печи через патрубок, приваренный к дну лодочки. Таким образом использованная приставка к трехзонной трубчатой печи обеспечила изотермические условия процесса синтеза карбида магния и равномерное поступление ацетилена к поверхностному слою магниевого порошка. Синтез при этих условиях осуществляли в течение 5 часов.



а – 475 °С, б – 500 °С

**Рисунок 1** – Формирование слоя карбидов магния на поверхности порошка магния при пропускании через него ацетилена

Проведенные эксперименты показали, что при такой схеме пропускания ацетилена на поверхности слоя порошка формируется плотный слой карбидов магния, толщиной 10-15 мм (рисунок 1). При этом резко снижается газопроницаемость магневых порошков и происходит рост давления ацетилена в камере печи, что в свою очередь способствует его разложению на водород, сажу и промежуточные продукты – тяжелые углеводородные соединения.

По результатам рентгенофазового анализа, выполненного на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE (рисунок 5а) образцов, взятых из сформировавшегося при 475 °С слоя, он состоит из карбида  $Mg_2C_3$ , остаточного количества магния и углерода, а при 500 °С - из смеси двух карбидов  $MgC_2$  и  $Mg_2C_3$ , остаточного количества магния и оксида магния. Таким образом, указанные в литературных источниках условия синтеза карбида  $MgC_2$  как монофазы, образующейся при 500 °С однозначно не подтверждаются.

**Таблица 1** – Фазовый состав слоя, образующегося на поверхности магниевого порошка при пропускании ацетилена при различных температурах

Температура синтеза, °С	Соединения	Содержание, %
475	Mg	52.7
	C	33.4
	$Mg_2C_3$	13.9
500	$Mg_2C_3$	36
	Mg	37.4
	$MgC_2$	19.2
	MgO	7.4

Эксперименты по оценке возможности синтеза карбида магния в объеме алюминий-магниевого расплава при их барботировании ацетиленом осуществляли при содержании магния 25 и 75 мас. %, что обосновано их низкой температурой кристаллизации. Для обеспечения пропускания ацетилена через расплавы, минимизации их окисления эксперименты проводили в герметичной реторте из нержавеющей стали (рисунок 2), нагреваемой в шахтной печи. Предварительно отливали цилиндрические слитки высотой ~ 200 мм и диаметром 60 мм из сплавов указанных составов, которые в высоких графитовых тиглях устанавливали на дно реторты. Барботирование ацетиленом расплава осуществляли через алундовую трубку, которую опускали до дна графитового тигля. При помощи газовой распределительной системы в реакторе обеспечивалось вакуумирование, напуск инертного газа и ацетилена. Контроль давления и температуры внутри реторты осуществлялся при помощи вакуумметра и термомпары, которая непосредственно контактировала с тиглем. Скорость натекания ацетилена контролировали при помощи ротаметра, в экспериментах она составляла 3-5 л/мин. Продолжительность барботирования составляла 3 часа



**Рисунок 2** - Реактор для барботирования алюминий-магниевого расплава и расплава чистого магния ацетиленом

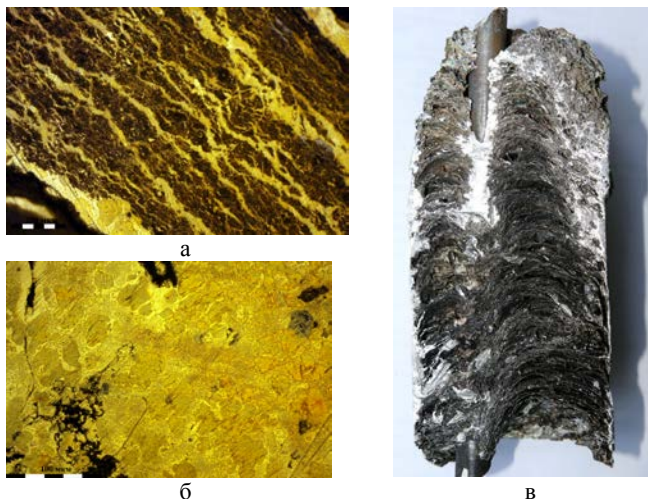
При барботировании расплава Al-25 мас.%Mg ацетиленом при 500-530°С происходила диссоциация последнего с образованием сажи и водорода. Ввиду того, что сажа не смачивается расплавом данного состава, при всплывании пузырьков водорода происходило образование устойчивой пены. При этом отмечалось повышение температуры плавления расплава и его самопроизвольная кристаллизация

при 525°C, что, вероятно, связано с растворением водорода в нем, однако это идет в разрез с существующими диаграммами состояния Al-H и Mg-H. Проведенный рентгенофазовый, электронномикроскопический и микроструктурный анализ проб из различных частей слитка не выявил карбидов магния в них.

При барботировании ацетиленом расплава состава Al-75 мас.%Mg при 500-530 °С также происходит диссоциация ацетилена с образованием сажи и водорода, при этом существенно возрастает количество пены (рисунок 3 в) и наблюдается повышение температуры кристаллизации расплава. Исследование структуры пластинок сплава в области формирования пены показало, что в них содержится большое количество неметаллических частиц, вероятно углерода (рисунок 3а). В нижней части слитка такие частицы не выявляются (рисунок 3б). Проведенный рентгенофазовый анализ этих образцов не выявил формирования карбида магния в них.

Исследования показали, что барботирование расплава чистого магния ацетиленом при 670°C не вызывает образования в нем карбида магния Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. При этом также не происходит формирование пены и в структуре магния не выявляются неметаллические частицы.

Полученные в результате экспериментов по барботированию ацетиленом алюминий-магниевого расплава данные позволяют предположить об отрицательном влиянии алюминия на формирование карбида магния.



а – структура пластин сплава в верхней части слитка; б – структура сплава в нижней части слитка; в – макроструктура верхней части слитка  
Рисунок 3 – Структура сплава Al-75 мас. %Mg после барботирования его ацетиленом при 500-530 °С в течение 3 часов

Для проверки температурных областей существования и распада карбидов магния были проведены эксперименты по термическому разложению полученных смесей карбидов в результате их изотермической выдержки при 550, 575, 600, 625, 650 °С в течение 60 минут и при 700 и 750 °С в течение 30 мин. Эксперименты проводили в вакуумированных кварцевых ампулах в которые запаивали навески синтезированного карбида магния дисперсностью 100 мкм в количестве 20 грамм. Порошок карбида магния получали путем измельчения синтезированного продукта на щековой дробилке PULVERISETTE 1, планетарной моно мельнице PULVERISETTE 6, в результате получали усредненную по содержанию карбидов пробу. Нагрев кварцевых ампул осуществляли в лабораторной электропечи ШОЛ -1,6,2,5.1/11-ИЗ. Эксперименты по нагреву навесок кускового синтезированного карбида магния в количестве 20 грамм при

температурах 700,750 °С с 30 - минутной выдержкой осуществляли в кварцевых ретортах в условиях вакуума в шахтной лабораторной электропечи.

В результате рентгенофазового анализа (таблица 2) полученных проб установлено, что уже после нагрева при 550 °С соединение MgC<sub>2</sub> полностью разлагается, а содержание карбида Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> практически не меняется при нагреве вплоть до 750 °С, при этом суммарное содержание гексагональной и орторомбической модификации этого соединения в смеси составляет порядка 40 %. Выделяющийся же при распаде карбида углерод вероятно является аморфным, поскольку не идентифицируется на рентгенограммах. Следует также отметить, что при нагреве порошков карбида магния в кварцевых ампулах выше 650 °С происходит резкое повышение давления в них, вызывающее их разрыв, что может быть связано с распадом какого-то соединения при температуре плавления магния. В этой связи эксперименты при более высоких температурах были вынуждены проводить в кварцевых ретортах на не усредненных кусковых пробах карбида магния, что повлекло за собой отклонения по содержанию этого соединения. Металлографический анализ образцов после термической обработки показывает, что карбид магния Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> в виде слоев на поверхности частиц магния сохраняет свою структуру во всем температурном интервале (рисунок 4).

Таблица 2 - Фазовый состав термически разложенного синтезированного карбида магния в зависимости от температуры нагрева и времени выдержки

№ п/п	Температура, °С	Время выдержки, мин	Фазовый состав, %		
			Mg	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	MgO
1	550	60	53,6	40,2	6,2
2	575	60	51,9	40,9	7,3
3	600	60	53,3	40,7	6
4	625	60	43,6	49,5	7
5	650	60	48,8	44,3	6,9
6	700	30	57,5	28,4	14
7	750	30	32,6	46	21,4

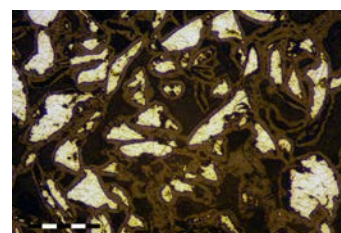


Рисунок 4 – Слои карбида магния Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> на поверхности магниевых частиц после изотермической выдержки в вакууме при 600 °С в течение 30 мин

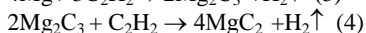
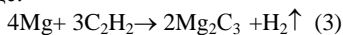
Для проверки предположения о влиянии алюминия на область существования карбида магния была проделана серия экспериментов в рамках которой синтезированный карбид магния смешивался с порошком алюминия в пропорциях 30/70 и 40/60. Смеси спрессовывали в цилиндры Ø16 мм при давлении 7 т/см<sup>2</sup>. Спекание проводили в вакууме в условиях изотермического нагрева при 470, 600, 700 и 800°C в течение 60 мин.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов, показал, что при спекании независимо от соотношения порошков алюминия и карбида магния при температуре 470°C происходит полный распад карбида магния, а при 800°C образуется карбид алюминия. Фазовый состав матрицы спеченного материала с повышением температуры изменяется, так при низких

температурах основной фазой является  $(Al_{37}Mg_3)_0,1$  при повышении температуры ее содержание несколько снижается и формируется твердый раствор магния в алюминии. Углерод, выделяющийся при распаде карбида магния, практически не фиксировался на рентгенограммах, что указывает на его аморфное состояние.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты по синтезу карбида магния  $MgC_2$  при 475 и 500°C способом пропускания ацетилена над порошком магния, описанным в литературных источниках, свидетельствует о том, что формирование этого соединения как монофазы не происходит. Поскольку одновременно синтезируется более бедный относительно углерода карбид  $Mg_2C_3$ , то это указывает на диффузионную природу формирования карбидов в системе  $Mg/C_2H_2$ . Соответственно реакции формирования карбидов можно записать в следующем виде:



Однако эти реакции упрощенно отражают процессы, происходящие в печи при пропускании над порошками магния ацетилена. Фактически ацетилен в разогретой до температуры 500°C печи начинает самопроизвольно разлагаться при этом преобладает реакция конденсации в жидкие и твердые, преимущественно ароматические, углеводороды и последующее их разложение до водорода и углерода. Температурный интервал формирования соединения  $MgC_2$  действительно является очень узким и лежит в области 500°C, что затрудняет его получение.

Проведенные эксперименты по синтезу карбида магния в объеме алюминиево-магниевых и магниевых расплавов, свидетельствуют о том, что этот процесс невозможен. Основной причиной этому, по-видимому, является негативное влияние алюминия на процесс синтеза, что, в свою очередь, косвенно подтверждается, результатами экспериментов по термическому разложению карбида магния в присутствии порошков алюминия, которыми показано, что разложение карбида  $Mg_2C_3$  устойчивого до 750°C в присутствии алюминия происходит при температурах ниже 470°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что при пропускании ацетилена через порошок магния при температуре 500 °C формируется смесь карбидов магния  $MgC_2$  и  $Mg_2C_3$ , а не монофаза  $MgC_2$ , что указывает на диффузионный механизм ее формирования.

2. При барботировании ацетиленом расплавов Al-25мас. %Mg и Mg-25мас. %Al при 500-530°C в их объеме не образуются карбиды магния. При этом барботирование сопровождается разложением ацетилена с образованием сажи и водорода, активным формированием пены на поверхности расплава и повышением температуры его кристаллизации.

3. Нагрев карбида магния  $MgC_2$  до 550 °C приводит к его разложению, с выделением карбида  $Mg_2C_3$  температурная область существования которого лежит выше 750°C. Выделяющийся при распаде карбида углерод - аморфный.

6. Алюминий инициирует распад карбидов магния при совместном нагреве их порошков до 470°C.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Панфилов А.А., Панфилов А.В., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К. Новые алюмоматричные композиционные материалы, изготовленные в процессе in-situ. //Труды международной конференции "Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ), 27-30 августа 2003, Москва: Знание, 2004. с.136-140.
2. Копьев И.М., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И. Взаимодействие компонентов в композиционных материалах с металлическими матрицами. "Институту металлургии и материаловедения 60 лет" Сб.научн.трудов. // отв.ред. Н.П.Лякишев. Москва: ЭЛИЗ, 1998. с. 269-284.
3. Mitra R., Mahajan Y.R. Interfaces in discontinuously reinforced MMC (an overview) - Bull. Mater. Sci. 1995. Vol.18. №4. P.P. 405-434.
4. Lee J.-C., AHN J.-P., Shim J.-H., Shi Z., Lee H.-I. Control of the Interface in SiC/Al Composites. - Scripta Mater. 1999, Vol.41. №8. P.P. 895-900.
5. Ефимов А.И. и др. "Свойства неорганических соединений. Справочник". Ленинград: Химия, 1983. - С. 202-203.
6. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. Москва: Мир, 1971. Т. 1. С. 186-187.
7. Химическая энциклопедия.// Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. Москва: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. 671 с.

Работа выполнена в рамках грантового финансирования МОН РК по теме: №0676/ТФ4 «Разработка новых литых алюмоматричных композиционных материалов триботехнического назначения и совершенствование технологии и оборудования для их получения».

Физико-химические анализы выполнены на оборудовании Национальной научной лаборатории коллективного пользования по приоритетному направлению «Технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей» Акционерного общества «Институт металлургии и обогащения», под руководством Капсаламовой Ф.Р.

Авторы работы выражают благодарность ведущему научному сотруднику Национальной научной лаборатории коллективного пользования АО «ИМиО» Сукурову Б.М.