

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Национальный исследовательский
технологический университет „МИСиС“»
Министерства образования и науки Российской Федерации

На правах рукописи

Агуреев Леонид Евгеньевич

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМОКОМПОЗИТОВ
ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ МИКРОДОБАВКАМИ
ПОРОШКОВ НАНООКСИДОВ**

Специальность 05.16.06 — порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель —

доктор технических наук,

профессор, член-корреспондент РАН Костиков Валерий Иванович

Москва – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1 Аналитический обзор литературы.....	11
1.1 Методы создания дисперсноупрочнённых материалов.....	11
1.2 Теоретические основы упрочнения материалов наночастицами в малых концентрациях.....	13
1.2.1 Градиентная модель межфазного слоя.....	21
1.2.2 Классическая модель с учётом межфазного слоя в области включений.....	23
1.2.3 Конечно-элементное моделирование.....	26
1.3 Методы получения наночастиц.....	26
1.4 Современные тенденции создания композитов на основе алюминия, упрочнённого наночастицами в малых концентрациях.....	31
1.5 Выводы.....	41
Глава 2 Материалы и методы исследования.....	42
2.1 Характеристики применяемых материалов.....	42
2.1.1 Характеристика порошка алюминия.....	42
2.1.2 Характеристики и состав упрочняющих дисперсных частиц...	42
2.2 Технология получения образцов композитов.....	48
2.3 Оборудование и методики изучения структуры и свойств композитов.....	57
2.3.1 Микроструктурный анализ.....	57
2.3.2 Методика определения плотности образцов	59
2.3.3 Оборудование для изучения твёрдости композиционных материалов удельной поверхности нанопорошков	60
2.3.4 Оценка среднего размера зерна.....	61
2.4 Определение физико-механических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов.....	61

2.4.1	Определение твёрдости	61
2.4.2	Определение прочности на сжатие, растяжение и изгиб.....	63
2.4.3	Испытания на жаростойкость.....	64
Глава 3 Исследование процессов влияния упрочняющих нанодобавок и технологических режимов на структуру и свойства композиционных материалов на основе алюминия.....		
3.1	Исследование процесса плазмохимического синтеза наночастиц оксидов циркония, алюминия и магния.....	65
3.1.1	Термодинамические расчёты процессов синтеза нанопорошков оксидов циркония, алюминия и магния	65
3.1.2	Условия проведения экспериментов.....	67
3.1.3	Результаты экспериментов по плазмохимическому синтезу нанопорошка оксида циркония и их обсуждение.....	69
3.2	Исследование материала, применяемого в качестве матрицы для изготовления алюмокомпозита	70
3.3	Исследование формуемости алюмокомпозитов с наноразмерными частицами.....	72
3.4	Исследование процесса спекания алюмокомпозитов с наноразмерными частицами.....	74
3.5	Исследование микроструктуры алюмокомпозитов.....	83
3.6	Выводы.....	93
Глава 4 Исследование свойств композиционных материалов на основе алюминия, упрочнённых наночастицами		
4.1	Определение твёрдости алюмокомпозитов по Бринеллю	95
4.2.	Определение твёрдости алюмокомпозитов по Виккерсу.....	96
4.3	Определение прочностных характеристик алюмокомпозитов.....	98
4.4	Определение жаростойкости алюмокомпозитов, упрочненных наноразмерными добавками.....	104
4.5	Моделирование механических свойств алюмокомпозитов,	

армированных наночастицами с применением методов конечных элементов и градиентной теории упругости.....	106
4.5.1 Идентификация параметров расчетных моделей.....	106
4.5.2 Моделирование свойств нанокompозита Al-ZrO ₂	115
4.5.2.1 Градиентная модель межфазного слоя.....	115
4.5.2.2 Классическая модель с учетом межфазных зон.....	118
4.5.3 Моделирование свойств нанокompозита Al-Al ₂ O ₃ . Классическая модель с учетом межфазных зон и конечно-элементное моделирование.....	120
4.5.4 Моделирование свойств нанокompозита Al-MgO и Al-SiO ₂	122
4.6 Выводы.....	124
Глава 5 Промышленная апробация результатов исследований.....	126
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	132
Список использованных источников.....	134
Приложение А. Технические условия ТУ 410002-002-07365-2015 «Алюминиевый композиционный материал с микродобавками оксидных наночастиц».....	145
Приложение Б. Технологическая инструкция ТИ ТУ 410002-002-07365-2015 «Изготовление алюминиевого композиционного материала с микродобавками оксидных наночастиц».....	151
Приложение В. Акт внедрения.....	152
Приложение Г. Акт испытаний.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Для реализации проекта, утверждённого Советом при Президенте Российской Федерации по модернизации экономики и инновационному развитию России, целью которого является формирование нового поколения космических средств высокой энерговооруженности для осуществления перспективных программ по освоению космического пространства, в т.ч. пилотируемой экспедиции на Марс [1-3] необходимы разработки новых эффективных композитов [4]. При этом для изготовления элементов турбонасосного агрегата двигателей нового транспортно-энергетического модуля с ядерной энергодвигательной установкой (рис. 1.1) [1-3] требуются технологичные, лёгкие и жаропрочные материалы. Перспективными для этих целей рассматриваются алюминиевые композиты, упрочнённые малыми добавками наночастиц различных веществ.

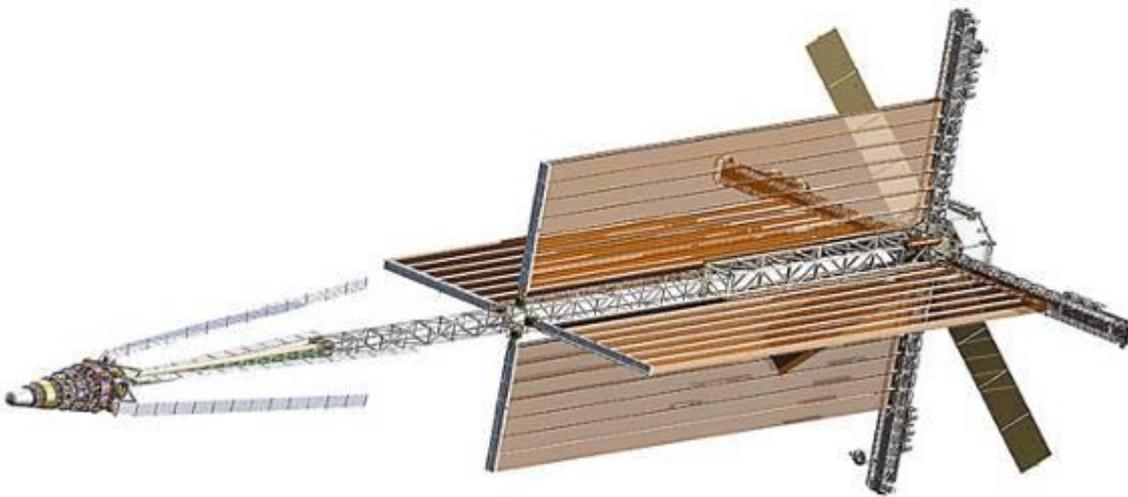


Рис. 1.1. Перспективный транспортно-энергетический модуль для осуществления межпланетных полётов и устранения астероидной опасности [1-3]

Направлениями применения новых композитов могут стать следующие: крыльчатки компрессоров жидкостных и ядерных ракетных двигателей; несущие конструкции космических аппаратов, работающие на сжатие; детали корпусов свободнопоршневых механизмов; механизмы стыковки и развертывания; тарелки антенн; солнечные панели; холодильники-излучатели; втулки амортизаторов; втулки петель дверей, багажников, педальных узлов автомобилей; втулки и прокладки болтовых креплений; корпусов клапанов пневмо-гидросистем (ПГС) и направляющих бугелей; элементы газопроводов; элементы запорных и перепускных клапанов; детали транспортно-пускового контейнера; крепеж, силовые элементы, кронштейны, корпусные конструкции самолётов, а также клапаны реактивных двигателей; конструкции автомобилей, поездов; трубопроводы эжекторов; заслонки высотных кранов; крыльчатки насосов компрессоров; конструкции реакторных установок.

Актуальность работы

Порошковая металлургия является активно развивающейся наукой, которая даёт возможность получать материалы с заданными свойствами и структурой благодаря использованию тонкодисперсной шихты и гибкой настройки технологических параметров. Методы порошковой металлургии отличаются ресурсо- и энергосбережением, кроме того, с их помощью можно равномерно вводить нанодисперсные порошки в упрочняемую матрицу.

Алюминиевые сплавы и материалы на основе спечённого алюминиевого порошка (САП) широко применяются в авиации, ракетно-космической техники (РКТ) и автотранспорте, т.к. сочетают в себе низкую плотность, высокую прочность и технологичность.

Однако, методы создания алюминиевых сплавов сопряжены с большими потерями материала в облой. В структуре литого металла могут встречаться сегрегации примесей существенно ухудшающие его свойства. А материалы на основе САП могут отличаться существенной неравномерностью структуры и градиентностью свойств.

Ввод в матрицу на основе алюминиевого порошка наночастиц оксидов может открыть новые возможности для применения его в ряде отраслей промышленности. Наночастицы приводят к повышению функциональных свойств порошковых материалов по ряду причин:

1. Активация процесса спекания. Происходит за счёт увеличения диффузионной проницаемости и размера границ зёрен матрицы при попадании туда керамических наночастиц.

2. Получение мелкозернистой структуры. Наночастицы на границах зёрен препятствуют рекристаллизации частиц матрицы при спекании.

3. Дисперсное упрочнение. Наночастицы на границах зёрен матрицы препятствуют перемещению этих границ, а также скольжению дислокаций. Кроме того, они являются концентраторами напряжений вокруг себя, которые препятствуют разрушению материала, формируя вокруг себя т.н. зоны упрочнения.

Большинство работ в области упрочнения металлов наночастицами керамик проведены на концентрациях последних более 1 % об. Однако, повышение до такого уровня количества наночастиц приводит к худшему их распределению в матрице металла и существенной агрегации, что понижает прочностные свойства композита, за счёт внесения дефектов и пористости в его структуру. Существуют некоторые работы о влиянии наночастиц на свойства материалов в концентрациях от 0,25 %об. и выше. Однако, малоизученным остаётся вопрос о влиянии микродобавок наночастиц на свойства металлов и сплавов в концентрациях менее 0,25 % об. В литературе часто отмечают, что то или иное свойство материала с повышением концентрации наночастиц до десятков процентов резко изменяется, имея один экстремум на диаграмме свойство/концентрация. Однако, исследования показывают существование двух экстремумов, не только на большой концентрации наночастиц, но и на очень малой (порядка сотых и тысячных долей процента).

Наличие максимума свойств на малых концентрациях нанодобавок, а затем их снижение связано с существованием адгезионной повреждённости на границе матрица/упрочнитель при повышении концентрации добавок и развитием межфазных границ, что раскрывается в теории межфазного слоя Образцова-Лурье-

Белова. Появление поверхности или поверхностей раздела ведёт к увеличению энергии системы. Достижение оптимальной концентрации и распределения наночастиц в матрице позволяет сформировать вокруг наночастиц зоны упрочнения по форме близкие к идеальным, что существенно влияет на механические свойства композита.

В связи с вышеизложенным актуальным является создание и исследование алюмокомпозитов, упрочнённых микродобавками оксидных наночастиц. В работе были использованы нанодисперсные порошки, в т.ч. синтезированные автором в плазме, со сферической формой частиц – Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO и SiO_2 . Работа выполнена в рамках СЧ НИР «Магистраль» (Нано).

Цель диссертационной работы

Разработка наномодифицированных алюмокомпозитов и способа их получения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение влияния модифицирующих наночастиц на процессы статического холодного прессования и спекания алюмокомпозитов;
- изучение зависимости природы и содержания модифицирующих наночастиц на структуру и механические свойства алюмокомпозитов, для определения их оптимального состава;
- определить оптимальные технологические режимы изготовления наномодифицированных алюмокомпозитов
- разработка технической документации на изготовление алюминиевого композиционного материала с микродобавками оксидных наночастиц.

Научная новизна:

1. Обнаружен экстремальный характер зависимости механических свойств алюмокомпозитов от концентрации оксидных наночастиц (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2) 0,01-0,15%об., проявляющийся в том, наблюдается максимум прочности на сжатие, растяжение, изгиб, обусловленный, согласно теории Оразцова-Лурье, наличием напряженного поля вокруг частиц в области малых концентраций.

2. Предложена компьютерная оптимизационная микромеханическая модель, основанная на градиентной теории упругости применительно к алюмокомпозитам модифицированным наноксидами (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2) в микроконцентрациях (0,01-0,15%об.), позволяющая проектировать состав и прогнозировать прочностные свойства алюмокомпозитов.

Практическая значимость

1. На основании результатов расчёта в программной среде TEPRA установлены температуры начала образования наноксидов при плазмохимическом синтезе: оксида циркония – 3427 °С, оксида алюминия – 3427 °С, оксида магния – 3027 °С, а также массовые доли образующегося после реакций молекулярного кислорода, что позволило снизить расход кислорода почти в 1,5-3 раза и повысить выход нанопорошков требуемого качества.
2. Разработан способ изготовления изделий (втулок, крыльчаток, прокладок) ракетно-космического назначения из порошковых алюмокомпозитов, модифицированных наноразмерными порошками оксида алюминия, оксида циркония, оксида магния и оксида кремния в количестве 0,01-0,15% об. и порошками меди микронного размера в количестве 3 % об., включающий смешивание (ультразвуковая гомогенизация в этаноле, сухое перемешивание в шаровой мельнице), прессование при $P=400$ МПа и спекание в вакууме при $T=650$ °С в течение 120 мин., получены образцы алюмокомпозитов с относительной плотностью 97%, заявка на патент №2015116514 от 30.04.2015.
3. Разработаны технические условия ТУ 410002-002-07365-2015 «Алюминиевый композиционный материал с микродобавками оксидных наночастиц» и технологическая инструкция ТИ ТУ 410002-002-07365-2015 «Изготовление алюминиевого композиционного материала с микродобавками оксидных наночастиц».
4. Проведено моделирование (в среде ANSYS) распределения критических нагрузок на крыльчатке из разработанного алюмокомпозита для турбокомпрессора генератора (ТКГ) ядерного реактивного двигателя (ЯРД)

транспортного энергетического модуля (ТЭМ) для пилотируемой экспедиции на Марс, которое показало пригодность его использования.

5. На предприятии ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» проведены стендовые испытания на сжатие втулок из алюмокомпозита Al- 3 % об. Cu- 0,1 % об. MgO используемых в узлах РКТ, которые показали целесообразности его применения в дальнейшем производстве.

На защиту выносятся:

1. Закономерности влияния микродобавок наночастиц оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO и SiO_2 на структуру и свойства алюмокомпозитов
2. Результаты комплексных исследований фазового состава, структуры и свойств спечённых алюмокомпозитов.
3. Разработанный способ получения алюмокомпозитов модифицированных ннанооксидами
4. Результаты моделирования распределения критических напряжений крыльчатки ТКГ ЯРД ТЭМ и стендовых испытаний втулок из них, для пилотируемой экспедиции на Марс.

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Методы создания дисперсноупрочнённых материалов

Существуют различные методы создания дисперсноупрочнённых композитов, различают in-situ и ex-situ методы [5-11].

Методы ex-situ – это непосредственное введение наночастиц в матрицу, а in-situ – формирование упрочнителя в течение процесса внутри матрицы.

Методы ex-situ могут быть разделены по группам: твердофазные, жидкофазные и жидко-твёрдого состояния. Среди способов твердофазных наиболее распространены порошковая металлургия и механическое измельчение. Среди методов жидкофазных выделяют пропитку, перемешивание, распыление и ультразвуковую кавитацию, которые приводят к затвердеванию расплава. Жидко-твёрдые способы включают электромагнитное центрифугирование и экструзию.

Методы in-situ исключают отрицательные черты методов ex-situ:

- термодинамическую несовместимость: реакции между частицами с матрицей с образованием нежелательных фаз на поверхности.
- загрязнение: появление тонких плёнок, ведущих к снижению смачиваемости.
- негомогенную микроструктуру: агломерация и кластеризация частиц.

Тем не менее, методы ex-situ имеют следующие преимущества:

- нет зависимости от протекания реакций для формирования фаз-упрочнителей.
- возможность непосредственного контроля за распределением частиц в матрице.

Спечённые дисперсные сплавы представляют собой металлическую матрицу с оксидными или иными дисперсными включениями (фазой-упрочнителем).

Методы на основе взаимодействия твёрдого металла с газовой средой.

Получение двухфазных сплавов с тугоплавкими окислами может быть осуществлено методом внутреннего окисления листовых материалов. При внутреннем окислении могут быть получены чрезвычайно устойчивые выделения за счёт взаимодействия кислорода, диффундирующего в металл с растворённым элементом.

Существует метод, основанный на реакции, обратной внутреннему окислению, а именно: получение твёрдого раствора окислов при нагреве, а затем восстановление одного из окислов. При этом создаётся сплав, упрочнённый окислом второго, более реагирующего с кислородом металла.

Металлургические методы.

Наиболее широкое применение для получения сплавов, упрочнённых дисперсными частицами, находят металлургические методы, т.е. методы получения литого материала соответствующего состава. Получение литого металла производится путём простого введения и перемешивания дисперсного порошка и жидкого расплава основы, которую требуется упрочнить соответствующей дисперсной фазой. Обычно происходит плохое смачивание порошка жидким металлом из-за присутствия адсорбированных газовых плёнок на дисперсной фазе и быстрое укрупнение частиц за счёт прямого соединения частичек, возникновение сегрегаций дисперсной фазы. Всё это ограничивает использование этого метода для получения дисперсно-упрочнённых тугоплавкими стабильными оксидами, нитридами, карбидами сплавов на основе Al, Cu, Co, Ni, Fe и т.д. Сплавы указанных металлов получают методами порошковой металлургии, внутреннего окисления и азотирования.

Порошковые методы.

Эти методы позволяют получать гетерофазные сплавы путём смешивания и спрессовывания порошков веществ. Значительным ограничением этих способов является технологическая трудность получения равномерно распределённой в матрице дисперсной фазы. Хотя приготовление и смешение порошков в виде суспензий с диспергированием в ультразвуке и малыми концентрациями дисперсоида повышает равномерность его распределения в матрице.

Одним из прогрессивных материалов, получаемых методами порошковой металлургии, является спечённый алюминиевый порошок (САП). В сплаве Al-Al₂O₃ (САП) дисперсные окислы получают за счёт присутствия окисной плёнки на поверхности частичек алюминиевого порошка. САП по своей структуре относится к

материалам системы Me-MeO, упрочнённым дисперсными частицами и обладающим повышенной жаропрочностью.

Отмечают следующие основные достоинства САП:

- Возможность получения из чистого алюминия поверхностно окисленного порошка путём распыления с последующим размолотом в шаровой мельнице.

- Высокая пластичность металлической основы, вследствие чего большое содержание второй хрупкой фазы не вызывает общего охрупчивания материала.

- Специфические физические и механические свойства как небольшая плотность, низкий коэффициент термического расширения, высокая тепло- и электропроводность, высокое сопротивление коррозии, высокая жаропрочность и термическая стабильность (возвращение механических свойств к исходному состоянию наблюдается после длительного нагрева до 500 °С).

- Плотное прилегание окисной плёнки к металлу.

- Термическая устойчивость окисной фазы при температурах эксплуатации алюминиевых сплавов.

Для изготовления САП применяют тонкий распылённый алюминиевый порошок, дополнительно обработанный на вибромельницах; содержание оксида в этом порошке увеличивается по мере уменьшения размеров частиц. В процессе изготовления порошка на его поверхности образуется оксидная плёнка (естественная или полученная при контролируемом окислении).

1.2 Теоретические основы упрочнения материалов наночастицами в малых концентрациях

Различают два типа структур в таких материалах: агрегатную и дисперсную. Отличительной чертой агрегатной структуры является распределение дисперсных частиц наполнителя по границам зерен матрицы, имеющим различную кристаллографическую ориентацию. Особенностью дисперсной структуры является расположение дисперсных частиц наполнителя внутри зёрен матрицы, имеющих определенную кристаллографическую ориентацию [10,12]. На основании опытных

данных могут быть сформулированы следующие требования к материалу наполнителя, обеспечивающие наиболее эффективное его использование в качестве упрочняющей фазы. Материал должен обладать: 1) высокой тугоплавкостью ($t_{пл.}$ – более $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2) высокой твердостью и высоким модулем упругости, 3) высокой дисперсностью (удельная поверхность – $S_{уд} \geq 10\text{ м}^2/\text{г}$); 4) а также, при этом, должна отсутствовать коалесценция дисперсных частиц в процессе получения и эксплуатации.

Влияние, оказываемое на свойства материала содержащимися в нём частицами, проявляется в первую очередь по отношению к скольжению дислокаций. Эти препятствия можно либо разрезать, либо обойти. В случае, когда кристаллическая решётка частицы когерентна кристаллической решётке плёнок на частицах матрицы, плоскость скольжения дислокации может пройти через частицу [10].

Если когерентность структур матрицы и частицы недостаточна, то вокруг последних возникает поле напряжений, что затрудняет скольжение дислокаций. Для преодоления дислокацией этого поля необходимо увеличитьдвигающее её напряжение. Поле напряжений по отношению к дислокации можно рассматривать так, как если бы диаметр частиц увеличился до эффективного диаметра.

Очень большое сопротивление сдвигу, имеющее место при наличии когерентных частиц с сильным полем напряжений или при некогерентных частицах, увеличивает тенденцию к огибанию частиц, мешающих передвижению дислокации матрицы. Согласно Оровану линия дислокации охватывает неперерезаемые частицы и выгибается между ними до тех пор, пока соседние участки дислокации не притянутся (рис. 1.2). Дислокация обходит препятствия, оставляя за собой дислокационные петли.

В случае, когда дисперсные частицы не вызывают появления в матрице полей искажений, может (особенно при высоких температурах) наблюдаться и другой механизм обхода дислокациями дисперсных выделений – локальное поперечное скольжение. На скользящей дислокации образуются винтовые компоненты, которые выгибаются и аннигилируют, образуя призматические петли. Наконец, следует

принять во внимание то обстоятельство, что фазовые границы некогерентных включений (аналогично границам зёрен) могут быть источниками, которые уже при небольшой деформации могут сами эмитировать дислокации. Процессы, о которых идёт речь, способствуют размножению дислокаций. Вновь возникающие дислокации, как правило, пересекают первоначальную плоскость скольжения и вызывают упрочнение, величина которого (по аналогии с процессом огибания) вычисляется по уравнению для $\Delta\sigma$.

На рис. 1.2 показаны области наиболее распространённых значений λ и d для частиц размером от нанометров до десятков микрон и различного содержания от 2 до 50% об.

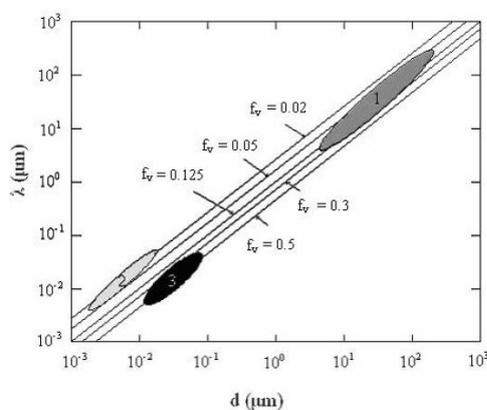


Рис. 1.2. Схематическое изображение отношения между межчастичным расстоянием (λ), размером частиц (d) и объёмной концентрацией (f_v) в матрице [15]

Наибольший эффект упрочнения достигается при очень мелких частицах (рис. 1.3). Кроме существенного вклада в напряжение текучести, частицы приводят к сильному деформационному упрочнению, которое существенно больше, чем в чистых металлах или твёрдых растворах [16].

Свойства упрочнённого наночастицами металла зависят от равномерности их распределения. Наибольшее упрочнение связано с обеспечением низкой агрегации наночастиц, т.е. с образованием небольших кластеров, разреженных по объёму матрицы.

Структура реальной поверхности отличается от идеальной. Изменение порядка расположения атомов по сравнению с идеальным называют перестройкой поверхности; её движущей силой является стремление хотя бы частично скомпенсировать ненасыщенность связей поверхностных атомов. Явление перестройки аналогично релаксации структуры вокруг точечных дефектов и в ядре дислокации.

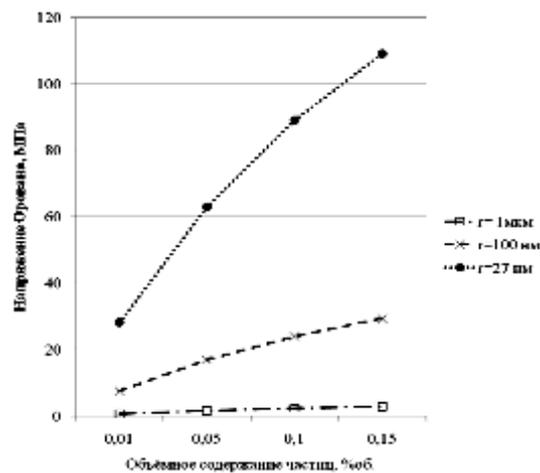


Рис. 1.3. Влияние размера частиц упрочнителя на напряжение Орована

Разрушение материала зависит от возможности образования пор и полостей вокруг частиц в матрице. Большие частицы (более 1,5 мкм) играют роль микроконцентраторов напряжений и могут привести к расслоению внутри частиц. Средние частицы (200-1500 нм) ведут к образованию пор и мостиков из-за низкой межфазной когезии. Малые частицы (<100 нм) хорошо соединяются с матрицей и не приводят к образованию пор (рис. 1.4) [15].

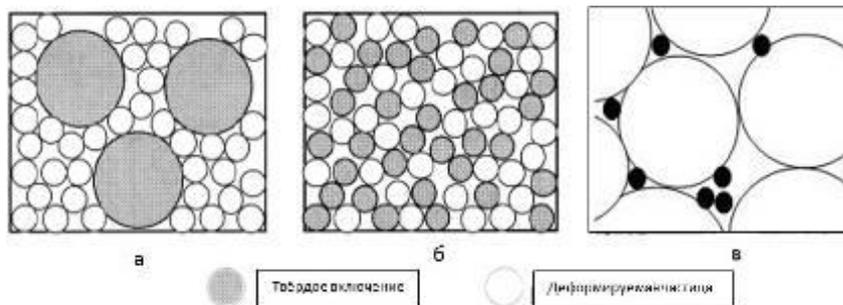


Рис. 1.4. Изображения упаковки в композитах в случае больших частиц упрочнителя (а), одинаковых с матрицей (б) и меньших, чем частицы матрицы (в) [15]

В случае малых добавок дисперсоида, меньшего, чем частицы матрицы, справедлива схема на рис. 1.4 в. Частицы располагаются по границам зёрен и в тройных стыках.

Центральная роль в упрочнении металлов наночастицами принадлежит т.н. межфазному слою по исследованиям школы академика Образцова. Построенная теория межфазного слоя [16-18] учитывает масштабные эффекты когезионного и адгезионного типа. Как отмечают авторы, модель межфазного слоя позволяет предсказывать свойства наполненных композитов и для случая малой концентрации и для случая большой концентрации, для произвольных отношений между фазами, для широкого диапазона размеров включений (неклассическое поведение). Все результаты могут быть получены в рамках общего подхода без дополнительных гипотез. Используя эту теорию, мы можем определять параметры межфазного слоя, его длины, и модули упругости. Причем, параметры межфазного слоя полностью определены классическими и неклассическими свойствами фаз.

Изначально на МФС влияют свойства шихтовых материалов, состояние (форма и состав) поверхности микро- и наночастиц. Согласно работам [19,20] о неравновесных границах зёрен, содержащих избыточный свободный объём, даже малые доли примесных элементов ($\sim 0,001\%$) могут катастрофически влиять на диффузионную подвижность атомов по границам зёрен, что в свою очередь затрагивает механические и другие важные свойства материала. Это связано с внесением в границу дополнительного свободного объёма, что может привести к существенным изменениям её термодинамических и диффузионных параметров. В особенности это относится к материалам, в которых размеры примесных атомов сильно превышают размеры атомов матрицы. Кроме того, наночастица, расположенная на границе зёрен матрицы, возможно приводит к внесению дефектов в поверхность зёрен при прессовании, внедряясь в металл. Неравновесность структуры границ зёрен дисперсноупрочнённых нанокompозитов обусловлена наличием в МФС избыточной плотности дислокаций. Такие дислокации вносят дополнительный свободный объём в границы, что приводит к изменению их диффузионных свойств.

Пик свойств на малых концентрациях нанодобавок, а затем его снижение связано с существованием адгезионной повреждённости при повышении концентрации добавок и развитием межфазных границ. Кроме того, существует некая «золотая середина» между концентрациями наночастиц их формой и размерами и формой т.н. зон упрочнения, которые они вокруг себя образуют. При описании этих эффектов вводится понятие «предельного коэффициента армирования», т.е. максимальной плотной упаковки дисперсоида в объёме среды. «Насыщение» в композите наступает, когда упрочнённые зоны начинают перекрываться друг с другом.

Описывая и объясняя вышеуказанными терминами структуру и свойства материала необходимо помнить о реалиях, с которыми сталкивается технолог, а именно сильно неравновесных условиях получения композитов, отражающихся на:

- распределении дисперсоида в матрице;
- равномерности состава матрицы и дисперсоида;
- идеальности структуры матрицы и дисперсоида;
- положении дисперсоида в матрице (на границе или внутри зёрен);
- взаимодействии дисперсоида и матрицы с образованием новых фаз.

Кроме того, необходимо учитывать серьёзное влияние наночастиц на структуру композита, обладающих высокой поверхностной энергией, которая даже после спекания остаётся на высоком уровне и продолжает влиять на поведение материала при различных воздействиях.

Помимо вышесказанного, в работе [19] отмечается, что распределённые в границах дефекты создают поля внутренних напряжений σ_i , которые могут препятствовать движению дислокаций в зёрнах и их попаданию в границы. То есть для совершения деформации, обусловленной внешним воздействием, необходимо, чтобы вызванное поле напряжений σ , при котором осуществляется перемещение дислокаций в зерне, было выше поля σ_i , а также выше уровня близкодействующих полей σ_0 , создаваемых дисперсными частицами, атомами примесей и т.д. Исходя из этого, условие развития внутризёренной деформации может быть выражено так:

$$\sigma \geq \sigma_i + \sigma_0. \quad (1.1)$$

Наночастица имеет неровную поверхность с выпуклыми и вогнутыми участками, сколами, а также неравномерный состав. Это может привести к внесению пустот в МФС, что также приведёт к состоянию неравновесия границ зёрен. Т.е. с одной стороны на ранних стадиях спекания наночастицы способствуют усадке за счёт внесения дополнительных дефектов и напряжений, а с другой – препятствуют укрупнению зёрен матрицы на поздних стадиях консолидации. Нанодисперсные порошки представляют собой неравновесную систему с избытком свободной энергии. Давление, обусловленное наличием искривлённой поверхности с двумя главными радиусами кривизны может превышать 300 МПа для частиц размером 20 нм по сравнению с 3 МПа для частиц размером 1 мкм [21].

Как отмечают академик В.В. Скороход и профессор Готтштайн Г. [16, 21], по сравнению с межзёренными границами, структура фазовых границ намного сложнее, поскольку соседние кристаллиты могут иметь не только разную ориентацию, но и разное строение. Реальные межфазные границы, особенно с участием искусственных материалов, композитов, как правило, находятся в неравновесном состоянии и могут образовывать очень сложные поверхностные структуры.

Различное воздействие на характеристики спечённых композитов оказывают наночастицы в зависимости от своего расположения (на границах зёрен или внутри зёрен) [23-29]. В табл. 1.1 приведены результаты такого влияния, не уточняя концентрацию. На рис. 1.5 схематично представлена связь (наследственность) свойств МФС с композитом и технологическими параметрами его приготовления. Частицы оксидов алюминия, циркония, магния и кремния устойчивы в алюминиевой матрице и, как отмечалось выше, являются препятствиями для перемещения дислокаций. Композиты на основе «алюминий – керамические частицы» имеют более низкую плотность, чем бронзы, обладают оптимальным соотношением прочности и пластичности и достаточной коррозионной стойкостью в сочетании с высокими эксплуатационными механическими характеристиками.

Влияние расположения наночастиц на свойства композитов

Наночастицы внутри зерна	Наночастицы на границе зерна
Измельчают субзёрна внутри зерна	Измельчают зерно, не давая расти границам, увеличивая прочность
Тормозят диффузионную ползучесть через объём зерна	Тормозят ползучесть по границам зёрен, вдавливаясь в матрицу и поворачиваясь при движении
Препятствуют распространению трещин	Препятствуют зарождению и способствуют аннигиляции вакансий, повышая сопротивление ползучести по границам зёрен
Повышают трещиностойкость за счёт сцепки расходящейся трещины, проходящей через наночастицу	

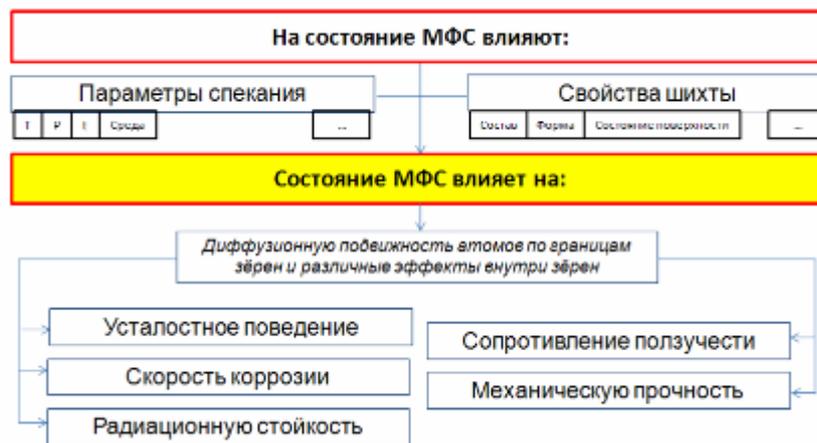


Рис. 1.5. Связь состояния межфазного слоя со свойствами композита

Для моделирования нанокомпозитов будем привлекать модели механики композиционных материалов, и в частности, модель сферического включения. Таким образом, приближенно будем предполагать, что наночастицы и их агломераты имеют сферическую форму.

1.2.1 Градиентная модель межфазного слоя

Так как нановключения обладают очень малым размером и их объемное содержание мало, для вычислений целесообразно применить модель изолированного сферического включения в постановке градиентной теории упругости, учитывающей влияние размера включений на свойства композиционного материала (классическая модель учитывает только влияние объемного содержания).

Для расчета будем применять самосогласованный метод четырех сферических тел, обобщающий известный метод трех сферических тел Кристенсена [30]. Этот метод был обобщен в работах [31, 32] на градиентные модели теории упругости и на более сложные, чем классические, модели взаимодействия включения и матрицы, предполагающие наличие дополнительного межфазного слоя вокруг включений (рис. 1.6). В данном исследовании эта модель будет привлекаться на примере моделирования данных по зависимости модуля Юнга композита с частицами оксида циркония, поскольку для этого композита имеется наибольшее число экспериментальных данных по зависимости эффективного модуля от объемного содержания включений. В данном разделе кратко приведем постановку градиентной модели для задачи изолированного сферического включения. Решение этой задачи было представлено в работах [31,32].

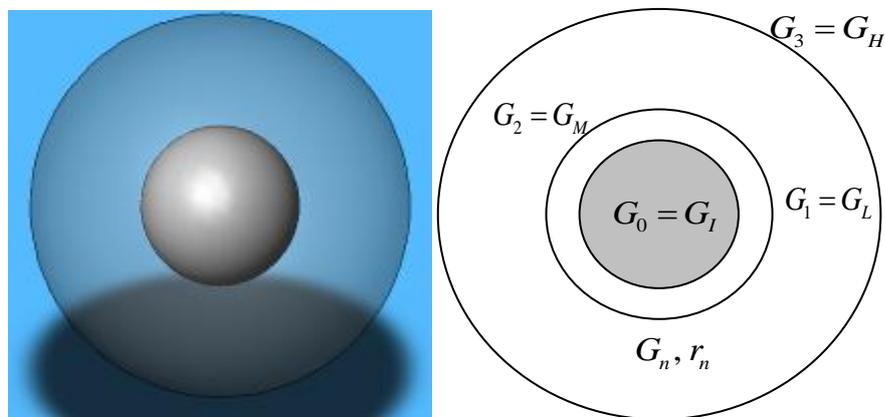


Рис. 1.6. Модель четырех сферических тел

Для классической квадратичной формы от деформаций ε_{ij} , моментные слагаемые более высокого порядка от перемещений:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \int (C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + C_{ijklmn} R_{i,jk} R_{l,mn}) dV = \\ &= \frac{1}{2} \int \left[2\mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \lambda \theta^2 + \frac{(L_{ij} R_j)(L_{ij} R_j)}{C} \right] dV, \end{aligned} \quad (1.2)$$

содержат в качестве исходных характеристик фаз композитного материала помимо классических модулей μ , λ , еще масштабный параметр C , определяющий ширину межфазной зоны.

Эффективный модуль Юнга находится через объемный модуль и модуль сдвига по формуле:

$$E_H = \frac{9K_H \mu_H}{3K_H + \mu_H}. \quad (1.3)$$

Контактные условия на границе между включениями и матрицей в градиентной теории упругости имеют следующий вид:

$$[\mathbf{R}] = \left[\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right] = 0, \quad [\mathbf{M}_{(n)}] = \left[\mathbf{p}(\mathbf{U}) - \frac{\partial \mathbf{M}_{(s)}}{\partial s} - \frac{\partial \mathbf{M}_{(\tau)}}{\partial \tau} \right] = 0, \quad P \in \partial G_I. \quad (1.4)$$

Здесь $\mathbf{M}_{(n)} = \{M_{ij} n_j\}$, $\mathbf{M}_{(s)} = \{M_{ij} s_j\}$, $\mathbf{M}_{(\tau)} = \{M_{ij} \tau_j\}$ – проекции матрицы когезионных моментов $\{M_{ij}(\mathbf{u})\}$ на три ортогональных направления, одно из которых – нормаль \mathbf{n} в заданной граничной точке, а два остальных – любые два ортогональных касательных направления \mathbf{s} , $\mathbf{\tau}$ в этой же точке.

Матрица когезионных моментов определяется через когезионное поле $\mathbf{u} = \{u_i\}$ по формуле $M_{ij} = -\mu u_i n_j - \frac{\mu + \lambda}{2} (u_j n_i + u_m n_m \delta_{ij})$. Поверхностные силы $\mathbf{p}(\mathbf{U})$ определяются классическими соотношениями через соответствующие вектору перемещений \mathbf{U} деформации ε_{ij} , $p_i(\mathbf{U}) = 2\mu \varepsilon_{ij} n_j + \lambda \varepsilon_{mmm} n_i$. Когезионное поле \mathbf{u} и классическое поле \mathbf{U} определяются через введенные вспомогательные потенциалы по формуле Папковича-Нейбера.

Контактные условия на границе с классической областью G_H в рассматриваемой модели трех тел имеют несколько иной вид по отношению. Мы полагаем, что когезионное поле равно нулю в области G_H , преобразуются к следующему виду [32,33]:

$$[U] = [p(U)] = 0, \quad R = U, \quad u(P) = 0, \quad P \in \partial G_H. \quad (1.5)$$

В результате решения представленной задачи мы получаем все необходимые эффективные характеристики μ_H и $E_H = 9K_H \mu_H / (3K_H + \mu_H)$ для дисперсного композита, трактуемого как изотропная среда с учетом масштабных градиентных эффектов. Исходными данными для вычислений являются модули упругости включения и матрицы, масштабные параметры включения и матрицы (ширина межфазного слоя $l_I = \sqrt{\mu_I/C_I}$, $l_M = \sqrt{\mu_M/C_M}$), а также объемная концентрация включений c_0 .

1.2.2 Классическая модель с учетом межфазного слоя в области включений

В расчетах также будем использовать модифицированную классическую модель сферических включений, учитывающую наличие дополнительного межфазного слоя вокруг наночастиц. Свойства этого слоя будем определять на основе известного аналитического решения в рамках градиентной модели теории упругости. Такая постановка модели является упрощенным (приближенным) вариантом, описанной выше модели, в рамках градиентной теории упругости. Здесь также будет учитываться влияние размерного фактора на свойства композита, однако вычисления можно провести значительно быстрее, что представляется достаточным, для проведения требующейся оценки и прогноза свойств нанокомпозитов.

Для определения эффективных свойств композита будем использовать самосогласованный метод трёх фаз [34]. В соответствии с этим методом будем считать, что вокруг многослойного включения и слоя матрицы находится внешний

бесконечно протяженный слой, обладающий эффективными свойствами (рис. 1.7) рассматриваемого композита.

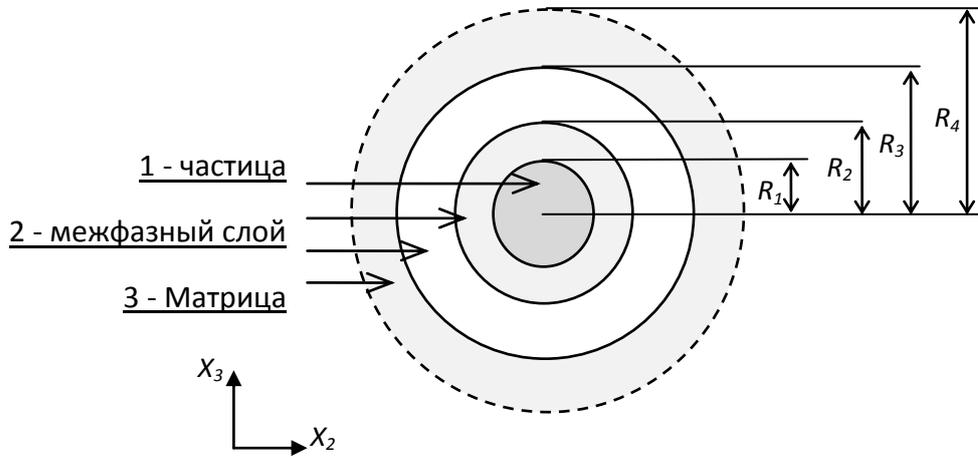


Рис. 1.7. К методу трех фаз для включения с межфазным слоем

Будем считать, что матрица и включения изотропны и для них известны значения модуля Юнга и модуля сдвига. Исходными параметрами задачи являются также ширина межфазного слоя (величина $(R_2 - R_1)$, определяемая, как будет показано далее, через градиентный параметр C), объемное содержание включений в матрице $f = \frac{R_1}{R_3}$ и радиус включения R_1 . Требуется определить эффективный модуль Юнга композита и эффективный модуль сдвига. Для этого предварительно определим механические характеристики межфазного слоя из известных аналитических решений, полученных в рамках градиентной когезионно-адгезионной модели межфазного слоя [33].

$$E_f = \frac{E_3 a_1 \operatorname{cth}(a_1 R_1) + E_1 a_3 \operatorname{cth}(a_3 (R_3 - R_1))}{a_1 \operatorname{cth}(a_1 R_1) + a_3 \operatorname{cth}(a_3 (R_3 - R_1))}. \quad (1.6)$$

$$a_1 = \sqrt{\frac{C}{E_1}}, \quad a_3 = \sqrt{\frac{C}{E_3}}, \quad (1.7)$$

Модуль сдвига межфазного слоя:

$$G_f = \frac{G_3 b_1 \operatorname{cth}(b_1 R_1) + G_1 b_3 \operatorname{cth}(b_3 (R_3 - R_1))}{b_1 \operatorname{cth}(b_1 R_1) + b_3 \operatorname{cth}(b_3 (R_3 - R_1))} \quad (1.8)$$

Коэффициент Пуассона и объёмный модуль межфазного слоя определяются по классическим формулам:

$$v_f = \frac{E_f - 2G_f}{2G_f}, \quad k_f = \frac{E_f G_f}{9G_f - 3E_f}; \quad (1.9)$$

Толщину межфазного слоя будем приближенно определять, как половину среднего диаметра зерен в матрице материала (то есть будем предполагать, что концентрация напряжений вокруг включений происходит в области, диаметр которой равен половине диаметра зерен).

Эффективный модуль объёмной деформации композиционного материала находится по формуле [30]:

$$\begin{aligned} k_{eff} &= k_3 + \frac{C_1}{C_2}, \\ C_1 &= (3k_3 + 4\mu_3)R_2^3((k_1 - k_2)R_1^3(3k_3 + 4\mu_2) + (k_2 - k_3)R_2^3(3k_1 + 4\mu_2)), \\ C_2 &= 3(k_2 - k_1)R_1^3(R_2^3(3k_3 + 4\mu_2) + 4R_3^3(\mu_3 - \mu_2)) + \\ &\quad + (3k_1 + 4\mu_2)R_2^3(3R_2^3(k_3 - k_2) + R_3^3(3k_2 + 4\mu_3)). \end{aligned} \quad (1.10)$$

где k_{eff} - эффективный объёмный модуль композита;

$k_1, k_2, k_3, \mu_1, \mu_2, \mu_3$ - объёмные модули и модули сдвига исходных компонентов;

R_1, R_2, R_3 - радиусы включения, промежуточного слоя и матрицы, соответственно.

Эффективный модуль сдвига μ_{eff} находится из соответствующего решения задачи о чистом сдвиге рассматриваемого представительного фрагмента [30].

По известным значениям эффективных модуля объёмных деформаций и модуля сдвига, определяется эффективный модуль Юнга композита по формуле:

$$E_{eff} = \frac{9k_{eff} \mu_{eff}}{3k_{eff} + \mu_{eff}} \quad (1.11)$$

1.2.3 Конечно-элементное моделирование

Для определения напряженно-деформированного состояния и модуля Юнга представительного фрагмента композиционного материала методом конечно-элементного моделирования задаётся одноосное растяжение фрагмента. Граничные условия выбираются таким образом, чтобы во фрагменте не возникало концентрации напряжений, вызванной закреплением. В результате численного решения система определяет полную энергию деформаций фрагмента, по которой затем определяется модуль Юнга материала по следующему алгоритму. Запишем выражение потенциальной энергии деформаций:

$$U = \frac{1}{2} \int \sigma \varepsilon dV \quad (1.12)$$

Через закон Гука выражаем деформацию через напряжение и модуль Юнга:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (1.13)$$

Подставляем в выражение для потенциальной энергии и интегрируем по объему, получаем:

$$U = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E} V \quad (1.14)$$

1.3 Методы получения наночастиц

К настоящему времени разработано большое количество методов и способов получения нанопорошков. Формирование высокодисперсных структур может происходить в ходе таких процессов, как фазовые превращения, химическое взаимодействие, аморфизация, высокие механические нагрузки, биологический синтез. Как правило, формирование нанопорошков возможно при наличии существенных отклонений от равновесных условий существования вещества, что требует создания специальных условий и сложного и прецизионного оборудования.

Совершенствование ранее известных и разработка новых методов получения нанопорошков определило основные требования, которым они должны соответствовать:

- обеспечивать получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами;
- обеспечивать временную стабильность нанопорошков, т.е. в первую очередь защиту поверхности частиц от самопроизвольного окисления и спекания в процессе изготовления;
- иметь высокую производительность и экономичность;
- обеспечивать получение нанопорошков с определённым размером частиц или зёрен с узким распределением.

В настоящее время не существует метода, отвечающего в полной мере всей совокупности этих требований.

Можно выделить ряд общих подходов, которые являются характерными для всех методов получения нанопорошков и отличают их от методов получения обычных порошков:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц,
- малая скорость роста частиц,
- наибольший размер получаемых частиц не более 100 нм,
- узкий диапазон распределения частиц по размерам,
- стабильность получения частиц заданного размерного диапазона,
- воспроизводимость химического и фазового состава частиц,
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Все группы методов получения нанопорошков можно условно разделить на две группы (рис. 1.8). К первой группе можно отнести технологии, основанные на химических процессах, а ко второй – на физических процессах. В соответствии с этим более подробно рассмотрим основные из используемых в настоящее время методов получения нанопорошков [35,36].

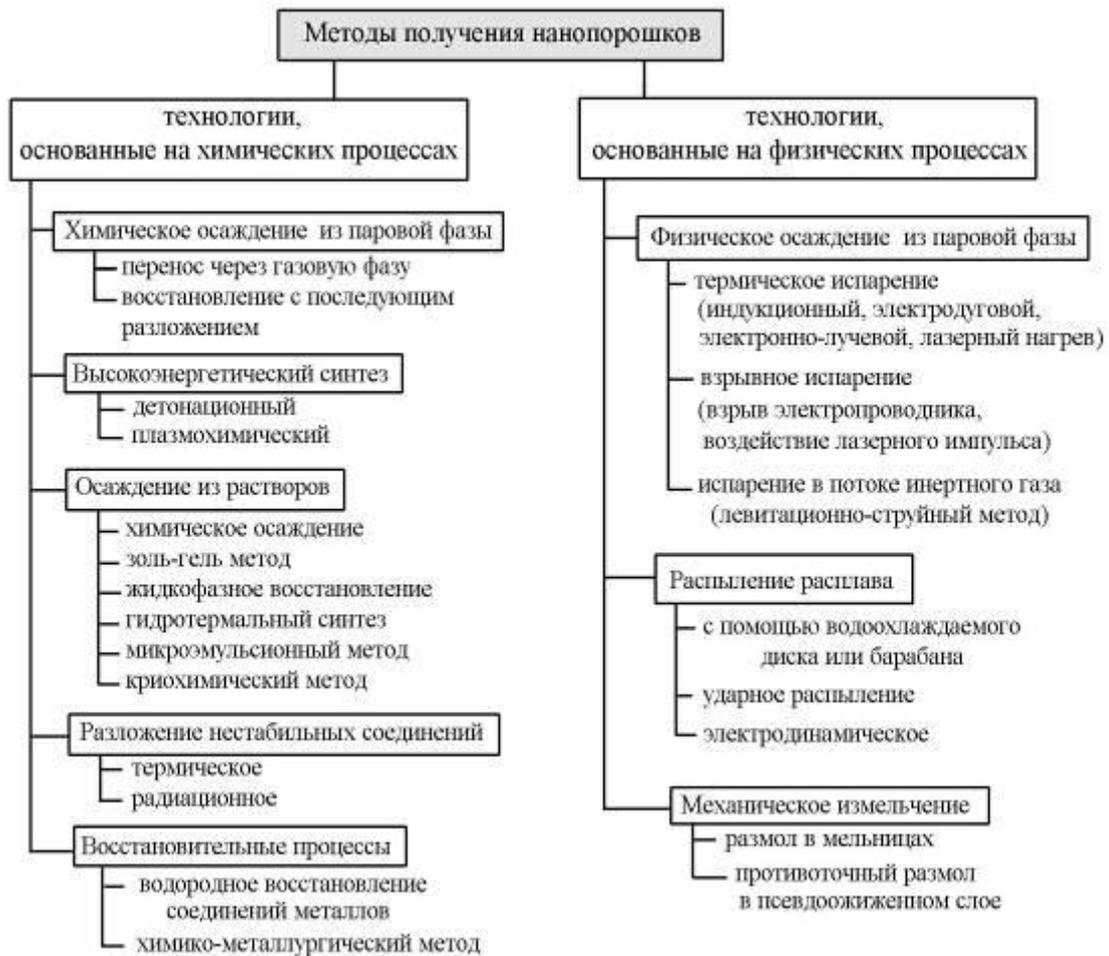


Рис. 1.8. Основные из используемых в настоящее время методов получения нанопорошков

Плазмохимический метод синтеза наночастиц

Практически для любых материалов взаимодействие термической плазмы с обрабатываемым веществом обеспечивает плавление, термическое разложение, восстановление и синтез, приводящие путем регулируемой конденсации к получению дисперсного продукта с размером частиц на уровне нанометров (вплоть до размеров критического зародыша или кластера). Плазмохимический процесс синтеза наночастиц (рис. 1.9) состоит в подаче сырья в плазму, его испарении и последующей быстрой закалки с получением целевого продукта. Применяются различные генераторы плазмы: сверхвысокочастотные (СВЧП), высокочастотные емкостные (ВЧЕП), высокочастотные индукционные (ВЧИП), электродуговые (ЭДП), некоторые из них реализуют в ИМЕТ им. А.А. Байкова и ГНЦ ФГУП «Центр

Келдыша». В результате физико-химических превращений происходит образование целевого продукта [36-38].

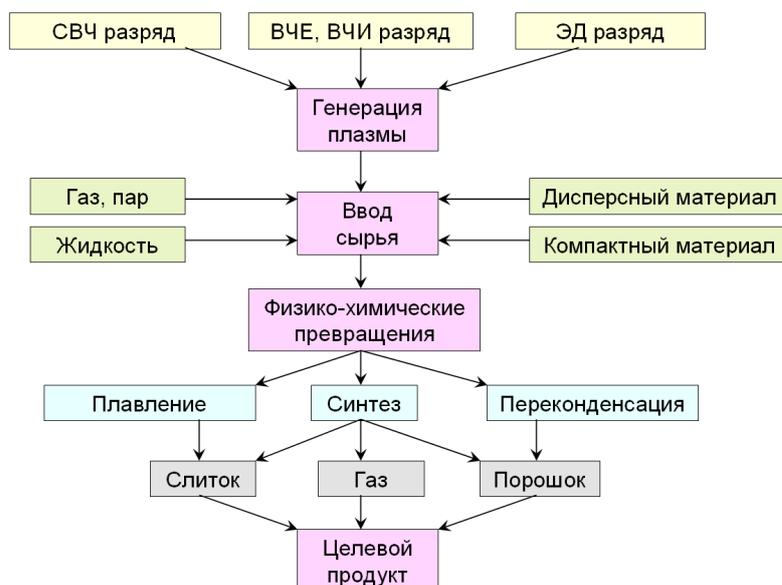


Рис. 1.9 - Различные виды плазмохимических процессов [36]

Одним из наиболее эффективных средств получения нанопорошков элементов и их неорганических соединений является синтез в потоке термической плазмы, генерируемой в электрическом разряде (рис. 1.10) при вводе жидкого или твёрдого сырья, восстановителей и плазмообразующего газа с получением чистых металлов, карбидов, нитридов и комплексных соединений.

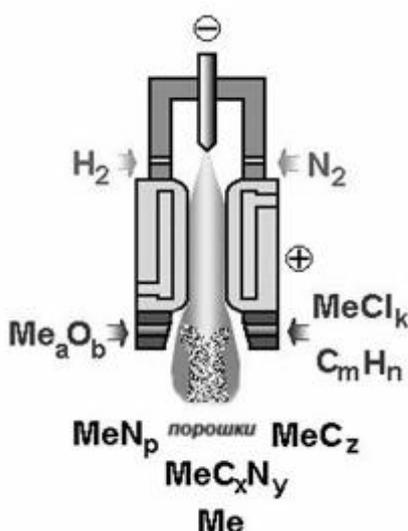


Рис. 1.10. Принципиальная схема струйно-плазменной технологии получения нанопорошков элементов и соединений [36]

Способы получения тугоплавких соединений в плазме отличаются большим разнообразием технических средств и технологических приёмов. Анализ известных способов показывает, что в их основе лежат следующие, более простые процессы: генерация плазмы, смешение сырья с плазмой, нагрев реагентов, фазовый переход (перекристаллизация, плавление, испарение), химическая реакция, образование и рост частиц, охлаждение.

Основные достоинства первого метода таковы:

- химические реакции образования целевого продукта протекают в газовой фазе при очень высоких температурах, что обуславливает их высокую скорость, а, следовательно, и высокую производительность реакторов;
- продукты получают в результате конденсации тугоплавких соединений из газовой фазы и представляют собой ультрадисперсные порошки;
- исходное сырьё может быть подвергнуто глубокой очистке, в ходе реакции оно не соприкасается со стенками реактора, что снижает содержание посторонних примесей в продукте;
- метод позволяет путём смешения исходных паров получать на выходе сложные вещества, а также твёрдые растворы и композиты, осуществлять легирование целевых продуктов микропримесями других веществ.

Для отработки и развития процессов плазменного синтеза и выпуска опытных партий разработана оригинальная многофункциональная плазменная установка, основные конструктивные элементы которой предусматривают возможность необходимого масштабирования в условиях промышленного производства наносистем с соблюдением требований экологии в сочетании с энерго- и ресурсосбережением.

С помощью струйно-плазменных процессов возможно при физическом и химическом воздействии термической плазмы на распределенное в ней вещество получать порошки металлов и соединения сферической формы, композитные плакированные порошки, и, что особенно важно, с помощью плазмохимического восстановления и синтеза нанодисперсные порошки.

В качестве основных технологических факторов, определяющих дисперсность порошка, следует отметить энтальпию, состав и скорость истечения плазменной струи, «нагрузку» реактора по перерабатываемому сырью и температуру поверхности осаждения. Увеличение среднemasсовой энтальпии плазменной струи повышает дисперсность получаемых порошков, однако основным технологическим фактором, определяющим пересыщение в системе, является концентрация исходного сырья. Для ряда объектов отмечено подчинение зависимости удельной поверхности, а, следовательно, и среднего радиуса частиц нанопорошков металлов, от расхода исходных оксидов .

1.4 Современные тенденции создания композитов на основе алюминия, упрочнённого наночастицами в малых концентрациях

Необходимо отметить, что работы по увеличению прочностных характеристик металлов вводом микродобавок субмикронных частиц и наночастиц начались ещё в 1954 году в Англии [39]. Там исследовалось влияние наночастиц оксида циркония в концентрации 0,1 %об. на длительную прочность молибдена при высокой температуре. Отмечен прирост этой характеристики в 3 раза с 56 МПа (без добавок) до 168 МПа (с 0,1% об. ZrO_2).

В работе [40] применялись матрица – Al (26 мкм) и наночастицы – Al_2O_3 (50 нм). Смеси для формования и спекания содержащие от 1 до 7 %об. Al_2O_3 были приготовлены мокрым смешиванием в чистом этаноле. Смешанные порошки сушили при 150 °С и компактировали холодным изотропным прессованием. Для сравнения механических свойств аналогично готовили образцы с 10 %об. SiC (13 мкм) с Al. Все заготовки спекали в вакууме при 620 °С в течение 2 часов. Спечённые образцы подвергали экструзии при 420 °С для формирования цилиндров с диаметром 15 мм. Все цилиндры выдерживали 2 часа при 350 °С.

При смешении из-за разницы в размерах между частицами алюминия и наночастицами, последние располагаются в порах между первыми.

При этом некоторые частицы агрегировали сформировали кластеры в матрице. Размер кластера ~100-400 нм и их количество повышались с увеличением концентрации добавки

Изменение размера зёрен показано в табл. 1.2.

При увеличении содержания оксида от 0 до 4% размер зерна алюминия снижается. Однако при 4% размер зерна останавливается на уровне 1,2 мкм. Причиной тому служит достижение насыщения концентрации наночастиц на границах зёрен и эффект от прессования уменьшается.

В табл. 1.2 дано сравнение твёрдости (HRF) для композитов с различной концентрацией наночастиц в зависимости от размера зерна матрицы.

Таблица 1.2.

Размер зёрен и твёрдость композитов

Характеристики	Чистый Al	1 об.% Al ₂ O ₃	2 об.% Al ₂ O ₃	3 об.% Al ₂ O ₃	4 об.% Al ₂ O ₃	5 об.% Al ₂ O ₃	6 об.% Al ₂ O ₃	7 об.% Al ₂ O ₃	10 об.% Al ₂ O ₃
Размер зерна, мкм	4,6	3,0	2,3	1,9	1,2	1,1	1,2	1,3	-
Твёрдость (HRF)	31,8	45,6	50,1	57,7	66,6	64,7	63,2	68,4	48,6

При содержании Al₂O₃ 1% в Al твёрдость практически равна твёрдости материала с 10% об. SiC. При концентрации 1-4 % об. происходит заметное уменьшение размера зерна Al. Если твёрдость при содержании до 4% увеличивается более чем в 2 раза, то в дальнейшем или несколько снижается, или увеличивается. Происходит заметный прирост предела текучести и предела прочности на разрыв при повышении концентрации добавки от 0 до 4% об. Затем свойства выходят на плато. Отмечено, что относительное удлинение при этом снижается.

В работе [41] композиты с содержанием 1 % об. Si_3N_4 (15 нм) были приготовлены методом порошковой металлургии: вначале смешали порошки Al и Si_3N_4 , затем прессовали в вакууме при 600 °С, затем подвергли горячей экструзии с отношением расхода 20:1 (420 °С). Механические свойства при растяжении показаны в табл. 1.3.

Для сравнения даны свойства композита с 15 % об. SiC (3,5 мкм)/Al. Прочность на растяжение наноматериала составила 180 МПа, а предел текучести – 143 МПа, что существенно выше чем у чистого алюминия. Прочность на растяжение немного выше, чем у SiC/Al , а предел текучести в 1,5 раза больше. Кроме того, наноматериал более пластичен, чем SiC/Al . Объясняется это тем, что предел текучести упрочнённых частицами композитов связан с взаимодействием частица-дислокация, подчиняющимся механизму огибания Орована.

Таблица 1.3.

Механические свойства на растяжение композитов

Материалы	Предел прочности на растяжение, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
1 об.% Si_3N_4 (15 нм)/Al	180,0	143,7	17,4
15 об.% SiC_p (3,5 мкм)/Al	176,1	94,3	14,5
Al	102,6	67,8	-

В работе [42] Порошки были смешаны в шаровой мельнице в изопропиловом спирте в течение 20 мин. $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,67$, используя шары WC/Co. Затем смесь высушили в вакууме и просеяли через сита 60 меш (около 210 мкм), спрессовали образцы (200 МПа) 60x60x60 мм³, измельчили и снова просеяли через сита 60-меш, добавили Mg (1 масс. %) в качестве смачивающего вещества. Композит приготовили методом центробежного литья. Существует несколько факторов, влияющих на прочность нанокомпозита. Основными механизмами упрочнения

являются: упрочнение Орована, упрочнение с уменьшением размера зерна и дислокационное упрочнение.

Взаимодействие дислокаций с несферическими наночастицами повышает прочность композита по Оровану. Когда композит подвергается давлению, то происходит пластическая деформация. Наночастицы Al_2O_3 действуют как препятствия, которые мешают движению дислокаций около частиц в матрице. Дислокации формируют петли и огибают частицы. В работе [43] смеси порошков измельчали в шаровой мельнице в течение 10 часов стальными шарами с $d=70$ мм при постоянном отношении по массе шары/порошки = 10. Затем образцы компактировали и спекали при 585-600 °С в течение 1 часа в инертном газе. Для достижения требуемой плотности образцы, содержащие большее количество SiC компактировали при большем давлении.

В работе [44] наночастицы в количестве от 0 до 5 об.% с Al порошком и 0,5-1,5 об.% воска механически смешивали и помещали в контейнеры. Затем прессовали при давлении ~500 МПа. Затем спекали при 600 °С в течение 100 мин. в аргоне. После чего, подвергали горячей экструзии при 500 °С.

В работе исследовали механические и коррозионные свойства порошка алюминия (10-100 мкм), упрочнённого наночастицам оксида алюминия (60-200 нм) или карбида кремния (60-200 нм). Образцы прессовали при 500 МПа, затем спекали в твёрдой фазе и подвергали горячей экструзии. Содержание наночастиц варьировали 1, 3, 5 % об. Наименьшую пористость (1 %) имел композит с наночастицами оксида алюминия (200 нм) в количестве 1 %об. Пористость остальных композитов находилась в интервале 1,2-2,8 %. Чистый алюминий имел пористость 0,9%. Наибольшую микротвёрдость по Виккерсу – 60 единиц, имел материал с 5%об. SiC (200 нм). Максимальная микротвёрдость алюминия с оксидом алюминия (200 нм) в концентрации 3% об. была равна 50.

В работе [45] смесь алюминия и титана с углеродом была расплавлена и после выдерживания при 1373-1473 К в течение 1 часа температуру повысили до 1573-1623 К и выдержали ещё 10 мин. Затем отливали слитки с диаметром 12 мм. Быстро затвердевшие образцы были прокатаны в ленты (толщина 70 мкм, ширина 5 мм).

Образцы содержали TiC, Al₃Ti, Al₄C₃, α-Al. Упрочнение Al-TiC материала происходит по ряду механизмов: Орована, уменьшения размера частиц, субструктурного упрочнения, образования твёрдого раствора.

В работе [46] методом центрифужного литья были получены образцы алюминиевого сплава А356.1, упрочнённого наночастицами MgO. Образцы готовили в печи сопротивления, оборудованной системой центрифугирования. После расплавления алюминия в расплав добавили 3 г криолита и продолжили перемешивание со скоростью 420 об./мин в течение 14 мин. Нанопорошок MgO в количестве 1,5; 2,5; 5 % об. помещался в расплав в алюминиевой фольге. Литьё производили при температурах 800, 850, 950 °С.

Наблюдается «скачок» твёрдости по Бринеллю (68) при концентрации в 1,5 %об. MgO, после чего параметр выходит на плато.

«Скачок» прочности композита при сжатии отмечен при концентрации 1,5 % об. MgO, отлитого при 850 °С, и равен 890 МПа.

В работе [47] получены композиты на основе алюминиевого сплава LM 13, упрочнённого наночастицами ZrO₂ (50-80 нм) в концентрации от 3 до 15 % масс. Исходные порошки получали методом диспергирования расплава. В табл. 1.4 приведены механические свойства композитов в зависимости от содержания нанодобавки.

Модуль Юнга увеличился в среднем на 18%. Отмечено, что при содержании 3 % масс. наночастиц трещиностойкость материалы снизилась по сравнению со сплавом с 12,5 до 11,3 МПа/м^{1/2}, однако, при содержании 6 % масс. этот показатель увеличился до 13,5 МПа/м^{1/2} и достиг максимума при 12 % масс. и был равен 15,3 МПа/м^{1/2}.

В работе [48] методом порошковой металлургии и экструзии получены образцы сплава АА7075, упрочнённого наночастицами карбида кремния в концентрации 1 % об. и 5 % об SiC. Диаметр наночастиц составлял 50 нм.

В табл. 1.5 показаны механические свойства композитов и матрицы. Отмечено, что в случае малых концентраций (1% об.SiC) наблюдаются максимальные значения предела прочности на растяжения и предела текучести.

Таблица 1.4.

Свойства композитов, упрочнённых наночастицами оксида циркония

ZrO ₂ (% масс.)	Свойства				
	Твёрдость HV	0,2% Предел текучести, МПа	Предел прочности на растяжение, МПа	Пластичность, %	Трещино- стойкость, МПа/м ^{1/2}
3	101	124	230	7,4	11,3
6	108	132	248	5,8	13,5
9	119	158	257	5,0	14,8
12	128	183	262	4,2	15,3
15	124	171	258	3,5	13,7
Сплав LM13	90	120	170	11	12,5

Таблица 1.5.

Механические свойства нанокомпозитов

Материалы	Предел прочности на растяжение, МПа	Предел текучести, МПа
7075 Al	574	533
1 % об. SiC/7075Al	634	599
5 % об. SiC/7075Al	547	527

В работах [49] разработаны алюмокомпозиты, упрочнённые наночастицами ZrO₂ и SiC в малых концентрациях. При изучении микроструктуры полученных материалов установлено, что наночастицы или небольшие агломераты из 2 – 5 частиц распределяются не по границам зерен, как предполагалось ранее, а находятся

внутри них. Это связано с тем, что размер критического зародыша больше размера наночастиц (агломератов), и они не являются центрами кристаллизации, а захватываются зародышем в процессе кристаллизации. В ходе испытаний образцов на растяжение и изгиб была установлена сложная зависимость механических свойств металломатричных КМ от содержания наночастиц ZrO_2 (табл. 1.6)

Таблица 1.6.

Механические свойства композиционного материала на основе Al,
армированного ZrO_2

Массовая доля ZrO_2 , %	Объёмная доля ZrO_2 , %	$\sigma_{\text{растяж}}$, МПа	$\sigma_{\text{изгиб}}$, МПа	$E_{\text{изгиб}}$, ГПа	Удлинение, %
1	0,84	131,59	284,26	63,3	11,49
3	2,52	139,22	233,05	47,66	6,95
5	4,2	127,33	264,43	56,91	6,86

В работе [50] созданы жидкофазным методом алюмокомпозиты с 5% вес. Ti, модифицированные наночастицами SiC размером 50 нм с концентрацией 0,25 вес.%. Лучший образец показал коэффициент трения в 4 раза ниже, чем у алюминия. Кроме того, в качестве добавок использовались наноалмазы, оксид алюминия, карбонитрид титана, вольфрам, карбид вольфрама. Влияние наночастиц проявлялось в уменьшении и стабилизации размеров зерна алюминия и эвтектических структур.

В работе [51] рассматриваются алюминиевые сплавы, упрочнённые частицами карбида кремния микронного размера, с акцентом на формирование наноструктурных элементов при изнашивании материала. Авторы отмечают, что образование на поверхности износа диссипативных фрактальных структур, как промежуточного устойчивого состояния, приводит к увеличению износостойкости композитов.

Дисперсноупрочнённые материалы на основе алюминия, упрочненного микро- или наночастицами керамики, найдут широкое применение в ракетно-

космической и авиационной технике, т.к. сочетают низкую массу и высокую прочность [52-55]. Часто дополнительно алюминий легируют другими металлами, например, медью или хромом, для упрочнения и повышения жаропрочности [56,57].

Методом литья и перемешивания создавали алюмокомпозит, упрочнённый частицами карбида кремния в концентрации 5, 7 и 10 % масс., диаметром 50-100 мкм. Ввод частиц керамики осуществляли в расплавленный алюминий. Микротвёрдость по Виккерсу материалов составила 140-240 МПа [58,59].

Методом порошковой металлургии создали материал на основе алюминия упрочнённого наночастицами оксида алюминия с диаметром 60 нм в концентрации 2 %об. Смешивание алюминия и наночастиц осуществляли в шаровой мельнице. Конечные образцы получали методом горячей экструзии. Плотность неспеченных прессовок составила 2,27 - 2,33 г/см³, пористость 14-16%. Эти же показатели для спечённых образцов составили – 2,32 – 2,40 г/см³, 12-15 % и микротвёрдость по Виккерсу 56-74, а после горячей экструзии – 2,66 – 2,71 г/см³, 0,5 – 2,1% и микротвёрдость по Виккерсу 128-140. Модуль Юнга и предел текучести образцов алюминия после экструзии составили, соответственно, 513-594 МПа и 326-418 МПа [61,61].

Методом горячего прессования созданы алюмокомпозиты, содержащие 30 %об. частиц оксида алюминия диаметром 30 нм. Диаметр порошка алюминия составил 150 мкм. Микротвёрдость композитов по Виккерсу составила 190 НВ [62,63].

Методом горячего прессования получены алюмокомпозиты, упрочнённые наночастицами AlN с концентрацией 10, 23 и 39 % об. Максимальная твёрдость материала по Виккерсу составила 3,48 ГПа (39 % об. наночастиц), а модуль Юнга 142 ГПа (10 %об. наночастиц) [64].

Исследователи создали жидкофазным способом композит с алюминиевой матрицей, упрочнённый 10 % масс. наночастицами алюминида молибдена. Микротвёрдость композитов составила 0,96-1,78 ГПа, а плотность 2,11-2,19 г/см³[65].

Методом жидкотвёрдого перемешивания и литья были созданы алюмокомпозиты из сплава Al2024 и наночастиц оксида алюминия с концентрацией 0,6 %масс. Микротвёрдость по Виккерсу составила 130 [66].

Дисперсноупрочнённый алюминий был произведён методом холодного компактирования измельченных порошков с добавками углерода и последующей горячей экструзией. Готовый материал содержал различное количество дисперсных фаз 1,86-10,15 %об. Предел текучести материала с частицами Al₄C₃ (5,24% об.) и MgO (4,91% об.) составил 382 МПа, а с частицами Al₂O₃ (1,75 %об.) и Al₄C₃ (0,11 %об.) – 82 МПа [67].

Жидкостным методом был создан алюмокомпозит из сплава 7072Al с добавками 10, 20 и 30 %об. оксида алюминия диаметром 10 мкм, вводимыми в расплав. Предел текучести материала с 20 %об. оксида алюминия составил 300 МПа. Твёрдость материалов повышалась с увеличением концентрации дисперсоида с 160 до 190 VHN, а модуль Юнга от 80 до 120 ГПа [68].

Был произведён алюминий, упрочнённый 1% об. наночастиц карбида кремния, при этом микротвёрдость по Виккерсу выросла с 40 до 100, а в случае содержание 20 %об. наночастиц – до 200 [69].

Был разработан материал на основе алюминиевого сплава A356.1 с 1,5, 2,5 и 5 %об. наночастиц оксида магния методом литья с перемешиванием. Наивысшую относительную плотность имел композит с 1,5 %об. дисперсоида, равную 98,9 %. Плотность других материалов была в интервале 97,8-98,9 %. Твёрдость по Бринеллю составила для 2,5% об. наночастиц 70. Наивысшую прочность на сжатие имел композит с 1,5% наночастиц, равную 890 МПа. Сплав A356.1 без наночастиц имел прочность на сжатие 720 МПа [70].

Создали алюмокомпозит путём смешивания в планетарной мельнице порошка алюминия и 1% об. наночастиц карбида кремния 30 нм в диаметре. При этом твёрдость по Виккерсу увеличилась с 47 до 163 [71].

Получили композит на основе алюминиевого сплава 5052Al и наночастиц Al₂O₃ диаметром 70 нм для работы в космических условиях [72,73].

Алюмокомпозит был приготовлен с использованием сплава А356 и наночастиц карбида кремния жидкофазным методом при воздействии ультразвука. Концентрация наночастиц равнялась 0,5, 1 и 2 % масс [74].

В работах [75-77] рассмотрен сплав алюминия, упрочнённый фазой $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ в количестве 20 и 25 % масс., при этом прочность на сжатие составила, соответственно, 95,4 и 136,2 МПа. А при содержании частиц 20% масс., твёрдость составила 350 МПа, а при 5% масс. - 330 МПа.

В исследованиях [78,79] рассмотрены композиты на основе алюминиевых сплавов 6061 с частицами карбида кремния и 7075 с частицами оксида алюминия. Твёрдость по Виккерсу составила, соответственно, при содержании керамики 6 %масс. 80 и 110, а по Бринеллю – 120 и 95.

В статьях [80,81] рассматривается материал на основе алюминия, упрочнённый наночастицами кобальтового феррита (25 нм) в количествах 1-10 % масс. Размер порошка алюминия равнялся 5-10 мкм. Образцы спрессовывали при 20 МПа, затем спекали при 600 °С в аргоне, перед смешением алюминиевый порошок измельчали в шаровой мельнице в аргоне. Плотность композитов с увеличением содержания наночастиц (0-10 %масс.) росла от 2,7 до 2,96 г/см³, как и пористость от 1,9 до 3,7%. Микротвёрдость по Виккерсу достигала 71 при 10% масс. наночастиц, а модуль Юнга – 3,9 ГПа. Прочность на сжатие изменялась от 139 МПа для чистого алюминия до 164 для материала с 10% масс. наночастиц кобальтового феррита. Авторами, при исследовании прочности на сжатие, было обнаружено, что разрушение материалов с 1% об. наночастиц имело пластичную природу, а при увеличении количества дисперсоида – конхоидальную (раковинообразную) с распространением трещин перпендикулярно прилагаемой силе.

В патенте [82] даётся описание метода по созданию материала с алюминиевой матрицей, упрочнённой наночастицами карбида кремния в концентрациях 0,5-20 %об.

В патенте [83] рассмотрен способ по изготовлению композита с алюминиевой матрицей, содержащей добавку наночастиц оксида алюминия (50-60 нм в диаметре),

в количестве 2 %об. Плотность материала составила $2,7 \text{ г/см}^3$, а предел прочности 360-375 МПа при относительном удлинении 27-30%.

В работе [84] описан материал с алюминиевой матрицей, модифицированный наночастицами различного состава (TiC, ZrC, B_4C , SiC, Al_2O_3 , ZrO_2 , BN, TiN) диаметром менее 50 нм в количестве 0,1-2,0 % масс. (около 0,15-3 % об.).

1.5 Выводы

1. Для резкого (~100-200%) повышения полезных механических свойств алюминиевых материалов необходимо вводить в них наночастицы различной природы. При этом практически не изучены материалы, содержащие наночастицы в концентрациях менее 0,8 об.%.

2. Упрочнение алюминия при добавке наночастиц происходит по ряду причин:

- по механизму Орована, в случае, если частица расположена внутри зерна,
- по формированию и развитию межфазного слоя (модель школы академика Образцова);
- при образовании твёрдых растворов наночастиц в матрице.

3. Для достижения максимального упрочнения следует стремиться к обеспечению лучшего распределения наночастиц в матрице и разрушению крупных агрегатов наночастиц.

4. В качестве упрочняющих наночастиц можно использовать стабильные оксиды магния, крения, алюминия и циркония. Оксиды алюминия и циркония целесообразно синтезировать в плазме для получения сферических наночастиц. Для производства оксида циркония в плазме эффективно использовать в сырье тетрагидрид циркония.

Глава 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики применяемых материалов

2.1.1 Характеристика порошка алюминия

В качестве матрицы для создания композиционных материалов на основе алюминия применяли порошок алюминия марки АСД-4 (ТУ 48-5-226-87) производства ООО «СУАЛ». Диаметр частиц менее 20 мкм. Удельная поверхность порошка АСД-4, имеющего сферическую форму частиц – 0,58 м²/г. Состав порошка указан в табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Химический состав порошка АСД-4 (%)

Al, min	99,7
Fe, max	0,2
Si, max	0,2
Прочие, max	0,3
Влага, max	0,02

Как следует из работы [84] на частицах алюминия, окисная плёнка при нормальных условиях прекращает расти через месяц, достигнув толщины 4,5 нм.

Исследования на КР-спектрометре показали наличие оксидной плёнки на нанопорошке АСД-4 на уровне 4-6 нм толщиной.

Для легирования использовался порошок меди ПМУ (НПО Русредмет):

- порошок меди (диаметр 1 мкм, чистота 99,7%).

2.1.2 Характеристики и состав упрочняющих дисперсных частиц

Исходным сырьём в экспериментах синтеза наночастиц оксида циркония являлся порошок хлорида циркония $ZrCl_4$ с размером частиц -63 мкм. При

получении стабилизированного диоксида циркония использовалась смеси хлорида циркония с формиатом иттрия $Y(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$, металлическим магнием и карбонатом кальция $CaCO_3$. Все стабилизирующие добавки использовались в виде порошков с размером частиц -63 мкм.

Окислитель – кислород, входящий в состав плазмообразующего и транспортирующего газов.

В качестве упрочняющих частиц использовались нанопорошки оксида алюминия и стабилизированного оксида циркония, полученные в плазме, а также нанопорошки оксида кремния и оксида магния, приобретённые на стороне. Наночастицы оксида алюминия представлены на рис. 2.1. На рис. 2.2 представлено распределение наночастиц оксида алюминия Al_2O_3 по размерам.

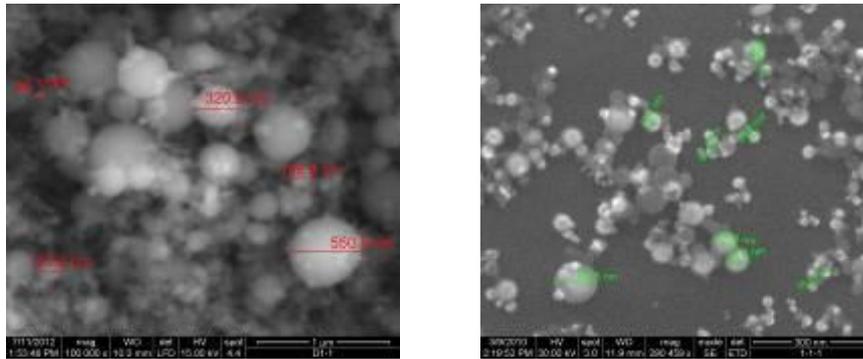


Рис. 2.1. Снимки с РЭМ наночастиц оксида алюминия

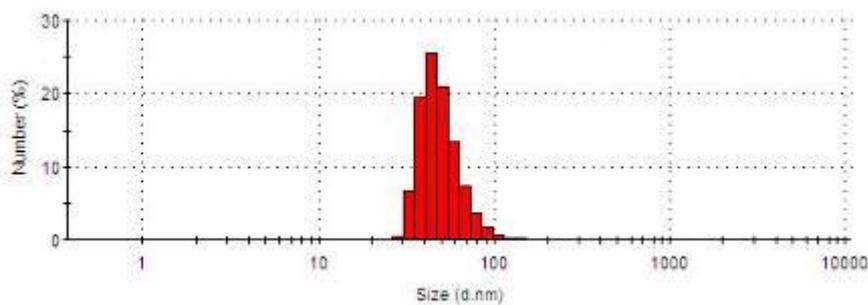


Рис. 2.2. Распределение наночастиц Al_2O_3 по размерам

На рис. 2.3 представлен элементный состав наночастиц оксида алюминия.

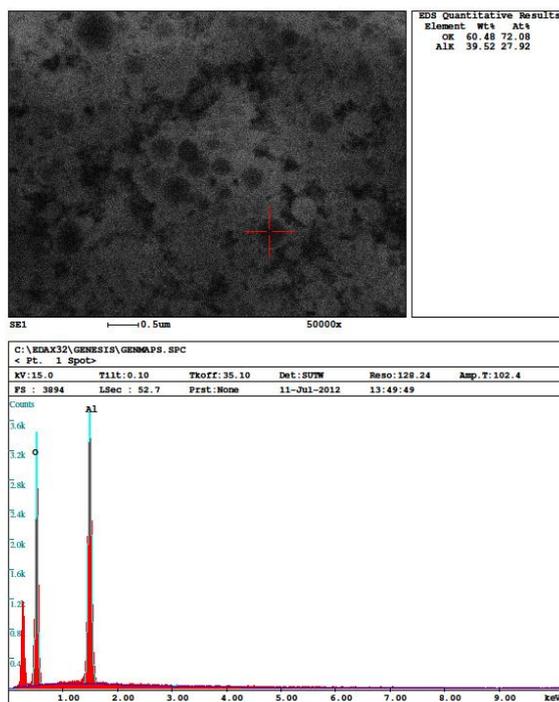


Рис. 2.3. Элементный состав наночастиц оксида алюминия (РЭМ).

На рис. 2.4 показаны наночастицы оксида циркония, синтезированные в плазме.

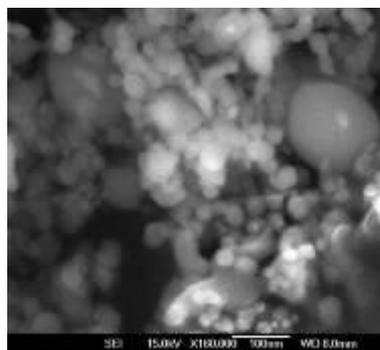


Рис. 2.4. Внешний вид наночастиц оксида циркония (РЭМ)

Рис. 2.5 иллюстрирует распределение кластеров наночастиц оксида алюминия по размерам в суспензии с этанолом. Диаметр кластеров варьируется в интервале 80 – 500 нм.

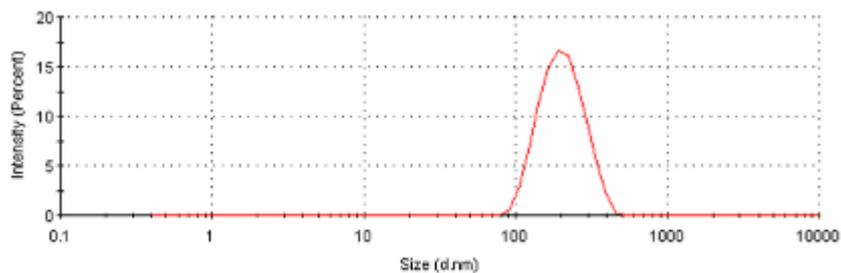


Рис. 2.5. Распределение по размерам наночастиц оксида алюминия в суспензии с этанолом в концентрации Т:Ж = 1/1000

Изображение наночастиц Al_2O_3 из суспензии, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), рис. 2.6, показывает наличие крупных кластеров размерами от 200 до 1500 нм, а также наличие отдельных наночастиц с диаметром 40 – 60 нм.

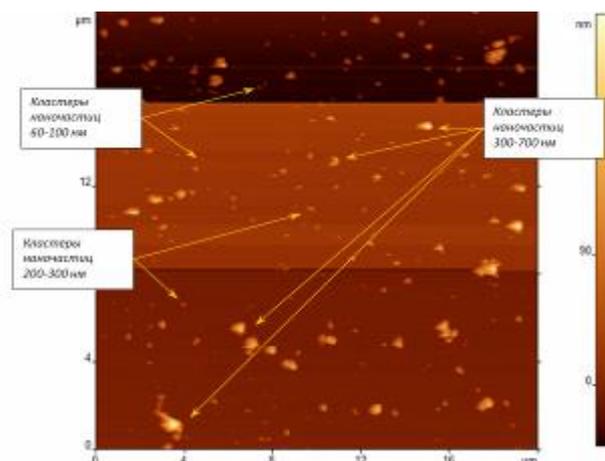


Рис. 2.6. Наночастицы оксида алюминия из суспензии с этанолом

Физико-химический анализ полученных порошков включал:

- рентгенофазовый анализ (РФА), проведенный на дифрактометре RIGAKU Ultima-4 в отфильтрованном излучении Cu K_α , с высокоскоростным детектором D/teX, программным пакетом PDXL и банком данных PDF-2;
- измерение удельной поверхности порошков на анализаторе удельной поверхности и пористости Micromeritics TriStar 3000;
- измерение гранулометрического состава исходных и полученных порошков на анализаторе размера частиц методом лазерной дифракции Mastersizer 2000;
- Изучение структуры материалов на электронном микроскопе FEI.

Получаемый в плазменном реакторе нанопорошок может содержать примеси частиц с размерами порядка микрона. Для определения свойств непосредственно наноразмерных частиц, не содержащих указанные примеси, проводилось фракционное разделение полученных порошков седиментацией в жидкости в гравитационном поле. Для этого навеска порошка (1-2 г.) помещалась в воду (100-150 мл) и проходила ультразвуковую обработку. После 3-5 минут частицы микронного размера осаждаются на дно, а частицы наноразмерного и субмикронного диапазона остаются в виде суспензии. После нескольких последовательных операций отделения суспензии от осадка и дальнейшего диспергирования смеси воды и осадка частицы малого размера полностью переходят в суспензию, в результате чего получают две фракции нано + субмикронная (далее – нанофракция) и микронная. Для получения из суспензии сухого порошка использовалась вакуумная сушка.

Нанопорошок оксида магния был получен сжиганием порошка магния в воздушной плазме. Он имеет широкое распределение частиц по размерам 45-75 нм, удельная поверхность – 40-50 м²/г. Фазовый состав: MgO. Химический состав (% масс.): MgO: 99,8%; Fe₂O₃: не более 0,1%; SiO₂: не более 0,1%.

Нанопорошок MgO представляет собой индивидуальные частицы преимущественно сферической формы (рис. 2.7).

Рис. 2.8 иллюстрирует распределение по размерам кластеров наночастиц оксида магния, взятых из суспензий. Диаметр кластеров наночастиц колеблется в районе 170 – 450 нм.

На рис. 2.9а показаны наночастицы MgO из суспензии с этиловым спиртом (АСМ). На снимке видны кластеры размером порядка 200-300 нм, а также отдельные наночастицы диаметром около 60 нм.

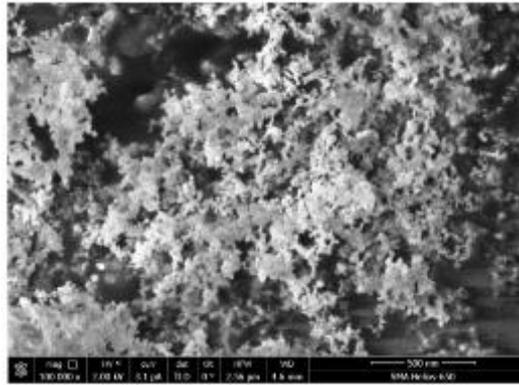


Рис. 2.7. Нанопорошок оксида магния

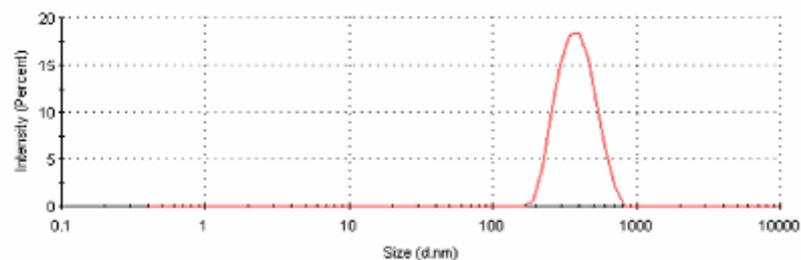


Рис. 2.8. Распределение наночастиц оксида магния по размеру, выделенных из спиртовой суспензии Т:Ж=1/1000

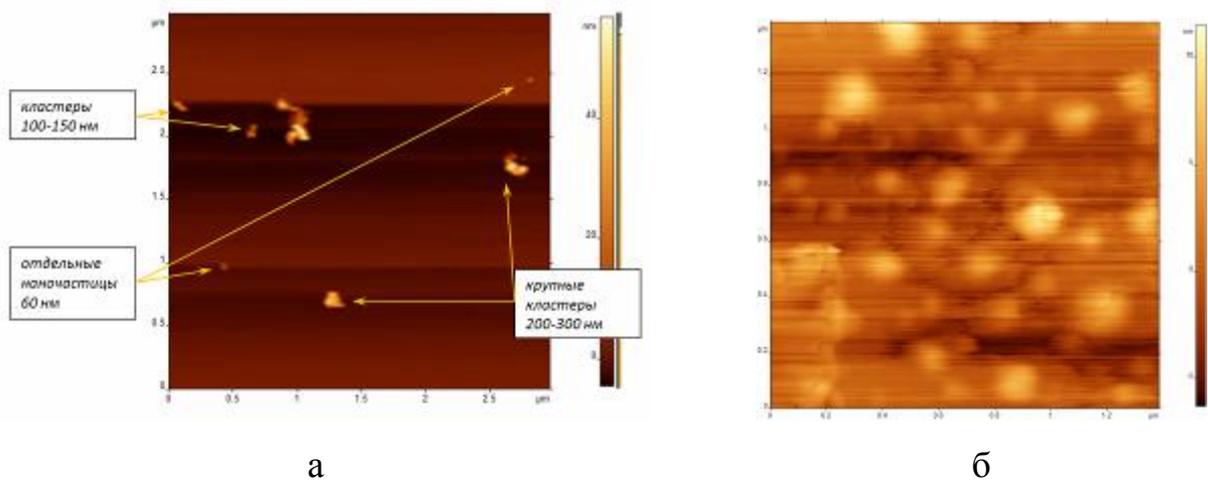


Рис. 2.9. а - Наночастицы оксида магния из суспензии с этанолом, б – наночастицы аэросила из суспензии с этанолом

Аэросил (рис. 2.9) получают взаимодействием газообразного четыреххлористого кремния с парами воды. Аэросил представляет собой очень чистый аморфный непористый диоксид кремния с размером частиц от 5 до 40 нм. Это чрезвычайно легкий белый порошок, который в тонком слое кажется полупрозрачным, голубоватым. Частицы аэросила образуют физические

хлопьевидные агрегаты, поэтому объем аэросила фактически на 98% заполнен воздухом: если пикнометрическая плотность SiO_2 составляет $2,2 \text{ г/см}^3$, то насыпная плотность аэросила – $0,040 - 0,060 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность более $300 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр наночастиц – 5 нм .

2.2 Технология получения образцов композитов

Технологическая схема получения образцов композитов на основе алюминия, упрочнённых наночастицами оксидов, представлена на рис. 2.10.



Рис. 2.10. Технологическая цепочка создания образцов композита

Рассев порошка АСД-4.

Рассев порошка алюминия производился в специальном вибросите для удаления загрязнений и крупных агрегатов частиц (более 20 мкм), рис. 2.11.

Технические характеристики установки приведены в табл. 2.2. Регулируется мощность, время рассеивания и остановки. Возможно использование всех нормализованных размеров сит от 12 микрон до 125 мм. Движение трёхмерное: комбинация из движения по вертикали с регулируемой амплитудой и вращательного движения продукта, рассеиваемого по всей поверхности сита.

Таблица 2.2.

Технические характеристики рассеивателя

Размеры сит		Ø75×30 мм
		Ø100×40 мм
Вес образца		максимум 50 г
Время просеивания		1...99 мин.
Условия эксплуатации	температура	+5...+40 °С
	относительная влажность	10...85% (без конденсата)
Напряжение питания		220 В ±10% от номинального напряжения
Размеры (Д×Ш×В без разделительной колонки)		255×170×190 мм
Вес		25 кг



Рис.2.11. Вибросито

Время рассева порошка алюминия составляло 30 мин при комнатной температуре на сите 60 мкм.

Синтез в плазме нанопорошков.

Для получения нанодисперсных порошков оксида алюминия и стабилизированного оксида циркония использовали плазмохимическую установку конструкции ИМЕТ им. А.А. Байкова (рис. 2.12).

Плазмохимическая установка предназначена для синтеза неорганических нанопорошков с размером частиц менее 0,1 мкм. Изменение технологической схемы процесса и отдельных узлов оборудования позволяет использовать установку для синтеза широкого диапазона нанопорошков (металлов, оксидов, карбидов, карбонитридов, композиций) с заданным дисперсным и химическим составом. В табл. 2.3 приведены технические характеристики установки.

Для генерации плазмы используется электродуговой плазматрон постоянного тока. Распределение напряжения между электродами имеет три характерных участка: линейное снижение потенциала в основном участке дуги, резкое прианодное (ΔU_a) и прикатодное (ΔU_k) снижение потенциала, которые происходят в непосредственной близости от электродов. Основной недостаток электродугового разряда – эрозия электродов, снижающая ресурс их работы и приводящая в некоторых случаях к загрязнению целевого продукта.

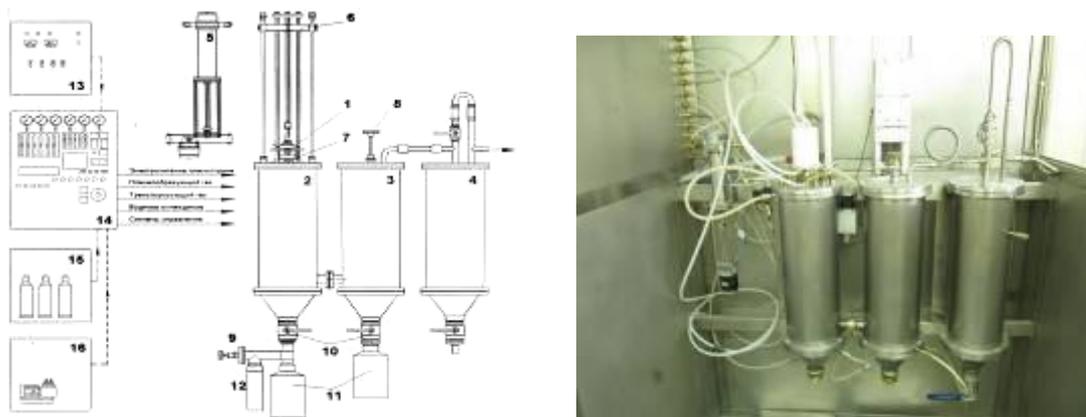


Рис. 2.12. Плазмохимическая установка конструкции ИМЕТ им. А.А. Байкова. 1 – электродуговой плазматрон; 2 – реактор; 3 – аппарат фильтрации; 4 – аппарат очистки отходящих газов; 5 – дозатор порошковых материалов; 6 – 10 – система удаления порошка из реактора; 11 – 12 – сборники продукта; 13 – источник питания; 14 – стенд КИП; 15 – система обеспечения технологическими газами; 16 – система питания охлаждающей водой

В электродуговых плазматронах получают струю низкотемпературной плазмы со среднемассовой температурой до $(4 - 6) \cdot 10^3$ К для двухатомных и многоатомных газов и до $(1 - 2) \cdot 10^4$ К – для одноатомных газов. В зависимости от типа плазмообразующего газа, параметров работы и конструкции генератора его КПД составляет 50 – 97%. Плазматроны постоянного тока просты по конструкции, надёжны в эксплуатации и поэтому наиболее часто используются в технологических процессах.

Таблица 2.3.

Параметры плазмохимической установки конструкции

ИМЕТ им. А.А. Байкова

Характеристики	Значения
Производительность, кг/ч	До 1
Номинальная потребляемая мощность, кВт	25
Генератор плазмы	Электродуговой плазматрон постоянного тока
Плазмообразующие газы	Азот, воздух, водород+азот, водород+аргон, кислород+аргон
Суммарный расход технологических газов, м ³ /ч	1 – 5
Исходное сырьё	Порошки с размером частиц < 60 мкм
Расход сырья, кг/ч	До 1
Расход воды для охлаждения узлов установки, м ³ /ч	0,5
Рабочие условия:	
Температура окружающей среды, °С	5 – 40

Плазмохимическая установка состоит из следующих основных узлов:

- **Источник питания постоянного тока** номинальной мощностью 30 кВт, с регулировкой тока разряда в диапазоне 100 – 200 А;
- **Электродуговой плазмотрон** с вихревой стабилизацией разряда номинальной электрической мощностью 25 кВт, совмещенный с узлом смешения исходного дисперсного сырья с плазменным потоком;
- **Плазмохимический реактор** с водоохлаждаемыми стенками, в состав которого входят устройства, обеспечивающие:
 - удаление целевого продукта со стенок реактора;
 - герметичную выгрузку целевого продукта из реактора в специальные сборники;
 - очистку зоны смешения сырья с плазменным потоком от образующегося гарнисажа;
- **Аппарат фильтрации** с регенерируемым в процессе работы рукавным фильтром;
- **Дозатор дисперсного сырья (2 шт)** обеспечивающий подачу исходного порошкового сырья (расход 0,1 – 1,0 кг/ч) при использовании транспортирующего газа с расходом не менее 0,2 м³/ч; объем дозатора – 1 литр.
- **Стенд КИП** включает газовые и водяные ротаметры для измерения расходов газов и воды, температурные датчики, газовые манометры, вольтметр, амперметр. Параллельно с традиционными КИП подключена автоматизированная система контроля технологических параметров работы установки на базе электронных расходомеров и контроллеров расхода газов и воды, датчиков давления и температуры. Управление осуществляется с персонального компьютера.
- **Технологический бокс.**

Технология синтеза нанопорошков металлов и их соединений основана на взаимодействии дисперсного сырья с плазменной струей газа-реагента. В объеме реактора происходит испарение частиц сырья, высокотемпературные химические реакции, приводящие к образованию паров целевого продукта, их последующая конденсация в виде наночастиц. Сформировавшиеся наночастицы осаждаются на стенках реактора и на фильтре, откуда производится их периодическое удаление в приемные сборники получаемых нанопорошков.

Газообразные продукты направляются на утилизацию, способ которой определяется реализуемым плазменным процессом (абсорбция, каталитическое окисление и др.).

Работа с получаемыми в плазменной установке нанопорошками предусматривает использование боксов с контролируемой атмосферой.

Седиментация.

Жидкостная седиментация для выделения ультратонких частиц наномасштаба производилась либо в центрифуге (рис. 2.13).



Рис.2.13. Роторная центрифуга

Разработанная система торможения с возможностью выбора шага от 5 до 180 секунд в зависимости от ротора и анализируемого образца позволяет уменьшить время торможения. Технические характеристики в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Технические характеристики центрифуги

Максимальная скорость	14 300 об/ мин
Максимальное ускорение (R.C.F)	20 804 x g
Максимальный уровень шума	менее 60дБ
Максимальное количество программ	16

В табл. 2.5 отражены режимы седиментации для используемых нанопорошков.

Таблица 2.5

Параметры седиментации

Параметры седиментации	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	SiO ₂
Длительность, мин	40	40	10	10
Скорость, об/мин	4200	4200	1000	1000
Среда	этанол	этанол	этанол	этанол

Гомогенизация.

Для разбиения агрегатов частиц и приготовления смесей матричного порошка с нанопорошками добавок использовался ультразвуковой гомогенизатор или ультразвуковая ванна (рис. 2.14). Диспергирование всех нанопорошков проходило в этаноле при минимальной мощности в течение 30 минут (табл. 2.6) с одновременным перемешиванием мешалкой при соотношении твердое-жидкое 1/3.



Рис. 2.14. Ультразвуковой гомогенизатор и ванна

Таблица 2.6

Характеристики ультразвуковой обработки суспензий в этаноле

Параметры гомогенизации	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	SiO ₂
Длительность, мин	30	30	40	40
Температура, °С	20	20	20	20
Частота, кГц	20	20	20	20
Мощность, %	15	15	15	15

Определение количества вводимого в матрицу дисперсоида.

Чтобы точно ввести малые концентрации наночастиц в алюминий, необходимо знать количество наночастиц в суспензии со спиртом. Для этого после диспергирования наночастиц в спирте отбирали известное количество суспензии. Затем жидкость испаряли, а остаток наночастиц взвешивали на весах с точностью до третьего знака.

Смешивание.

Смешивание производилось с помощью лопастной мешалки (табл. 2.7, рис. 2.15).



Рис.2.15. Верхнеприводная мешалка

Таблица 2.7

Параметры смешения

Параметры смешивания	Al+Al ₂ O ₃	Al+ZrO ₂	Al+MgO	Al+SiO ₂
Длительность, мин	15	15	15	15
Скорость, об/мин	450	450	450	450
Среда	Этанол	Этанол	Этанол	Этанол

Сушка.

Сушка производилась на воздухе под воздействием инфракрасной лампы при температуре 40 – 60 °С в течение 12 часов.

Прессование.

Прессование образцов производилось в простейшей пресс-форме (рис. 2.16). Усилие прессования для всех образцов составляло 100 - 400 МПа.

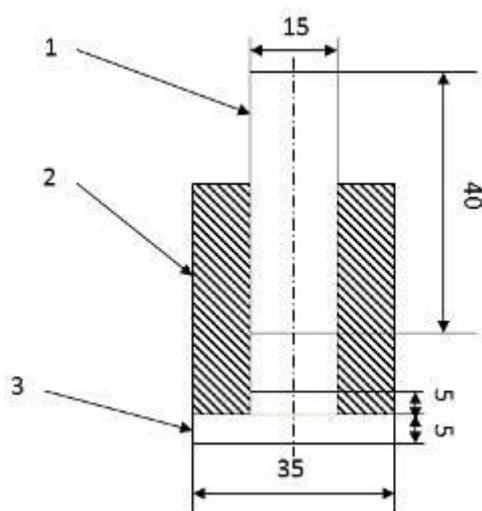


Рис 2.16. Пресс-форма для приготовления образцов композита. 1 – пуансон верхний, 2 – матрица, 3 – пуансон нижний

Спекание.

Спекание образцов проводилось в вакууме в автоматической печи ВМС-22-10,5 (рис. 2.17).



Рис. 2.17. Лабораторная печь ВМС-22-10,5

2.3 Оборудование и методики изучения структуры и свойств композитов

Существуют различные методики изучения структуры и свойств материалов, наночастиц и нанокомпозитов [84-90]. Комплексный подход к изучению материалов заключается в сочетании различных диагностических и испытательных методик.

2.3.1 Микроструктурный анализ

Структуру изучаемых образцов композиционного материала изучали на микроскопе FEI Quanta 600 FEG с автоэмиссионным катодом. Микроскоп оснащен комплексной системой микроанализа EDAX TRIDENT XM 4, состоящей из энергодисперсионного спектрометра (EDS), спектрометра с волновой дисперсией (WDS) и системы анализа структуры и текстуры кристаллических материалов методом дифракции отраженных электронов (EBSD). Микроскоп позволяет получать изображения различных объектов с увеличением до $1060000\times$. Внешний вид прибора показан на рис. 2.18.



Рис. 2.18. Растровый электронный микроскоп FEI Quanta 600 FEG

Микроструктуру полученных композиционных материалов изучали на микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT (рис. 2.19).



Рис. 2.19. Инвертированный металлографический микроскоп Carl Zeiss Axiovert 40
МАТ

Позволяет проводить исследования современными методами контрастирования в отраженном свете: светлое поле, дифференциально-интерференционный контраст, поляризация, флуоресценция. Увеличения!

Образцы травили раствором Келлера ($\text{H}_2\text{O}=95\text{мл}$; $\text{HNO}_3=2,5\text{ мл}$; $\text{HCl}=1,5\text{ мл}$; $\text{HF}=1\text{ мл}$) в течении 1-3 минут.

Гранулометрический состав используемых наночастиц по размерам определяли на лазерном анализаторе частиц Malvern Zetasizer Nano (рис. 2.20), принцип действия которого основан на рассеянии лазерного излучения (Гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, макс. мощность 4 мВт.).



Рис. 2.20. Лазерный анализатор частиц Malvern Zetasizer Nano

Рабочий диапазон определения размеров частиц: от 0.6 нм до 6 мкм. Рабочий диапазон определения размеров частиц для зета-потенциала: от 5 нм до 10 мкм.

Диапазон определения молекулярного веса: 1×10^3 до 2×10^7 . Образцы для исследований готовятся в виде суспензий.

Практическое применение приборов серии Zetasizer Nano напрямую связано с изучением, планированием и регулированием агрегативной устойчивости высокодисперсных систем и молекулярных растворов, которая в свою очередь определяется такими свойствами дисперсной фазы, как размер частиц и характер их взаимодействия с жидкой средой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили в расходящемся пучке по Зеemannу - Болину на вертикальном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD - 6000 при комнатной температуре, нормальном атмосферном давлении и влажности в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 = 1.54178 \text{ \AA}$. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD-2003.

Высокоразрешающий анализ микроструктуры проводили в ЦКП НИТУ «МИСиС» на просвечивающем микроскопе JEM-2100 фирмы «JEOL» (рис. 2.21).



Рис. 2.21. Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 фирмы «JEOL»

2.3.2 Методика определения плотности образцов

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания, массу образцов измеряли с точностью до 1 мг.

Величину плотности рассчитывали по формуле:

$$\rho_1 = \frac{m_1 \cdot \rho_2}{m_1 - m_2}, \quad (2.1)$$

где ρ_1 – плотность образца,
 m_1 – масса образца,
 ρ_2 – плотность жидкости,
 m_2 – масса образца в жидкости.

При расчете относительной плотности образцов плотность алюминия принимали равной $2,7 \text{ г/см}^3$.

2.3.3 Оборудование для изучения твёрдости композиционных материалов и удельной поверхности нанопорошков

Для измерения микротвёрдости композиционных материалов на основе алюминия образцы запрессовывали в смолу и полировали на Ecomet 250.

Измерение микротвердости образцов производилось на приборе Micromet 5114 (рис. 2.22) методом вдавливания алмазной пирамидки в образец под нагрузкой 50 г. Суммарное время приложения нагрузки во всех испытаниях равнялось 15 секундам (5 секунд – увеличение нагрузки, 10 секунд – выдержка). Среднюю микротвердость определяли по выборке из 5 измерений.



Рис. 2.22. Цифровой твердомер с нагрузкой до 2000 г

Удельную поверхность оценивали по изотерме адсорбции БЭТ на высокоскоростном анализаторе площади поверхности и размеров пор Nova 1000e.

Параметры установки:

- температура дегазации образцов до $300 \text{ }^\circ\text{C}$;
- минимальная удельная поверхность: от $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$;

- статистический разброс < 2%.

2.3.4 Оценка среднего размера зерна

Оценка среднего размера зёрен для всех образцов проводилась методом подсчёта числа пересечений границ частиц секущими согласно ГОСТ 5639 - 82. Секущие наносят на изображение на снимке. Секущая должна пересекать не менее 10 частиц, а в поле зрения должны находиться целиком не менее 50 частиц. Число пересечений подсчитывается не менее чем на пяти характерных участках шлифа. При определении размеров частиц вычисляется средний размер d_L , мм по формуле:

$$d_L = L / N, \quad (2.2)$$

где L – суммарная длина секущих в данном направлении, приведённая к плоскости шлифа, мм;

N – общее число частиц, пересечённых секущими длиной L .

2.4 Определение физико-механических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов

Применение алюмокомпозитов в реальных несущих конструкциях космических аппаратов требует комплексной оценки их свойств.

2.4.1 Определение твёрдости

Твёрдость по Бринеллю (НВ) определяли на приборе ТШ – шарик, нагрузка, время. Твёрдость можно определить по таблицам или по формуле с площадью шаровой поверхности отпечатка в знаменателе (Н/мм²):

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}. \quad (2.3)$$

Метод заключается в том, что в поверхность образца вдавливается стальной закалённый шарик диаметром (D) 2,5, 5 или 10 мм. Время нагрузки и её величина

(P) регламентируются, причём отношение нагрузки к квадрату диаметра шарика должно быть постоянным. Твёрдость определяют по диаметру отпечатка (d), оставшегося на поверхности образца после снятия нагрузки. Для этого используют таблицы ГОСТ 9012-59 [92]. Диаметр отпечатка находят с помощью лупы Бринелля. Твёрдость испытываемых материалов должна быть $HV < 4500$ МПа, в противном случае стальной шарик может деформироваться или разрушаться.

Минимальная толщина испытываемого образца должна быть не меньше 10-кратной глубины отпечатка. Расстояние от центра отпечатка до края образца должно быть не менее $2,5d$.

Измерение твёрдости по Бринеллю проводится на приборе ТШ. Сначала выбирают диаметр шарика и величину нагрузки в зависимости от материала и размеров образца. Установочным винтом закрепляют наконечник с шариком в шпинделе и на подвеску накладывают требуемое количество сменных грузов. Образец устанавливают на столик и, вращая маховик, поднимают и прижимают его к индентору до совмещения рисок на наконечнике, в который вставлен шарик. Нажав кнопку, приводят в движение электродвигатель. По окончании испытания опускают столик, снимают образец, измеряют диаметр отпечатка и определяют число твёрдости.

Метод определения твёрдости по Виккерсу предназначен для измерения твёрдости очень малых объёмов материала. Метод твёрдости стандартизирован ГОСТ 9450 – 76 [93]. В качестве индентора используют четырёхгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136 град. Эта пирамида плавно вдавливаются в образец при нагрузке от 5 до 500 г. Твёрдость HV (МПа) определяются по формуле:

$$HV = 1854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (2.4)$$

где P – нагрузка, г;

d – диагональ отпечатка, мкм.

Твёрдость по Виккерсу определяли на полированных образцах, с которых наклёпанный слой удалён в процессе вакуумного отжига с последующей электрополировкой.

2.4.2 Определение прочности на сжатие, растяжение и изгиб

Испытания прочности на сжатие проводили ГОСТ 25503-97 [94]. В ходе этих испытаний определяли условный предел текучести и модуль упругости. Для определения условного предела текучести при сжатии образец непрерывно нагружали до напряжения, превышающее ожидаемое значение условного предела текучести. По диаграмме сжатия определяли величину условного предела текучести.

Для определения модуля упругости образец нагружали до напряжения, соответствующего ожидаемому значению предела пропорциональности. Затем его нагружали ступенчато-возрастающим напряжением. По результатам строят диаграмму и рассчитывают модуль упругости.

Прочность на изгиб определяли в соответствии с ГОСТ 14019-2003 [95].

Прочность на растяжение определяли по ГОСТ 1497-84 [96]. По данным в координатах «нагрузка P – удлинение образца Δl » была получена зависимость $P=f(\Delta l)$ с использованием программного обеспечения, входящего в комплект поставки испытательной машины. Формулы пересчёта: $\sigma=P/F_0$ и $\epsilon=\Delta l/l_0$, где l_0 – начальная расчётная длина, F_0 начальное сечение образца

Испытания проводились на универсальной машине для механических испытаний «LF-100KN» Walter +Bai в НИТУ «МИСиС» (рис. 2.23).



Рис. 2.23. Универсальная машина для механических испытаний «LF-100KN»

2.4.3. Испытания на жаростойкость

Термины и определения характеристик жаростойкости металлов регламентируются ГОСТ 21910-76 [104].

Стандартные испытания на жаростойкость заключаются в выдержке образца при постоянной температуре в воздушной или заданной газовой среде в течение времени, необходимого для выявления закономерностей газовой коррозии. По ГОСТ 6130-71 [105] жаростойкость определяется тремя методами, из них два гравиметрических – по увеличению массы образца, по её уменьшению и третий – непосредственным измерением глубины коррозии.

В случае испытания на жаростойкость при непрерывном взвешивании образцов (по увеличению массы) на коромысловые весы вместо одной из чашек на проволоке из жаростойкой стали подвешивают образец или тигель с образцами, находящимися в шахтной печи. Тигель, проволока и образцы уравниваются в нулевом положении шкалы. С коромыслом жёстко связан сердечник дифференциального трансформатора. При изменении массы тигля с образцами в печи коромысло отклоняется от горизонтального положения и связанный с ним жёстко сердечник перемещается внутри катушек, которые соединены с сопротивлениями по мостовой схеме. В результате перемещения сердечника в схеме моста возникает разность потенциалов, которая через усилитель передаётся на записывающее устройство. Недостатком регистрирующего устройства является то, что возникающие при этом магнитные силы отрицательно влияют на точность взвешивания.

Глава 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЛИЯНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ НАНОДОБАВОК И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Композиционные материалы (КМ) – это материалы состоящие из двух или нескольких компонентов, которые отличаются по своей природе, химическому составу и при этом объединены в единую структуру с границей раздела между компонентами, рациональное сочетание которых позволяет получить повышенные механические и эксплуатационные свойства. Композиционные материалы с наноразмерными компонентами могут совместить преимущества материала матрицы и преимущества наноматериала и в итоге продемонстрировать более высокий уровень свойств.

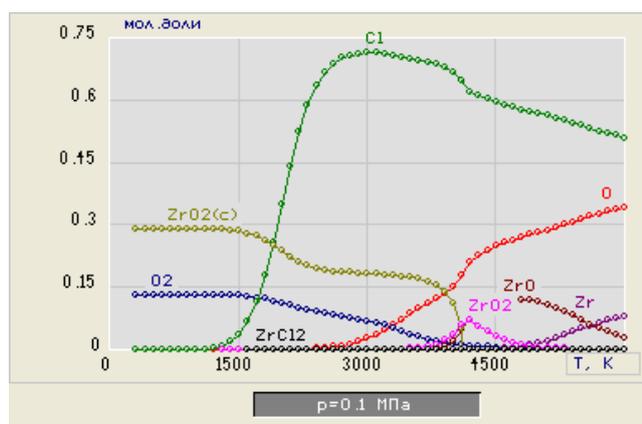
3.1 Исследование процесса плазмохимического синтеза наночастиц оксидов циркония, алюминия и магния

Плазмохимический синтез осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы дугового плазмотрона. За счет достаточно высокой температуры плазмы (до 6000 °С) и высоких скоростей реакций обеспечивается переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов в виде нанопорошка с частицами правильной формы, имеющими размеры от 10 до 200 нм.

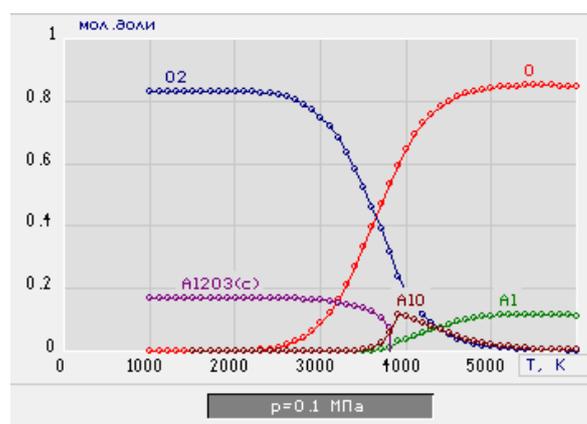
3.1.1 Термодинамические расчёты процессов синтеза нанопорошков оксидов циркония, алюминия и магния

В программной среде ТЕРРА было проведено термодинамическое моделирование синтеза нанопорошков оксида алюминия, оксида циркония и оксида магния в плазме.

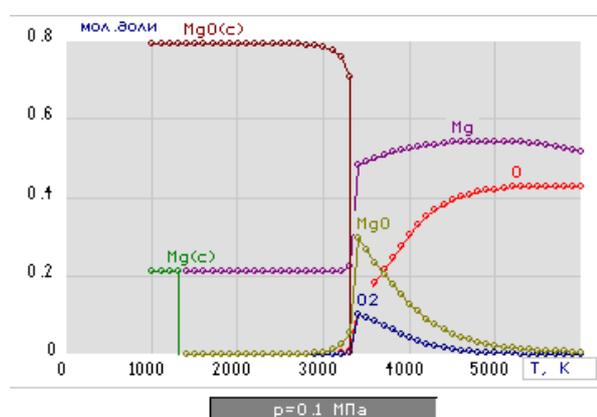
Результаты расчётов состава равновесной смеси для синтеза ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO представлены на рис. 3.1.



а



б



в

Рис. 3.1. Результаты термодинамических расчётов молярной концентрации продуктов при синтезе оксидов циркония (а), алюминия (б) и магния (в) в зависимости от температуры.

Исходя из полученных результатов термодинамического расчёта, можно сделать следующие выводы:

1. Температура начала образования оксида циркония составляет $3427\text{ }^{\circ}\text{C}$, оксида алюминия – $3427\text{ }^{\circ}\text{C}$, оксида магния – $3027\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Учитывая, что в рабочей зоне плазмохимической установки температура достигает $6000\text{ }^{\circ}\text{C}$, в ней создаются благоприятные условия для синтеза указанных оксидов.

3. Исходя из результатов расчёта, массовая доля молекулярного кислорода на килограмм смеси реагентов составляет 0,15 ед., что позволяет снизить расход кислорода в 1,5-3 раза и повысить выход нанопорошков требуемого качества.

3.1.2 Исследование условий проведения плазмохимического синтеза наночастиц

Перед проведением экспериментов по синтезу оксида циркония в плазме была снята вольтамперная характеристика (ВАХ) плазмотрона для аргоно-кислородной плазмы (рис. 3.2, 3.3). Знание ВАХ плазмотрона позволяет гибко настроить режим синтеза наночастиц путём регулирования энтальпии плазмы.

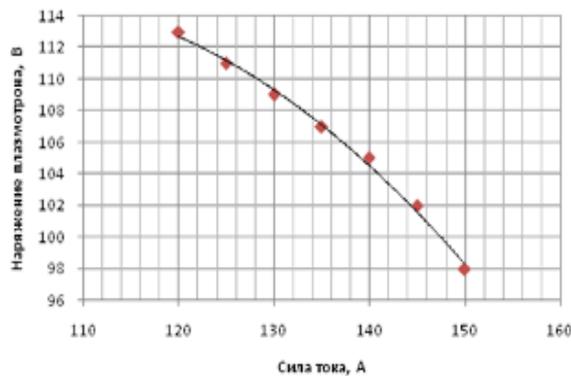


Рис. 3.2. ВАХ плазмотрона при использовании аргоно-кислородной смеси (70/30) при расходе 2,08 нм³/ч

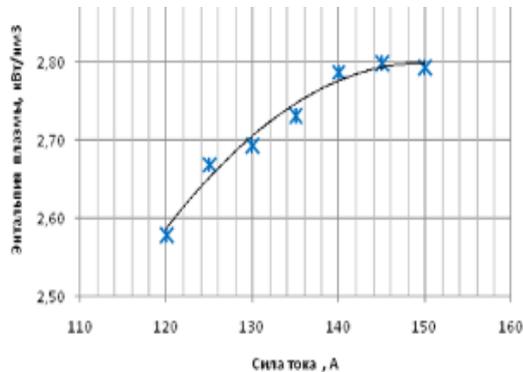


Рис. 3.3. Зависимость энтальпии плазмы от силы тока при использовании аргоно-кислородной смеси

Измельчение, просев и смешение сырья для синтеза нанопорошков на основе оксида циркония проводились в рукавном боксе в инертной среде.

Основные параметры плазменного синтеза оксидных наночастиц указаны в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Параметры процесса плазмохимического синтеза в зависимости от получаемого продукта

№№ п/п.	Параметр	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
1	Полезная мощность плазмотрона, кВт	5 – 10	5 – 10	5 – 10
2	Плазмообразующий газ	Аргон/Кислород (70/30)	воздух	воздух
3	Расход плазмообразующего газа, м ³ /ч	2,0 – 3,0	2,0 – 3,0	2,0 – 3,0
4	Полезная энтальпия плазменной струи, кВт·ч/м ³	1,8 – 3,0	2 – 7	2 – 6
5	Расход порошка ZrCl ₄ , Al или Mg, г/мин	1,5 – 10,0	4 – 6	4 – 6
6	Транспортирующий газ	Кислород	воздух	воздух
7	Расход транспортирующего газа, м ³ /ч	0,29	0,29	0,29
8	Среднемассовая температура плазмы, °С	4700	4500	4400

3.1.3 Исследование плазмохимического синтеза нанопорошка оксида циркония

В результате выполненных экспериментов установлено, что полученные полидисперсные порошки состоят из наночастиц сферической формы с небольшим количеством частиц микронного размера. РЭМ-микрофотографии полученных порошков с различной удельной поверхностью представлены на рис. 3.7.

Из результатов анализа гранулометрического состава следует, что содержание микронной фракции составляет 1 - 3 % масс. Эта фракция состоит из частиц с размерами до 40 – 50 мкм, частицы имеют как сферическую, так и неправильную форму. Частицы неправильной формы представляют собой спеченные агрегаты, состоящие из первичных наночастиц.

Образование частиц микронной фракции обусловлено характером газодисперсного потока в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением, в котором диаметры реактора и сопла плазмотрона отличаются более чем на порядок.

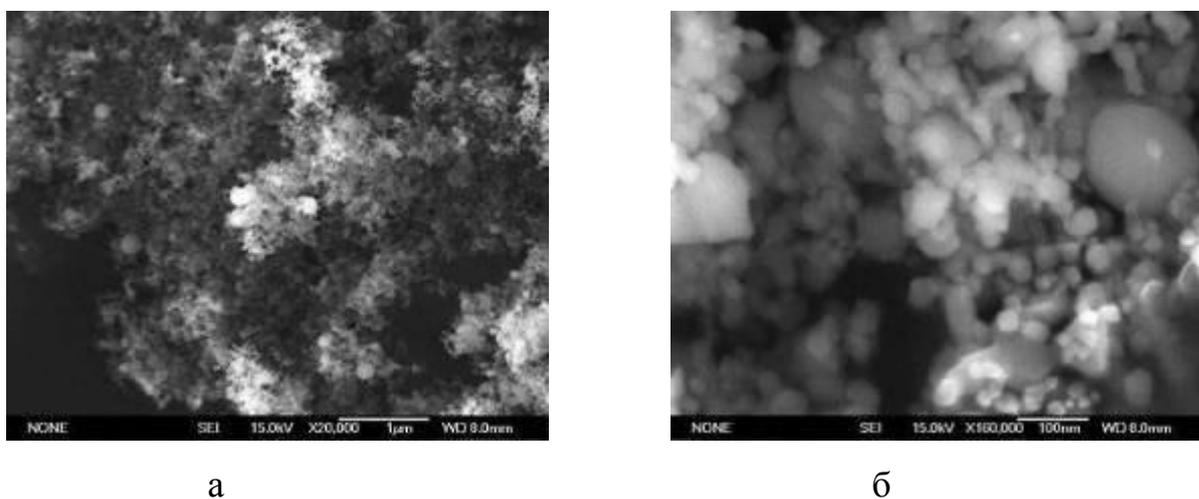


Рис. 3.4. РЭМ-микрофотографии порошка ZrO_2 с удельной поверхностью $21 \text{ м}^2/\text{г}$: а – увеличение $\times 20000$, б – увеличение $\times 160000$

Удельная поверхность полученных порошков изменялась от 18 до $32 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему диаметру частиц $d_{32} = 58 - 33 \text{ нм}$. Увеличение расхода

хлорида циркония, как и энтальпии плазменного потока, приводило к снижению величины удельной поверхности.

3.2 Исследование материала, применяемого в качестве матрицы для изготовления алюмокомпозита

Традиционно для изготовления композитов на основе алюминия (типа САП) применяют порошки алюминия марок ПАП, АПС и т.д. В этих порошках содержание оксида алюминия варьируется в диапазоне от 2 до 10 %масс., кроме этого они содержат до 1 % жировой добавки, разлагающейся при нагреве. Все это приводит к слишком большому содержанию примесей, на фоне которых может теряться эффект влияния наноразмерных оксидных частиц. В связи с этим перспективно выглядит порошок АСД-4, частицы которого имеют сферическую форму, следовательно, при прочих равных, минимальную удельную поверхность. Эта форма оказывается более удачной с точки зрения стабильности состава и морфологии порошка, эффективности смешивания и стабильности микроструктуры спечённого композита. Это доказывается микроструктурой традиционного САП, приведённой, например, в работе Шеламова В.А. и Литвинцева А.И. [11], отличающейся сильной неравномерностью.

Чтобы определить возможное влияние плёнки оксида на частицах алюминия, её толщину измеряли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рентгеноэлектронных спектрах Al 2p-уровня присутствовали линии, отвечающие атомарной (Al^0) и катионной (Al^{3+}) формам алюминия. Предполагалось, что сигнал Al^0 относится к металлическому ядру частицы, а сигнал Al^{3+} – к оболочке из Al_2O_3 . Толщина оксидной плёнки была рассчитана по соотношению интенсивностей линий Al^{3+}/Al^0 с использованием экспоненциального закона ослабления потока фотоэлектронов в твёрдом теле. Полученное значение, около 5 нм, что согласуется с литературным данными (рис. 3.5).

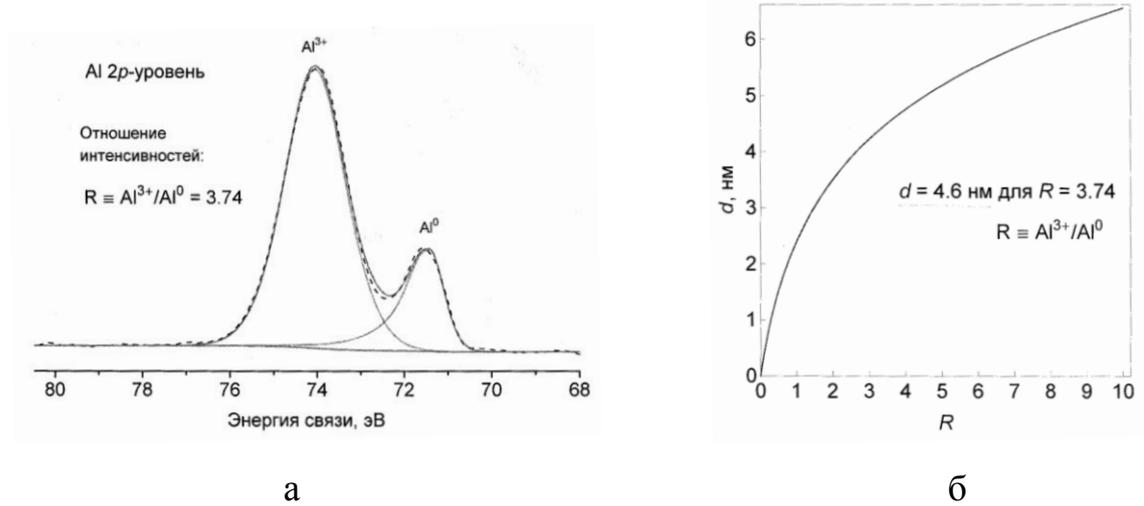


Рис. 3.5. а – Рентгеноэлектронный спектр Al 2p-уровня порошка алюминия. Al⁰ – сигнал от металлического ядра, Al³⁺ – сигнал от плёнки оксида алюминия (III); б – Толщина плёнки оксида алюминия (III) на поверхности алюминия для разных $R = \text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$ на РФЭС-спектре Al 2p-уровня

Исходя из полученных данных по структуре и свойствам композитов, можно сделать вывод о несущественном влиянии на них тонких оксидных плёнок на порошке алюминия.

Был проведен РФЭС-анализ образцов чистого алюминия и алюминия с добавками наночастиц Al₂O₃ (1-0 % об., 2- 0,05 %об., 3- 0,1 %об., 4- 0,15% об.) (рис. 3.6).

В состав образцов 1 – 3 входит исключительно алюминий, практически соответствующий по параметру элементарной ячейки теоретическому значению (табл. 3.2). В образце 4 присутствуют следы Al₂O₃ и Al_{10,66}O₁₆.

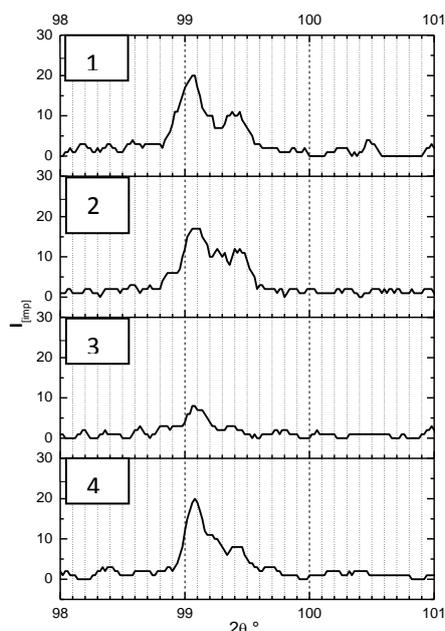


Рис. 3.6. Рентгенограммы алюмокомпозитов с наночастицами Al_2O_3

Таблица 3.2

Параметр элементарной ячейки образцов алюминия

	Карточка 04-0787	1	2	3	4
a [Å]	4,049	4,050	4,052	4,049	4,050

3.3 Исследование формуемости алюмокомпозитов с наноразмерными частицами

При изготовлении изделий методами порошковой металлургии под формованием подразумевается процесс получения заготовки изделия с заданной формой, размерами, плотностью и механическими свойствами. В процессе формования сыпучее порошковое тело превращается в компактное порошковое, прочность которого обусловлена силами зацепления за счет образовывания контактной поверхности и возникающими в результате этого силами схватывания, а также силами межатомного взаимодействия. Для оценки оптимальных параметров формования заготовок исследуются зависимости между работой (давлением)

расходуемой на формование и характеристиками прессовки (плотность, пористость и др.).

На рис. 3.7 представлены зависимости относительной плотности неспечённых алюмокомпозитов от давления прессования. Из зависимости на рис. 3.7а видно, что, начиная с давления 200 МПа (2 т/см^2), уплотнение чистого алюминия и композитов на его основе заметно замедляется, а в случае добавок ZrO_2 , после 400 МПа даже наблюдается разуплотнение, по-видимому вызванное упругим последствием, усиленным частицами тетрагональной модификации ZrO_2 с высоким модулем упругости (200 ГПа). Более низкие значения относительной плотности для композитов, содержащих частицы оксида алюминия, по сравнению с частицами оксида циркония, по-видимому, обусловлены бóльшим размером первых.

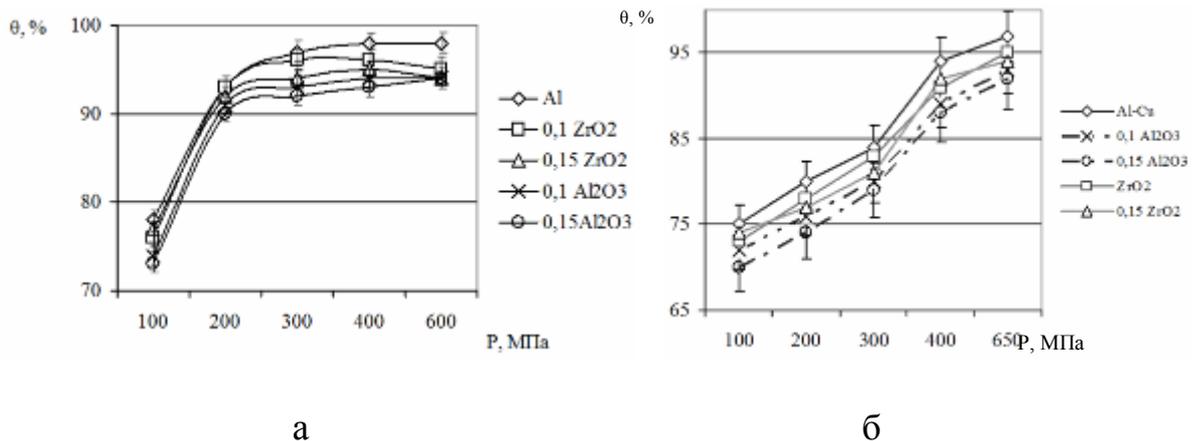


Рис. 3.7. Зависимости относительной плотности спрессованных материалов от давления прессования: а – для чистого алюминия и композитов на его основе; б – для смеси Al-Cu и композитов на ее основе.

Зависимости, приведенные на рис. 3.7 б подтверждают общий характер влияния природы упрочняющих частиц и их количества на относительную плотность композитов: материалы, содержащие ZrO_2 имеют относительную плотность, неотличимую от плотности чистой матрицы Al-Cu в пределах доверительного интервала, тогда как различия в относительных плотностях чистой матрицы и композитов с Al_2O_3 выходят за его рамки. Более пологая кривая

нарастания относительной плотности смеси Al-Cu по сравнению с чистым алюминием может быть объяснена наличием в смеси частиц меди, более твердых по сравнению с частицами алюминия.

Для КМ с MgO и SiO₂ получены аналогичные зависимости относительной плотности от давления прессования и содержания упрочняющих частиц. При этом различия между относительными плотностями чистых матриц и композитов с упрочняющими частицами размером 40 и 5 нм, соответственно, не превышали доверительного интервала (как в случае КМ с ZrO₂).

Оптимальным давлением прессования было выбрано 400 МПа, т.к. при большем давлении на боковых поверхностях заготовок появлялись трещины, а при меньшем давлении снижалась относительная плотность, особенно в случае КМ с матрицей Al-Cu. Использование давления 650 МПа было признано нецелесообразным, т.к. оно не обеспечивало существенного прироста относительной плотности КМ с матрицей Al-Cu, а давление выпрессовывания при этом значительно возрастало. Также при давлениях свыше 400 МПа на боковых поверхностях заготовок возникали трещины, которые, несмотря на их очень небольшую протяженность и глубину, следует считать браком прессования.

3.4 Исследование процесса спекания алюмокомпозитов с наноразмерными частицами

Спекание является основной технологической операцией, во многом определяющее качество готовых изделий. При спекании идет переход дисперсной системы в состояние с меньшим уровнем свободной энергии путем сокращения свободной поверхности и снижения химической неоднородности. Уменьшение свободной энергии обусловлено структурообразующими процессами в спекающемся порошковом теле: консолидацией дискретной дисперсной системы в связанное твердое тело, в результате которой исчезает или превращается в межзеренную границу межчастичная контактная поверхность.

Исследовалось наличие остаточных напряжений и текстуры в спечённых образцах алюминия (рис. 3.8, 3.9). Влияние остаточных напряжений на эксплуатационные свойства детали зависит от знака макронапряжений. Положительные напряжения, складываясь с внешними, могут вызвать разрушение, отрицательные (сжимающие) - затрудняют образование трещин и значительно увеличивают усталостную прочность [90]. РФА проводили в расходящемся пучке по Зеemannу - Болину на вертикальном рентгеновском дифрактометре при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD-2003.

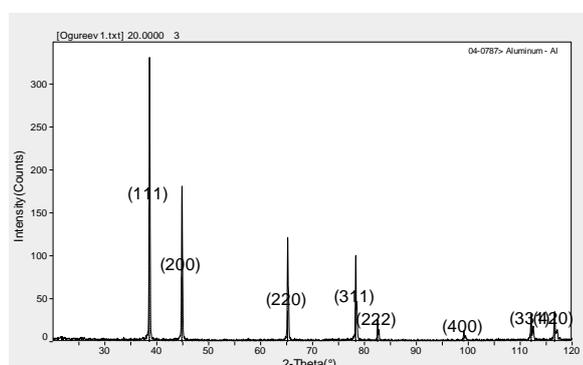


Рис. 3.8. Дифрактограммы Al образца при съемки в осевом и в ортогональном осевому направлениях

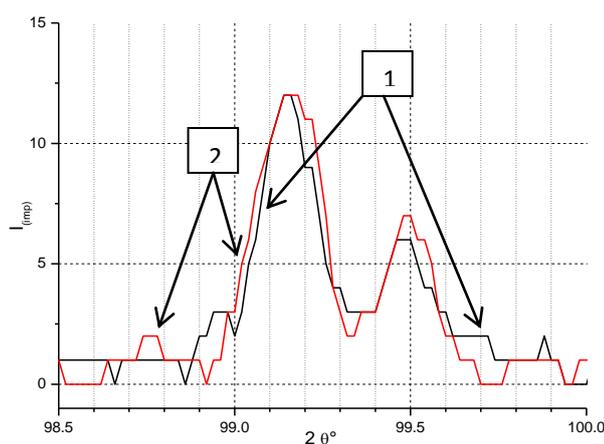


Рис. 3.9. Рефлексы (400) Al при съемки в осевом (1) и в ортогональном (2) направлениях

Относительная интенсивность при съемке во взаимно ортогональных направлениях практически одинакова и соответствует бестекстурному образцу (нет текстуры), K_α дублеты разрешены одинаково хорошо, что говорит об отсутствии остаточных напряжений, параметры элементарных ячеек одинаковы.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что объект исследования не имеет текстуры и, следовательно, изотропен в рамках массива зерен, а при спекании образца не было температурных градиентов (равномерный нагрев).

Было проведено исследование процесса спекания алюмоматричных композитов при температурах 550, 600 и 650 °С и времени выдержки 60, 90, 120 и 150 мин. Спекание проводили в нагревательной автоматической печи ВМС-22-10,5.

На рис. 3.10 представлены зависимости усадки спеченных образцов от типа упрочняющих частиц и времени спекания. Давление прессования составляло 400 МПа. Концентрация нанодисперсных добавок - 0,15%. Спекание проводилось при температуре 650 °С.

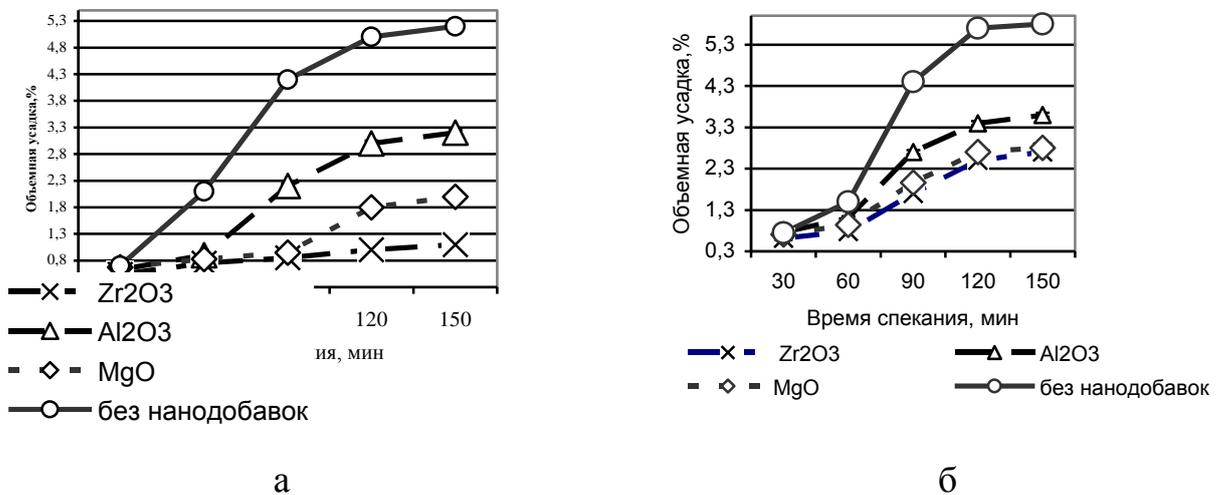


Рис. 3.10. Зависимость объемной усадки от времени спекания алюмокомпозитов: а – матрица Al, б – Al-Cu

Из полученных зависимостей видно, что при длительности спекания больше 120 минут рост усадки останавливается. Это связано с тем, при смешивании достигается высокая равномерность распределения наноразмерных частиц и благодаря их большой поверхности наночастицы обволакивают частицы порошка

алюминия и процесс спекания тормозится, т.к. наночастицы препятствуют созданию межчастичных связей между зёрнами алюминия. Наноразмерные частицы по причине своей большой поверхностной энергии вызывают сильные искажения кристаллической решетки алюминия, и подобная искаженная решетка является хорошим источником различных дефектов, в частности вакансий. Поэтому сегрегация наночастиц на границах зерен алюминия будет тормозить усадку из-за торможения зернограницной диффузии. При этом на усадку оказывает влияние наличие адсорбированного газа на поверхности наночастиц и спирта, оставшегося при ультразвуковом смешивании.

Длительность изотермической выдержки в течение 60 и 90 мин оказалась недостаточной для полного протекания консолидации дискретной дисперсной системы в связанное твердое тело, что подтверждалось низкой прочностью спеченных заготовок, а выдержка свыше 120 мин не оказывала существенного влияния на формирование мезоструктуры алюмокомпозитов и на их физико-механические свойства.

Вместе с тем, в диапазоне выдержки до 60 мин. усадка в материале Al-Cu нарастает медленнее, поскольку вероятно сначала формируется твёрдый раствор на основе алюминия, в котором понижена диффузионная подвижность атомов. А при выдержках свыше 60 мин. начинается образование более плотной фазы и скорость усадки увеличивается. Практически неизменная усадка при выдержках более 120 мин. объясняется достижением высокоплотного состояния, а также полным переходом меди в фазу CuAl_2 , что подтверждается данными РФА.

На рис. 3.11 представлены дифрактограммы образца Al-4Cu-0,05об.%ZrO₂. Также выявлено присутствие фазы CuAl_2 . По данным дифрактограммам был проведён количественный анализ (табл. 3.3). Содержание CuAl_2 составило 2 % масс. (1,2 % об.).

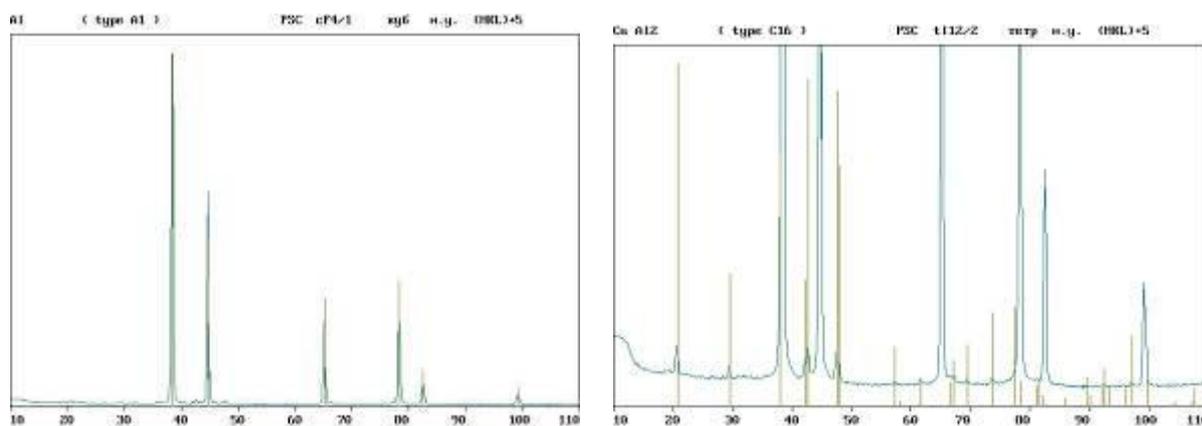


Рис. 3.11. Дифрактограммы Al-4Cu-0,05об.%ZrO₂ образца при съемке в осевом и в ортогональном осевому направлениях

Таблица 3.3

Состав исследуемого образца Al-4Cu-0,05об.%ZrO₂

Фаза	стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
Al (type A1)	cF4/1	98.8 ± 0.0	98.0 ± 0.0	A= 4.046
CuAl ₂ (type C16)	tI12/2	1.2 ± 0.0	2.0 ± 0.0	A= 6.048 C= 4.870

На рис. 3.12 показаны микроструктуры образцов алюмокомпозитов, легированных медью. Кластеры наночастиц оксида магния располагаются по границам зёрен в обоих случаях, присутствуют плёнки оксида алюминия. В образце, легированном медью, обнаружено наличие пластинчатых выделений θ' -фазы, похожие на зоны Гинье-Престона [94], которые можно рассматривать как вторую фазу, находящуюся в метастабильном равновесии с матричным раствором.

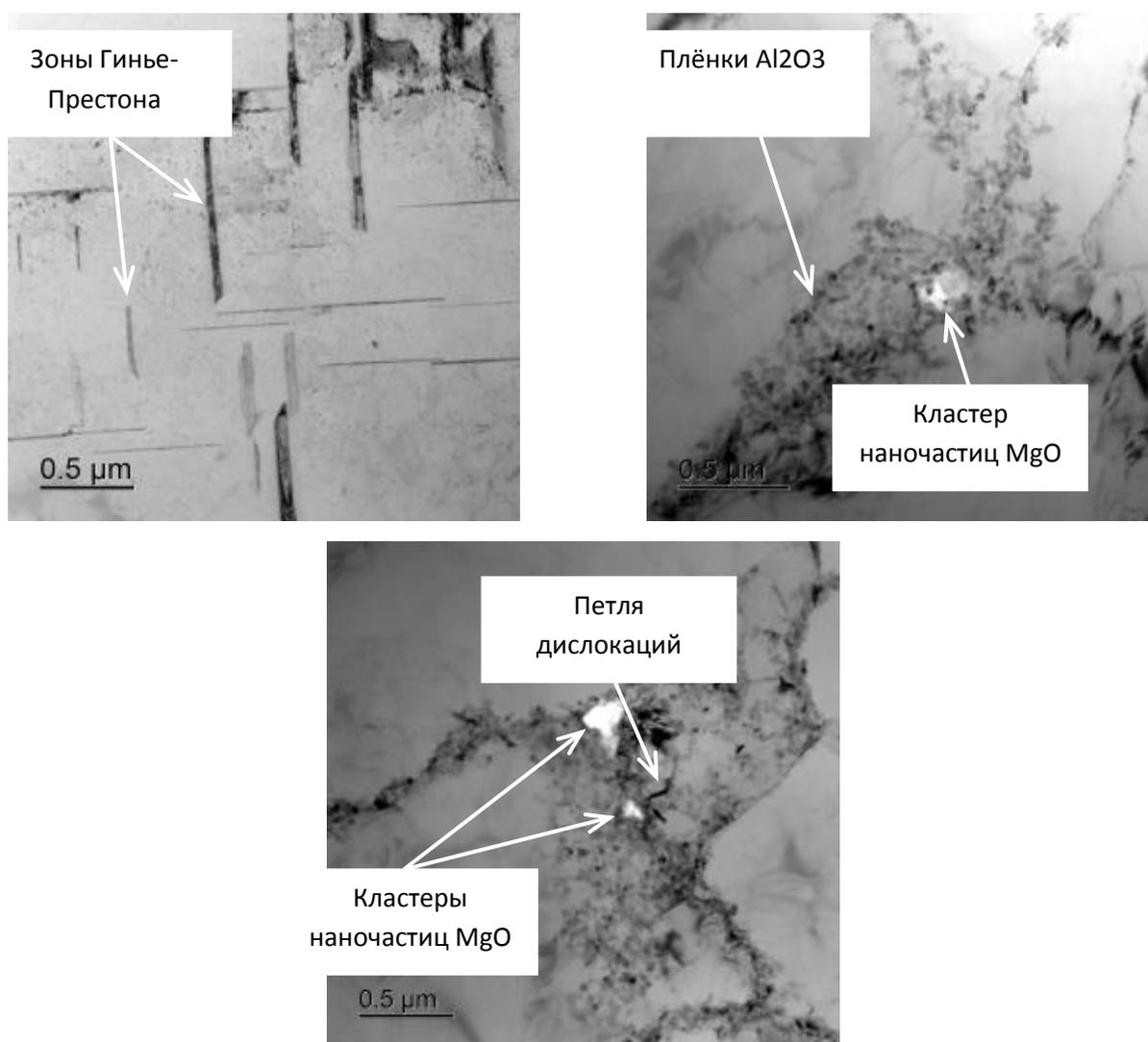


Рис. 3.12. Микроструктура образца Al-Cu-MgO

В табл. 3.4 представлены зависимости усадки спеченных образцов Al-Cu от температуры спекания. Давление прессования составляло 400 МПа. Концентрация нанодисперсных добавок составляла 0,15%. Спекание длилось 120 мин.

Спекание при температуре 550 °С практически не дает усадки, а при температуре 600°С небольшую, что говорит о том, что процессы массопереноса протекают не полностью как для чистого алюмокомпозита, так и для алюмокомпозита с нанодобавками. При температуре 650°С наблюдается достаточная усадка, что свидетельствует о влиянии процессов гетеродиффузии на активацию спекания.

На поверхности наночастицы имеется внешний газ, что вносит эффект торможения в диффузионные процессы. Также на торможение усадки оказывают

влияние большое размерное несоответствие и несоответствие решеток алюминия и вводимых наночастиц.

При сравнении временных зависимостей усадки для образцов из чистого алюминия и смеси Al-Cu обнаружено различие, превышающее, хоть и не на много, величину доверительного интервала. Это можно объяснить тем, что при длительном спекании в системе Al-Cu образуется более плотная, чем чистый алюминий, фаза CuAl_2 с плотностью $4,34 \text{ г/см}^3$. Сравнение аналогичных зависимостей для композитов на основе Al и Al-Cu показало примерно такое же различие в величинах усадки при выдержках.

Таблица 3.4

Зависимость объемной усадки от содержания и типа наночастиц, и температуры спекания

КМ	Температура спекания, °С		
	550	600	650
Матрица Al			
без добавок	0,95	2,8	4,8
ZrO ₂	0,67	0,88	1,2
Al ₂ O ₃	0,93	2,2	3
MgO	0,77	1,4	2,6
Матрица Al+Cu			
без добавок	1,2	3,3	5,8
ZrO ₂	0,74	0,98	1,6
Al ₂ O ₃	0,98	2,6	3,4
MgO	0,84	1,6	2,8

Наименьший тормозящий эффект на усадку оказывают частицы Al₂O₃ по-видимому из-за того, что кристаллические решётки плёнки Al₂O₃ и наночастиц когерентны. Различие во влиянии на усадку частиц ZrO₂ и MgO, видимо, связано с

размером – более мелкие частицы оксида магния являются менее эффективными стопорами объёмной диффузии (диффузионно-вязкого течения).

Аналогичное влияние наноразмерных частиц проявляется и на кривых зависимости усадки от температуры.

Для алюмокомпозитов системы Al-Cu при температуре 650°C наблюдается максимальная усадка, по сравнению с алюмокомпозитом из порошка Al, что говорит об активации уплотнения при спекании при зернограничном проникновении легкоплавкой добавки Cu и об образовании θ -фазы.

На рис. 3.13 представлены зависимости усадки спеченных образцов от концентрации нанодисперсных добавок. Давление прессования составляло 400 МПа. Спекание длилось 120 минут при температуре 650 °С.

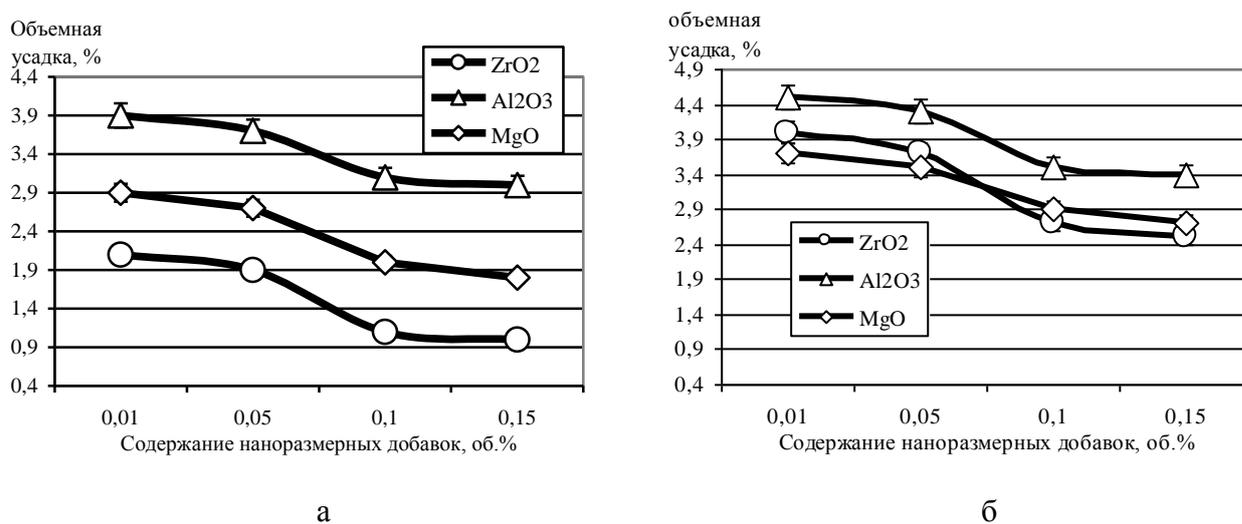


Рис. 3.13. Зависимость объемной усадки от концентрации нанодисперсных добавок:
а – матрица Al, б – матрица Al-Cu

Результаты исследований влияния оксидных нанодобавок на объемную усадку образцов после спекания показали, что для всех добавок усадка при спекании не превышает 4,5%. При концентрации наночастиц от 0,05 %об. и менее различия между усадкой алюминия с Al₂O₃, MgO и ZrO₂ не наблюдается, а при – 0,1-0,15 % об. в случае оксида алюминия усадка больше, что можно связать с когерентностью кристаллических решеток плёнок Al₂O₃ и вводимой наноразмерной добавки Al₂O₃.

Рациональными режимами спекания алюмокомпозитов были выбраны: температура спекания 650°C , скорость нагрева $11^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, время изотермической выдержки 120 мин (рис. 3.14).

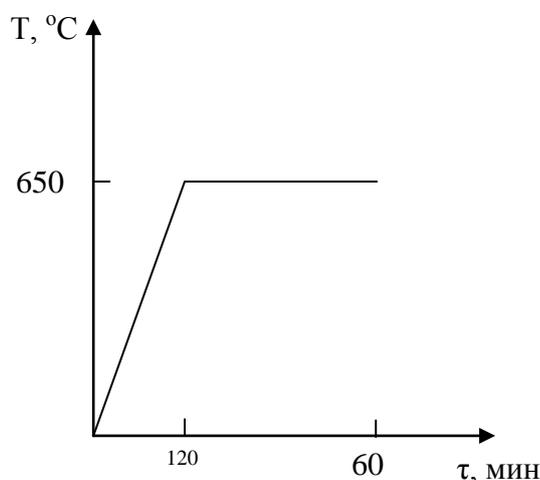


Рис. 3.14. Температурно-временная кривая спекания образцов №№1-10

В табл. 3.5 приведены данные по плотности прессовок и спечённых образцов КМ. В ряде случаев достигнута теоретическая плотность более 97%. В особенности добавки наночастиц влияют на повышение плотности КМ с медью.

Таблица 3.5

Плотности КМ в зависимости от состава

Наноккомпозит (для оксидов указаны объёмные %)	ρ неспеч., $\text{г}/\text{см}^3$	θ неспеч.	ρ спеч., $\text{г}/\text{см}^3$	θ спеч.
$\text{Al}+0,01\text{ZrO}_2$	2,63	-	2,64	97,8
$\text{Al}+0,05\text{ZrO}_2$	2,61	96,7	2,63	97,4
$\text{Al}+0,1\text{ZrO}_2$	2,60	96,3	2,63	97,4
$\text{Al}+0,15\text{ZrO}_2$	2,57	94,8	2,59	95,9
$\text{Al}+0,01\text{MgO}$	2,62	97,0	2,63	97,2
$\text{Al}+0,05\text{MgO}$	2,60	96,3	2,61	96,5
$\text{Al}+0,1\text{MgO}$	2,61	96,7	2,63	97,4
$\text{Al}+0,15\text{MgO}$	2,60	96,3	2,62	97,0
$\text{Al}+0,01\text{SiO}_2$	2,60	96,3	2,62	97,0
$\text{Al}+0,05\text{SiO}_2$	2,62	97,0	2,63	97,4
$\text{Al}+0,1\text{SiO}_2$	2,61	96,5	2,63	97,4

Продолжение таблицы 3.5

Al+0,15SiO ₂	2,63	97,4	2,65	98,2
Al+0,05Al ₂ O ₃	2,58	95,6	2,60	96,3
Al+0,1 Al ₂ O ₃	2,54	94,1	2,62	97,0
Al+0,15 Al ₂ O ₃	2,56	94,8	2,64	97,8
Al+Cu	2,47	90,8	2,51	92,3
Al+Cu+ 0,01MgO	2,62	96,3	2,67	98,2
Al+Cu+ 0,05MgO	2,52	92,6	2,57	94,5
Al+Cu+ 0,1MgO	2,64	97,1	2,68	98,5
Al+Cu+ 0,15MgO	2,65	97,4	2,69	98,9

3.5 Исследование микроструктуры алюмокомпозитов

Исследование микроструктуры образцов проводили на травленных образцах алюмокомпозитов. На рис. 3.15 представлена микроструктура спечённого алюминия АСД-4 без добавок наночастиц. В целом микроструктура имеет ровные мелкие зёрна, однако встречаются и аномально крупные. Средний размер зерна алюминия без нанодобавок около 7,1 мкм.

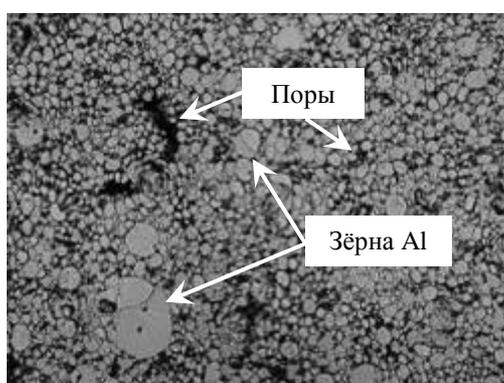


Рис. 3.15. Микроструктура образца спечённого порошка алюминия марки АСД-4 без нанодобавок

Ниже представлена микроструктура образцов алюминия с добавками наночастиц оксида алюминия с концентрацией 0,1 и 0,15 % об. (рис. 3.16 а,б). Плотность образцов составила 2,62 и 2,64 г/см³, соответственно.

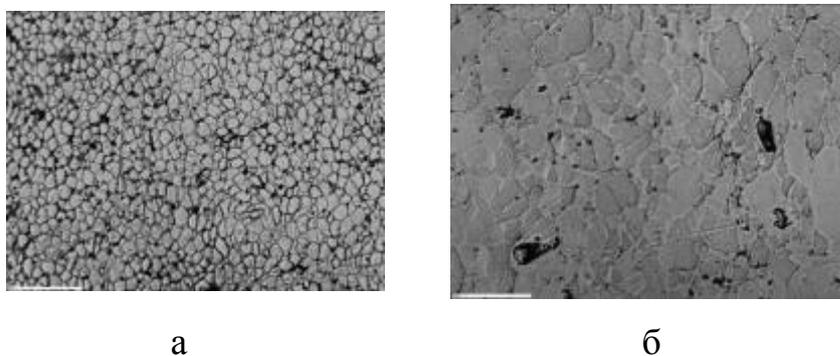


Рис. 3.16. Микроструктура алюмокомпозита с: а - 0,1%об. наночастиц Al_2O_3 ,
б - 0,15%об. наночастиц Al_2O_3

Из полученных результатов видно, что образцы, модифицированные нанодисперсными добавками имеют меньший размер зерна, что подтверждает гипотезу об измельчении наночастицами структуры алюмокомпозита.

Методом сканирующей электронной микроскопии производилось изучение микроструктуры алюмокомпозитов упрочненных наночастицами. Целью данного исследования было изучение характера распределения наночастиц в объеме алюмокомпозита.

На снимках РЭМ алюмокомпозита с наночастицами ZrO_2 видно (рис. 3.17), что встречаются как отдельные наночастицы ZrO_2 , так и их агрегаты, расположенные по границам зёрен алюминия. Зёрна имеют различные размеры, но в структуре отсутствуют аномально крупные.

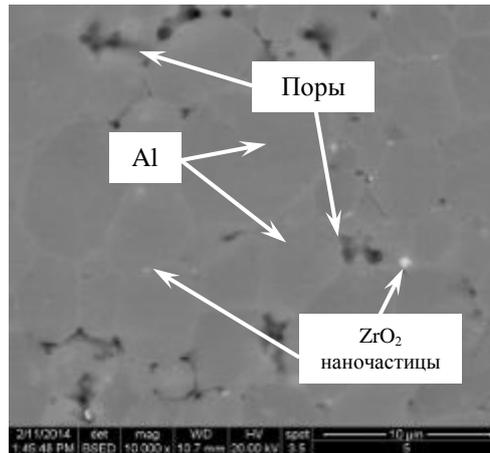


Рис. 3.17. Микроструктура образца Al+0,01ZrO₂, РЭМ

На снимках РЭМ (рис. 3.18 а и б) видны крупные кластеры наночастиц ZrO₂, расположенные по границам зёрен. В целом кластеры имеют равномерное распределение в матрице. При большем увеличении обнаружено большое количество отдельных наночастиц размером 30-40 нм, располагающихся между зёрнами матрицы.

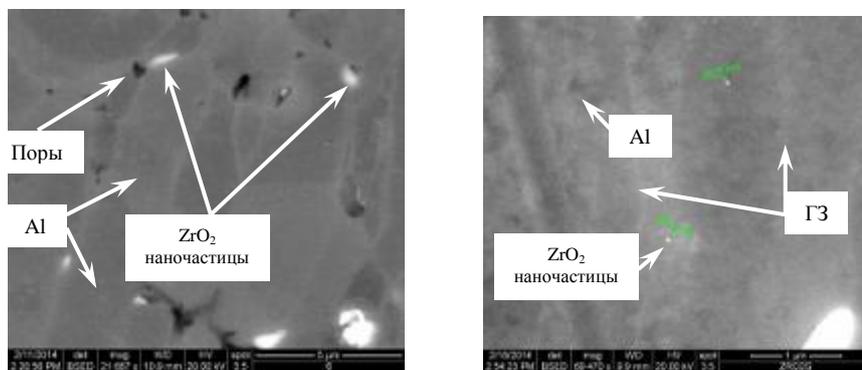


Рис. 3.18. Микроструктуры образца Al+0,05ZrO₂, РЭМ, (ГЗ – границы зёрен)

На микроструктуре алюмокомпозита с 0,1 %об. ZrO₂ с РЭМ видны крупные кластеры наночастиц, расположенные по границам зёрен. Имеются участки, где крупные кластеры имеют вермикулярную форму, повторяющую участки границы зерна (рис. 3.19).

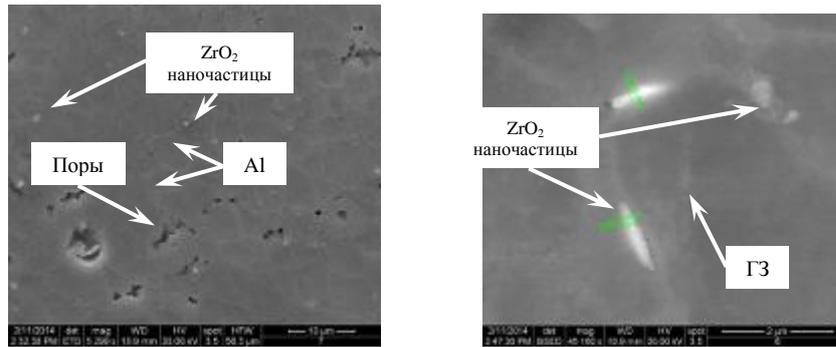


Рис. 3.19. Фотографии микроструктуры образца $\text{Al}+0,1\text{ZrO}_2$ с вермикулярными кластерами наночастиц, РЭМ

На рис. 3.20 показана микроструктура композита $\text{Al}+0,15\text{ZrO}_2$ с РЭМ. Видны кластеры наночастиц оксида циркония, равномерно распределённые по границам зёрен. Некоторые кластеры имеют вермикулярную форму, но по длине меньше, чем в алюмокомпозите с 0,1 %об. ZrO_2 .

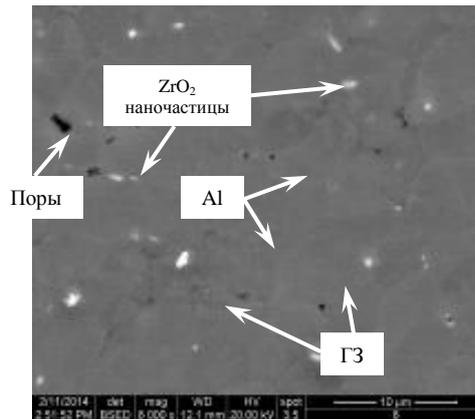
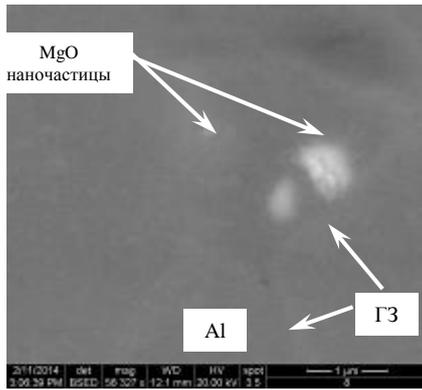
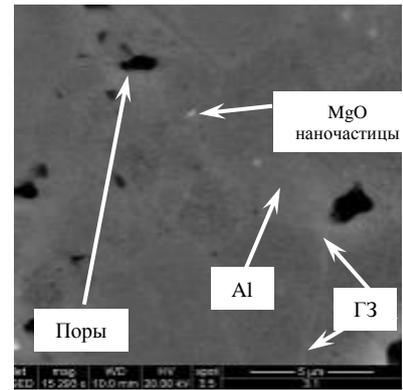


Рис. 3.20. Микроструктуры образца алюмокомпозита с 0,15 %об. ZrO_2 , РЭМ

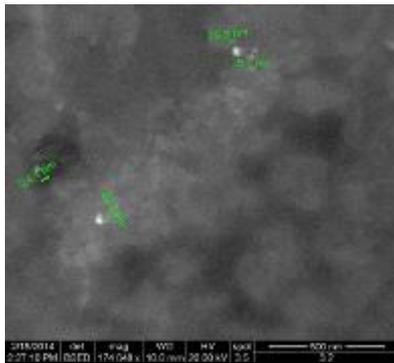
На рис. 3.21 показаны снимки с РЭМ микроструктуры алюминия, упрочненного малыми добавками наночастиц оксида магния. Из микроструктуры видно, что наночастицы или агрегаты наночастиц расположены по границам зёрен алюминия. Кроме агрегатов встречаются заметное количество отдельных наночастиц или мелких кластеров размерами 15-30 нм.



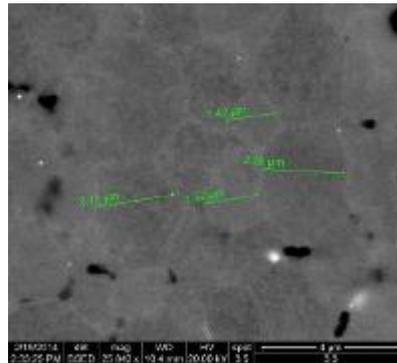
Al+0,01MgO



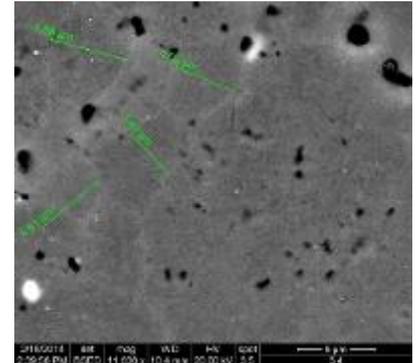
Al+0,05MgO



Al+0,01MgO



Al+0,1MgO



Al+0,15MgO

Рис. 3.21. Микроструктуры образца алюмокомпозита с наночастицами оксида магния, РЭМ

На рис. 3.22 представлены снимки ПЭМ образцов алюмокомпозитов с наночастицами MgO. На снимках с MgO видны кластеры наночастиц оксида магния, расположенные по границам зёрен алюминия. Кроме того, обнаружены мелкие наноразмерные плёнки оксида алюминия, традиционно присутствующего на частицах металла.

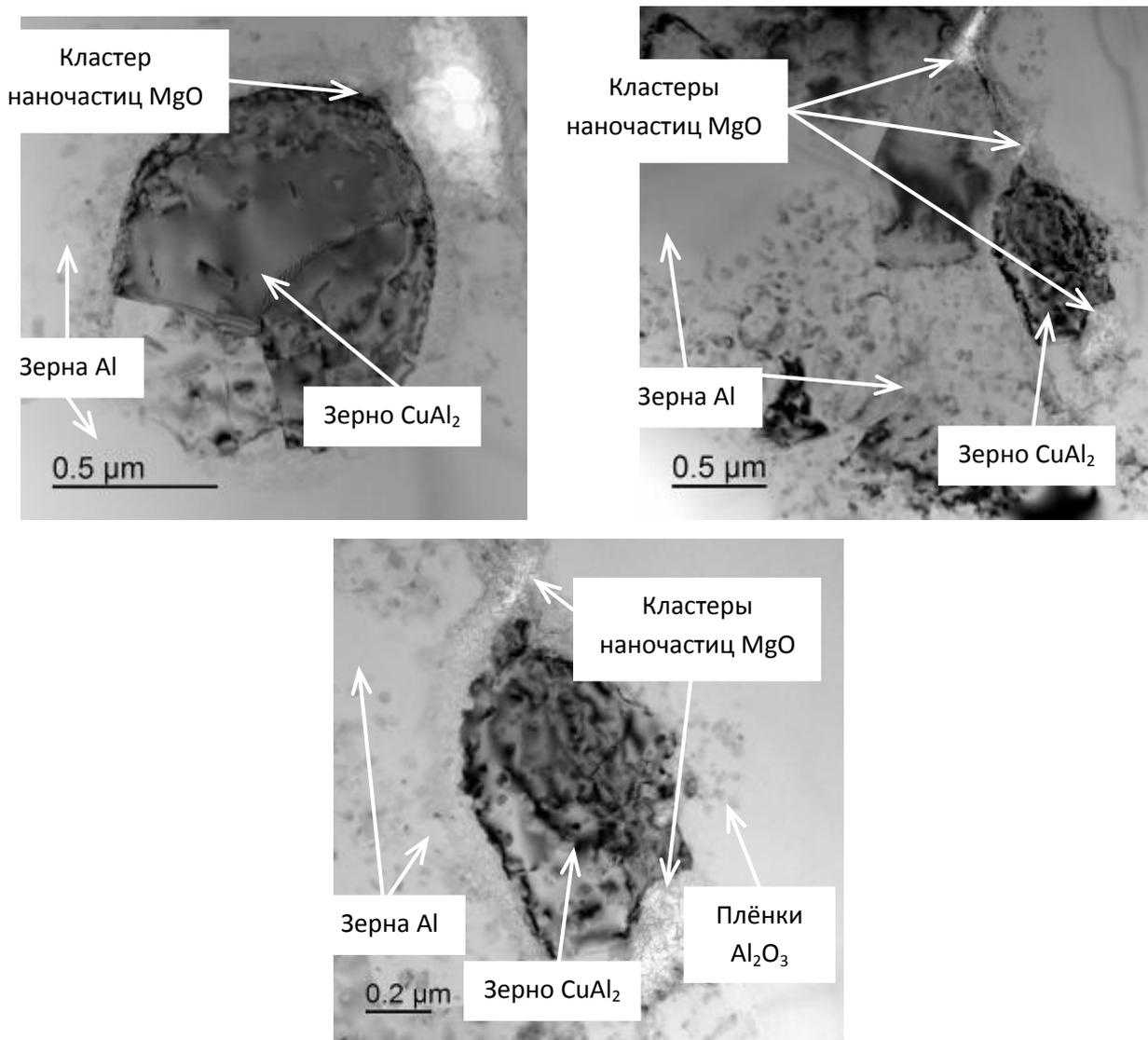
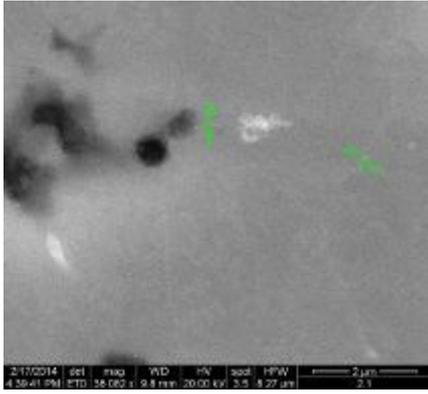
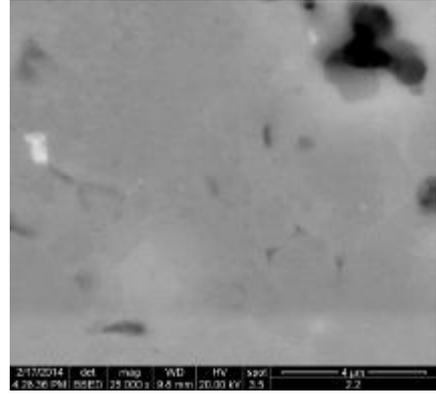
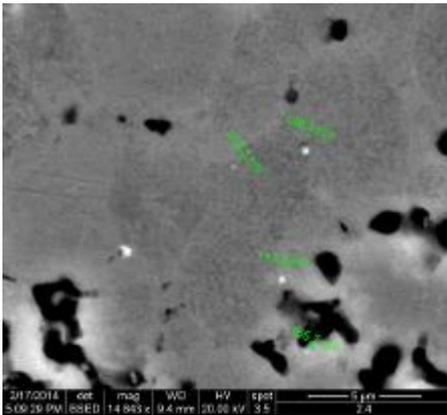
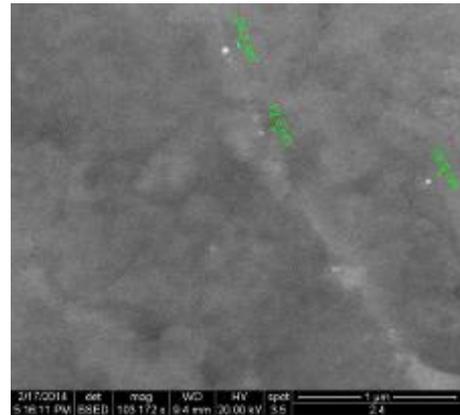


Рис. 3.22. Алюмокомпозит с наночастицами MgO.

На рис. 3.23 изображены снимки РЭМ алюмокомпозита, содержащего наночастицы оксида кремния. Можно констатировать, что наночастицы или агрегаты наночастиц располагаются на границах зёрен алюминия. Средний размер зёрен равнялся 2,9-3,9 мкм. Следует отметить, что средний диаметр исходного нанопорошка аэросила равнялся 5 нм, вследствие чего, диспергирование и смешение с матрицей этого компонента представляло определённые трудности. Нанопорошок был сильно склонен к агрегированию, в отличие от предыдущих нанопорошков, полученных в плазме и обладающих более пассивной поверхностью.

Al+0,01SiO₂Al+0,05SiO₂Al+0,15SiO₂Al+0,15SiO₂Рис. 3.23. Микроструктура образца алюмокомпозита Al+SiO₂

На снимках алюмокомпозита с частицами SiO₂ (рис. 3.24) видны сферические кластеры наночастиц, расположенные на границах и в тройных стыках зёрен матрицы. Также присутствуют наноразмерные плёнки оксида алюминия.

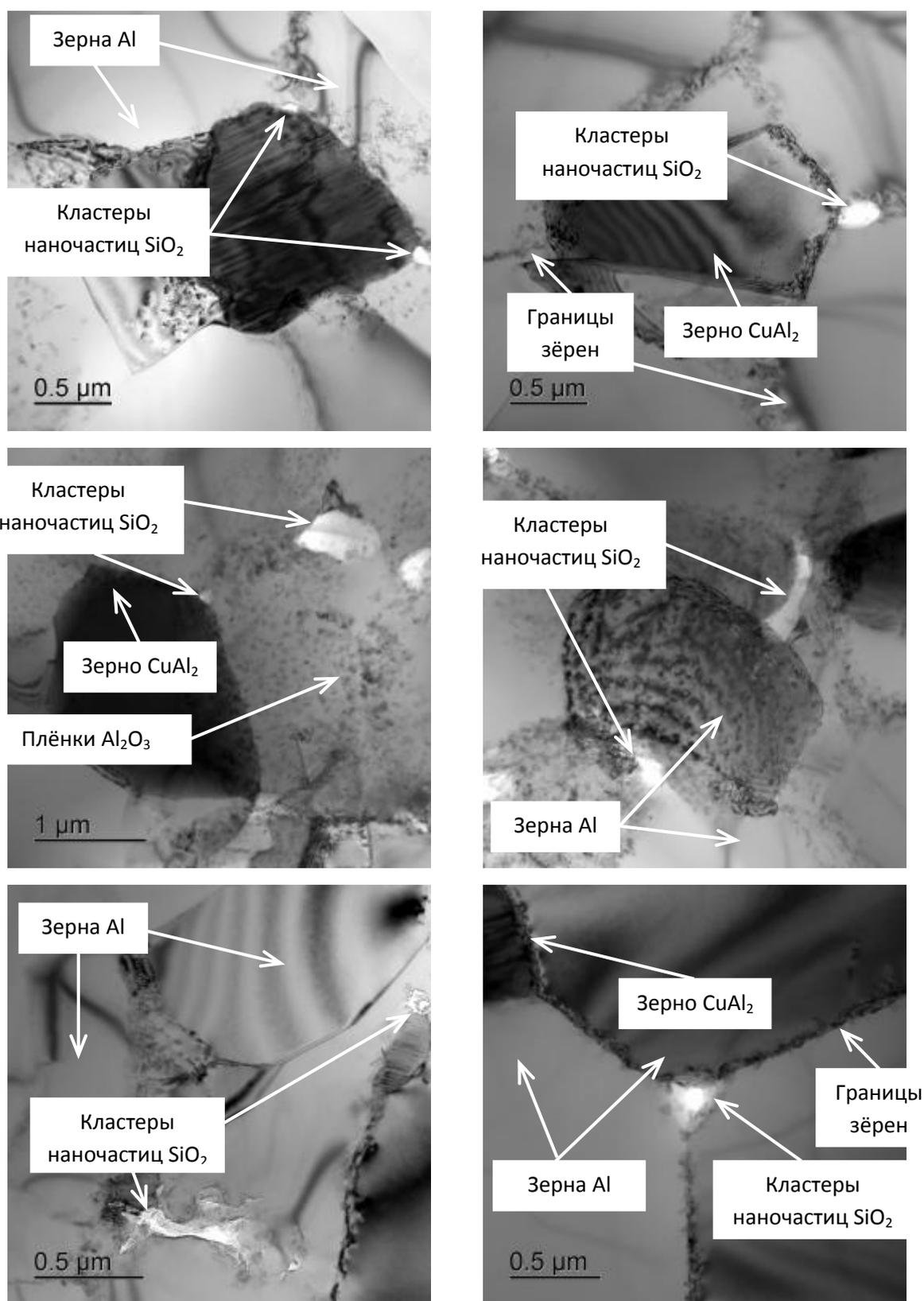


Рис. 3.24. Алюмокомпозит с наночастицами оксида кремния

Был проведен анализ получаемых размеров зерен алюмокомпозитов от количества введенных наночастиц. Данная зависимость представлена на рис. 3.25.

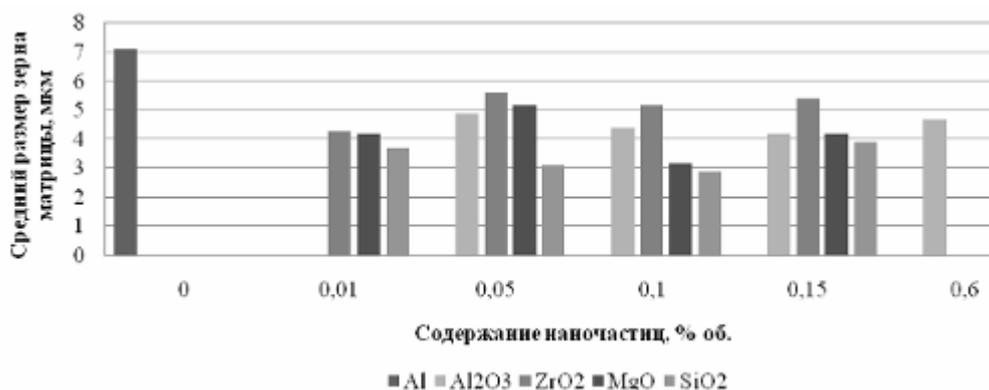


Рис. 3.25. Зависимость среднего размера зёрен алюминия от типа и концентрации наночастиц (средний диаметр наночастиц: ZrO₂-30 нм, Al₂O₃-30 нм, SiO₂-5 нм, MgO-20 нм)

Из данной зависимости следует, что наименьший размер зерен в алюмокомпозите наблюдается при введении 0,05 и 0,1 %об. наночастиц аэросила. Это происходит вследствие малого размера SiO₂, частицы которого обволакивают зерна алюминия и препятствуют процессам рекристаллизации протекающим во время спекания.

На рис. 3.26 показана микроструктура композитов Al-4Cu/MgO.

Исходя из анализа оптических и РЭМ изображений микроструктуры КМ с матрицей алюминий-медь (рис. 3.27), можно сделать вывод о влиянии нанодобавок на интенсивность роста зерна алюминия. Видно, что с увеличением концентрации наночастиц оксида магния от 0,01 до 0,15 %об. появляются крупные зёрна с обильным количеством зон Гинье-Престона внутри себя. Кроме того, существует тенденция выделения второй фазы θ -CuAl₂ (что подтверждается РФА) по границам зёрен алюминия в виде глобулярных и вермикулярных включений. В результате наблюдается синергетический эффект от внесения в порошок алюминий порошковой меди и микроконцентраций наночастиц оксида магния в виде упрочнения алюмокомпозита по различным механизмам.

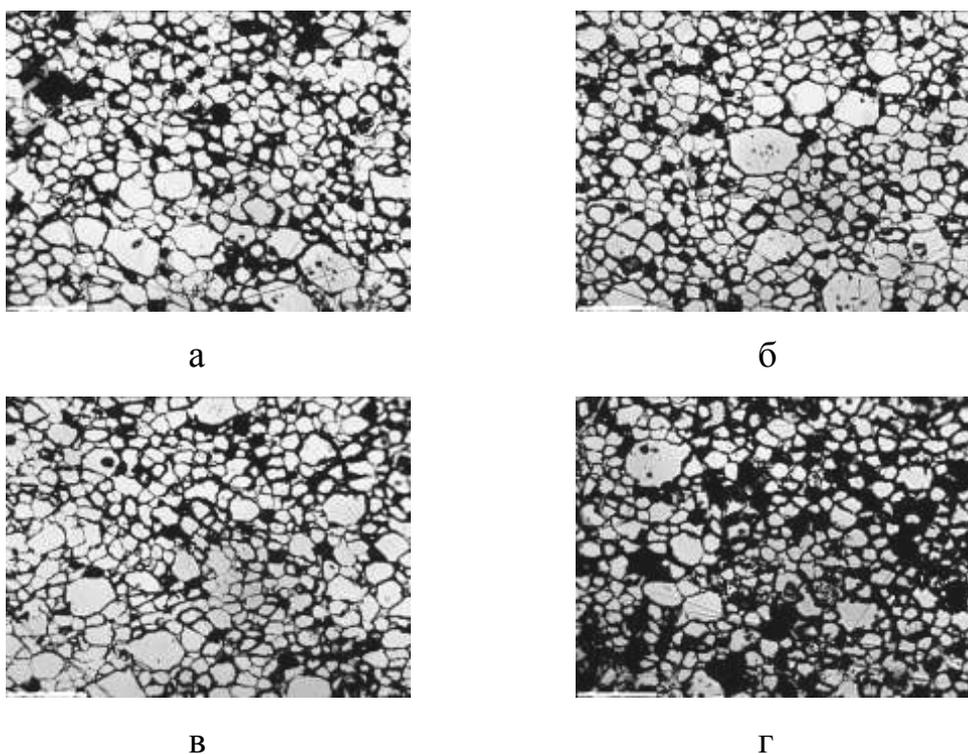


Рис. 3.26. Микроструктура образцов алюмокомпозитов, легированных: а - Al+Cu/0,01MgO, б - Al+Cu/0,05MgO, в - Al+Cu/0,1MgO, г - Al+Cu/0,15MgO

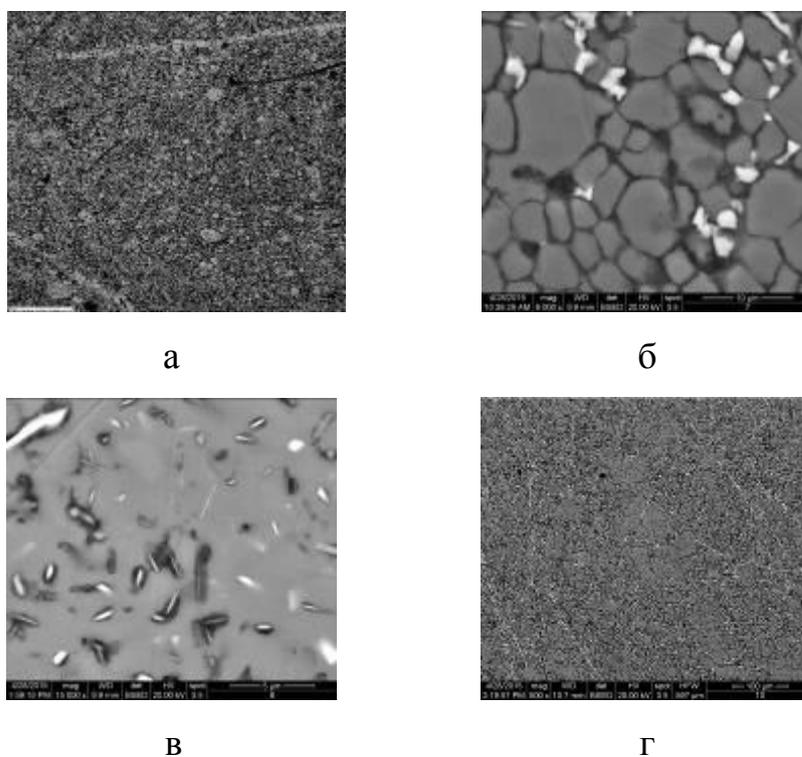


Рис. 3.27. Микроструктура алюмокомпозитов Al-Cu-MgO:
а - 0,01, б - 0,1, в,г - 0,15, %об. MgO

3.6 Выводы

1. Установлено, что полидисперсные порошки полученного оксида циркония состоят из наночастиц с присутствием частиц микронного диапазона размеров, наночастицы имеют сферическую форму. Из результатов классификации порошков на фракции следует, что содержание микронной фракции составляет 1 - 3 масс. %. Эта фракция состоит из частиц с размерами до 40 – 50 мкм, частицы имеют как сферическую, так и неправильную форму. Частицы неправильной формы представляют собой спечённые агрегаты, состоящие из первичных наночастиц. Анализ дисперсного состава свидетельствует о сильной агрегированности наночастиц в полученных порошках. Показано, что удельная поверхность полученных порошков изменялась от 18 до 32 м²/г, что соответствует среднему диаметру частиц $d_{32} = 58 - 33$ нм. Увеличение расхода хлорида циркония, также как энтальпии плазменного потока, приводило к снижению величины удельной поверхности.

2. При изучении формуемости и уплотняемости алюмокомпозитов. Содержащих наноразмерные добавки повышение концентрации наночастиц SiO₂ и MgO с 0,01 до 0,15% об. практически не влияет на относительную плотность. В случае с добавками наночастиц оксида алюминия и оксида циркония при их концентрации для первого 0,1-0,15 %об., а для второго – 0,15% об. происходит падение относительной плотности прессовки, что связано с повышенной кластеризацией этих оксидов. Формуемость алюмокомпозита Al-Cu происходит падение относительной плотности при концентрации наночастиц MgO 0,05 % об., что связано с неравномерностью распределения кластеров наночастиц в матрице алюминия. Оптимальным давлением прессования было выбрано 400 МПа.

3. При изучении процесса спекания алюмокомпозитов содержащих наночастицы было установлено, что они тормозят усадку, т.к. наночастицы препятствуют созданию межчастичных связей между частицами алюминия, благодаря их большой поверхности, наночастицы обволакивают частицы порошка алюминия и процесс спекания тормозится. Наноразмерные частицы по причине

своей большой поверхностной энергии вызывают сильные искажения кристаллической решетки алюминия, и подобная искаженная решетка является хорошим источником различных дефектов, которые в свою очередь создают барьерный слой и тормозят диффузию. Поэтому сегрегация наночастиц на границах зерен алюминия будет тормозить усадку из-за торможения зернограницной диффузии. При этом на усадку оказывает влияние и наличие адсорбированного газа на поверхности наночастиц и спирта, оставшегося при ультразвуковом смешивании.

4. По распределению наночастиц в матрице лучшие результаты наблюдались у алюмокомпозитов с минимальным содержанием нанодобавок (Al_2O_3 – 0,05 %об., ZrO_2 – 0,01 %об., MgO – 0,01 %об., SiO_2 – 0,01 %об.), что связано с меньшей агрегированностью при меньшем количестве наночастиц и более лёгкими условиями разбиения агрегатов и распределения нанодобавок внутри матрицы в процессе смешения. В случае с концентрациями нанодобавок более 0,05 %об. происходит интенсивная агрегация наночастиц в процессе смешения с порошком алюминия. Образующиеся агрегаты достигают размеров до 0,5 мкм, что способствует ухудшению свойств за счёт роста пористости.

5. Средний размер зерна для различных алюмокомпозитов был в интервале 2,9-9,6 мкм. Наименьшее значение соответствовало композиту с 0,1%об. оксида кремния и равнялось 2,9 мкм, спрессованному при 400 МПа. Наночастицы используемых оксидов располагались отдельно или в виде агрегатов по границам зёрен алюминия.

6. Для алюминия с добавками меди было установлено, что наночастицы оксида магния с увеличением концентрации приводят к большему растворению меди внутри зёрен алюминия с их последующим ростом. А фаза CuAl_2 образуется в алюминии в виде зон Гинье-Престона или выделяется по границам зёрен матрицы в виде глобул или вермикулярных включений. При этом, добавки наночастиц существенно повышают плотность КМ с медью.

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЁННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ

Композиционные материалы из алюминия, применяемые в ракетно-космической технике (РКТ) и авиастроении должны обладать высокой прочностью, пластичностью, высокими удельными характеристиками, которые позволяют эффективно эксплуатировать их при различных видах нагрузок, в том числе и динамических. Поэтому имеется потребность в создании новых композиционных материалов с улучшенными прочностными и пластическими показателями. Актуальным вопросом остаётся изучение влияния микродобавок наночастиц оксидов на свойства КМ.

4.1. Определение твёрдости алюмокомпозитов по Бринеллю

Присутствие в алюмокомпозите наноразмерных частиц, которые равномерно распределенных в объеме, может существенно увеличить его твердость. Наноразмерные частицы будут способствовать затруднению движения дислокаций за счет следующих механизмов:

- дисперсного упрочнения;
- получения мелкозернистой структуры за счет того, что наноразмерные частицы будут препятствовать росту зерен.

Если же наноразмерные частицы неравномерно распределены в объеме материала, они могут образовывать крупные конгломераты в порах материала, не давая положительного эффекта.

Методика определения твердости образцов описана в пункте 2.3.3.

Были получены экспериментальные зависимости твердости по Бринеллю образцов от типа введенной нанодисперсной добавки и ее концентрации. На рис. 4.1 представлены зависимости твердости алюмокомпозитов с разными матрицами, спеченных при 650 °С в течение 120 минут, от концентрации и типа

нанодисперсных добавок. Прирост твёрдости для алюминиевой матрицы составил около 30% (34,4НВ) при вводе 0,15 %об. наночастиц оксида алюминия. В случае с матрицей на основе Al-Cu максимальное повышение твёрдости по Бринеллю отмечено у материала с 0,15 %об. оксида алюминия и составило 17% (68 НВ).

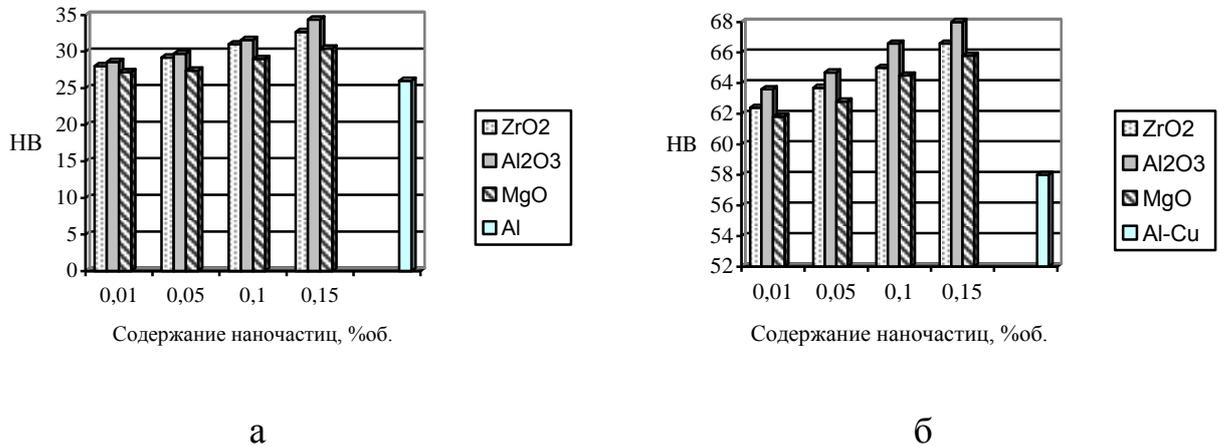


Рис. 4.1. Зависимость твердости алюмокомпозитов от концентрации и типа нанодисперсных добавок: а- алюминиевая матрица;
б – матрица Al-Cu

Чистый литой алюминий по справочным данным имеет твёрдость по Бринеллю равную 15 (500 кг, 10 мм) [87].

4.2. Определение твёрдости алюмокомпозитов по Виккерсу

Методика определения твердости по Виккерсу образцов КМ описана в п. 2.3.3. Полученные значения микротвёрдости по Виккерсу алюмокомпозитов представлена в табл. 4.1 и на рис. 4.2.

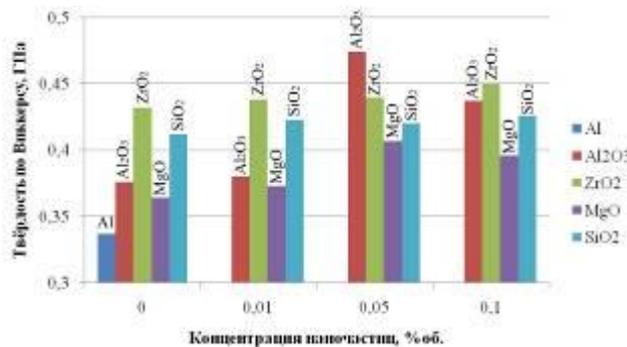
Из исследованных материалов наибольшей микротвердостью обладает алюмокомпозит с содержанием 0,1 % об. Al₂O₃ 0,474 ГПа. Это можно объяснить, тем что кристаллические решётки плёнки оксида алюминия и оксида алюминия когерентны, что способствует лучшей адгезии зёрен и оксид алюминия обладает наивысшем из использованных наночастиц модулем Юнга. Наибольшей твёрдостью в системе Al-Cu обладает материал с 0,05% об. наночастиц оксида циркония. Для

сравнения твёрдость HV спечённого алюминия без нанодобавок составляет 0,337 ГПа.

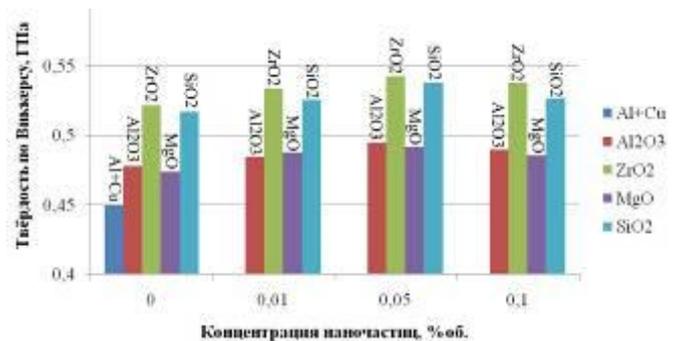
Таблица 4.1

Твёрдость по Виккерсу алюмокомпозитов

Материалы	Содержание наночастиц, %об.				
	0	0,01	0,05	0,1	0,15
Al	0,337	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	0,376	0,38	0,474	0,437
ZrO ₂	-	0,432	0,438	0,44	0,45
MgO	-	0,364	0,373	0,407	0,396
SiO ₂	-	0,412	0,423	0,42	0,426
Al+Cu	0,45	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	0,522	0,534	0,543	0,538
ZrO ₂	-	0,478	0,485	0,495	0,49
MgO	-	0,474	0,488	0,492	0,486
SiO ₂	-	0,517	0,526	0,531	0,527



а



б

Рис. 4.2 Твёрдость алюмокомпозитов по Виккерсу: а – матрица Al;

б – матрица Al+Cu

Повышение твердости и микротвердости алюмокомпозита с наноразмерными упрочняющими оксидными добавками можно объяснить наличием межчастичных

полей искажений, формируемых вокруг наночастиц, в рамках градиентной теории упругости. (см. п. 1.2.1).

4.3 Определение прочностных характеристик алюмокомпозитов

В исследованиях последних лет [4–8] все большее внимание уделяется изучению деталей механизма разрушения при сжимающих нагрузках и их связи со структурой материала с тем, чтобы найти новые области применения техники ударных волн для решения задач материаловедения, физики прочности и пластичности. Поэтому было проведено исследование определения предела прочности при сжатии, а также модуля упругости (табл. 4.2) и условного предела текучести (табл. 4.3, рис. 4.4) по ГОСТ 25503-97. Максимальны модуль Юнга для материала с матрицей из алюминия был отмечен у композита с 0,01 %об. ZrO_2 и с 0,15% об. MgO , который в обоих случаях был равен 75 ГПа. В случае матрицы, легированной медью, этот показатель достигал 75 ГПа при содержании оксида кремния 0,15 %об.

Предел текучести алюминия, модифицированного наночастицами Al_2O_3 в количестве 0,01 %об. был максимальным среди всех и составил 92 МПа. Чистый алюминий имел предел текучести 52 МПа.

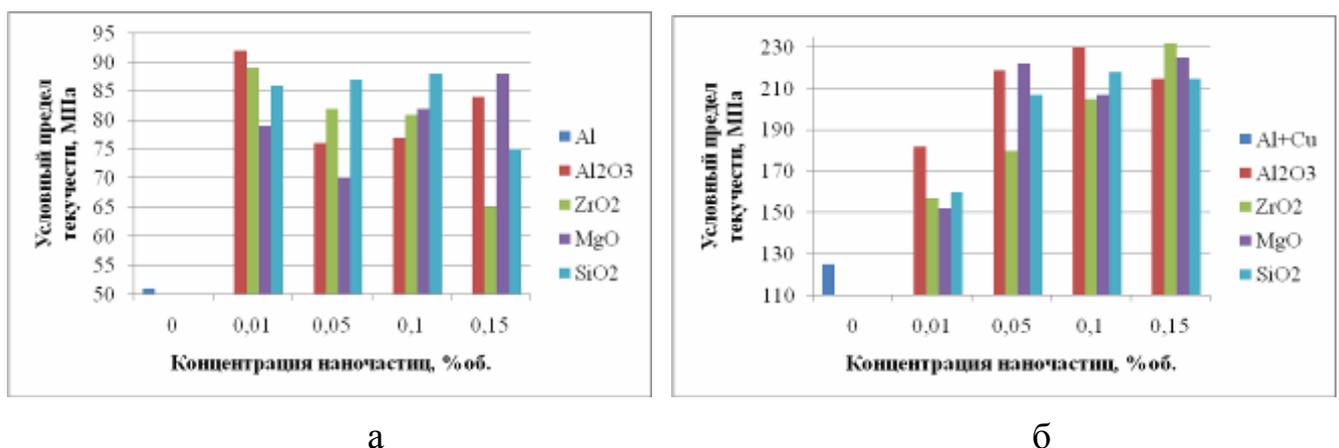


Рис. 4.3. Зависимости условного предела текучести алюмокомпозитов от типа и количества наночастиц: а – матрица Al; б – матрица Al-Cu

Модуль упругости алюмокомпозитов, ГПа

Материалы	Содержание наночастиц, %об.				
	0	0,01	0,05	0,1	0,15
Al	62	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	62	65	68	70
ZrO ₂	-	75	67	61	65
MgO	-	63	60	70	75
SiO ₂	-	65	67	71	65
Al+Cu	70	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	68	69	68	70
ZrO ₂	-	72	73	71	71
MgO	-	69	69	71	73
SiO ₂	-	70	72	74	75

Таблица 4.3

Условный предел текучести алюмокомпозитов, МПа

Материалы	Содержание наночастиц, %об.				
	0	0,01	0,05	0,1	0,15
Al	51	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	92	76	77	84
ZrO ₂	-	89	82	81	65
MgO	-	79	70	82	88
SiO ₂	-	86	87	88	75
Al+Cu	125	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	182	219	230	215
ZrO ₂	-	157	180	205	232
MgO	-	152	222	207	225
SiO ₂	-	160	207	218	215

В случае с легированной матрицей условный предел текучести достигал 232 МПа для количества наночастиц оксида циркония, равного 0,15 %об.

Методика определения предела прочности при поперечном изгибе описана в п. 2.4.2. Были получены экспериментальные зависимости предела прочности образцов при поперечном изгибе от типа вводимой в порошковую шихту нанодисперсной добавки, ее концентрации табл. 4.4., рис. 4.4.

Из исследованных образцов наибольший предел прочности на изгиб имел алюминий, модифицированный 0,1 %об. наночастиц оксида циркония, который равнялся 265 МПа. Для легированных металлами композитов наивысший предел прочности на - изгиб 350 МПа, имел материал Al-Cu с 0,5 %об. наночастиц оксида алюминия, что почти на 30% выше, чем для материала без наночастиц.

На диаграммах предел прочности/концентрация наночастиц присутствуют максимумы: для матрицы алюминия – 0,1 %об., для матрицы алюминий-медь – 0,05 %об. наночастиц (рис. 4.4).

Чистый алюминий имеет низкую прочность при растяжении, были разработаны промышленно используемые порошковые алюминиевые сплавы САП-1 и САП-2, которые имеют прочность на растяжение 300-330 МПа. Благодаря высокой пластичности алюминия в современных алюминиевых сплавах удалось увеличить прочность почти на два порядка.

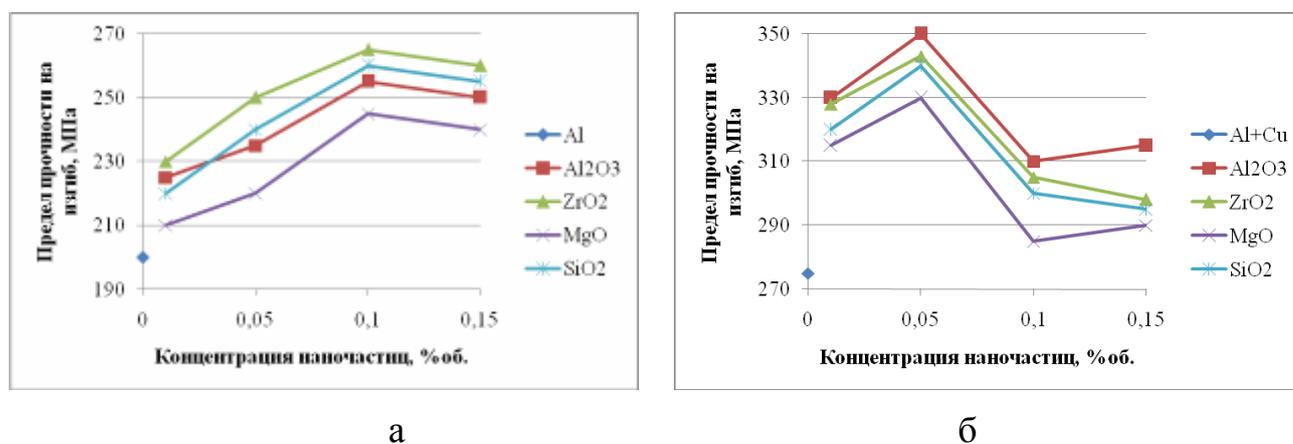


Рис. 4.4. Зависимости предела прочности на изгиб алюмокомпозита от типа и количества наночастиц: а – матрица Al; б – матрица Al-Cu

Предел прочности на изгиб алюмокомпозитов

Материалы	Содержание наночастиц, %об.				
	0	0,01	0,05	0,1	0,15
Al	200	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	225	235	255	250
ZrO ₂	-	230	250	265	260
MgO	-	210	220	245	240
SiO ₂	-	220	240	260	255
Al+Cu	275	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	330	350	310	315
ZrO ₂	-	328	343	305	298
MgO	-	315	330	285	290
SiO ₂	-	320	340	300	295

В данной работе были внесены наноразмерные упрочняющие частицы и достигнуто их равномерное распределение по объему материала. Были получены экспериментальные зависимости предела прочности образцов при растяжении от типа вводимой в порошковую шихту нанодисперсной добавки, и ее концентрации табл. 4.5, рис. 4.5

Таблица 4.5

Предел прочности на растяжение

Содержание наночастиц, %об.					
Материалы	0	0,01	0,05	0,1	0,15
Al	85	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	125	135	150	140
ZrO ₂	-	150	150	165	160
MgO	-	130	140	145	140
SiO ₂	-	145	160	160	155

Al+Cu	265	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	295	315	310	300
ZrO ₂	-	300	310	300	290
MgO	-	295	300	285	290
SiO ₂	-	280	290	300	295

Для материалов без легирующей меди, отмечено увеличение прочности по сравнению с алюминием без наночастиц, в среднем на 30-50% (максимальное значение 165 МПа для Al-0,1ZrO₂). В случае с медью увеличение предела прочности при растяжении составило в среднем 10-15% по сравнению с композитом без наночастиц (максимальное значение 315 МПа для Al-Cu+0,05Al₂O₃). Высокая прочность порошковых Al-Cu сплавов с наноразмерными добавками достигается за счет получения зон Гинье-Престона. Избыток вакансий внесенных наночастицами ускоряет процесс диффузии и указанные зоны формируются быстрее, чем ожидается с учетом равновесных коэффициентов диффузии. Для зон Гинье-Престона характерна очень высокая плотность ($\sim 10^{18}$ см⁻²).

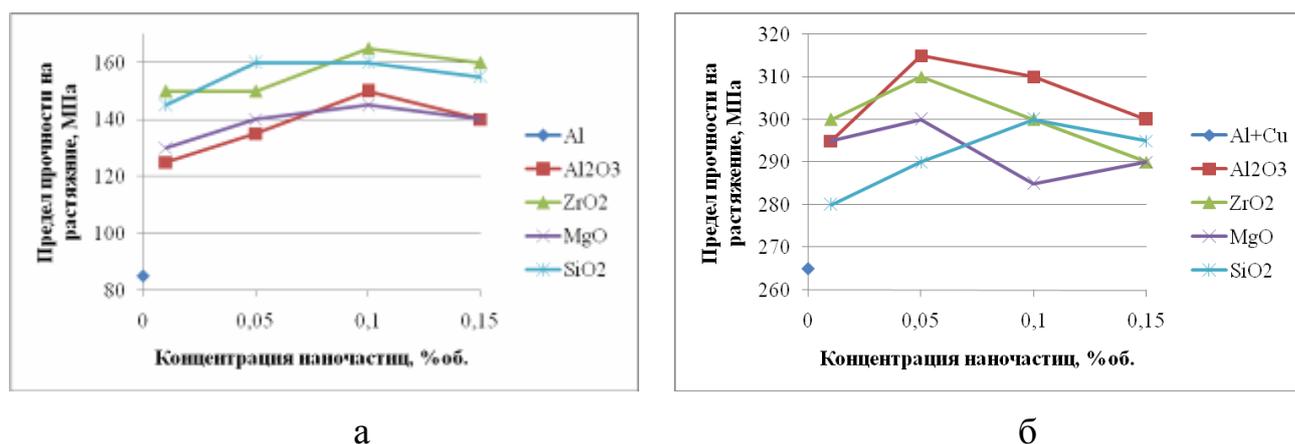


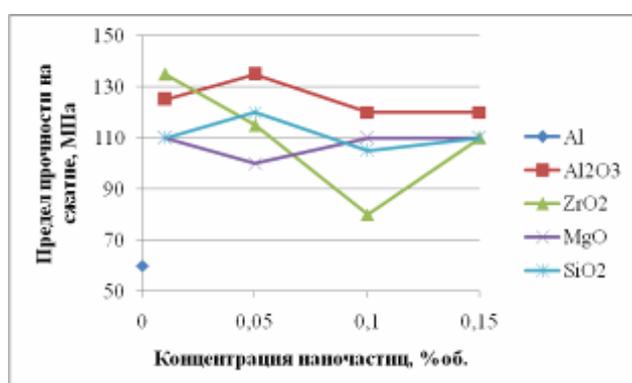
Рис. 4.5. Зависимости предела прочности на растяжение алюмокомпозитов от типа и концентрации наночастиц: а – матрица Al; б – матрица Al-Cu

При исследовании влияния на прочность при сжатии алюмокомпозитов добавок из ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 выяснилось, что если доля добавок составляла несколько сотых доли процента от объема материала, то наблюдалось повышение прочности алюмокомпозита на сжатие в среднем на 50 % для алюминиевой матрицы и на 40-80% для матрицы, легированной медью (табл. 4.6, рис. 4.6).

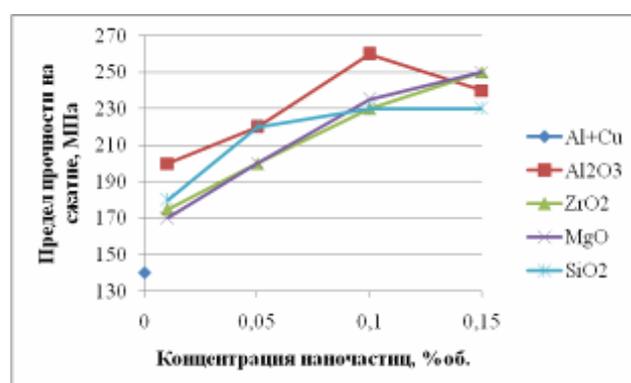
Таблица 4.6

Предел прочности на сжатие алюмокомпозитов

Материалы	Содержание наночастиц, %об.				
	0	0,01	0,05	0,1	0,15
Al	60	-	-	-	-
Al_2O_3	-	125	135	120	120
ZrO_2	-	135	115	80	110
MgO	-	110	100	110	110
SiO_2	-	110	120	105	110
Al+Cu	140	-	-	-	-
Al_2O_3	-	200	220	260	240
ZrO_2	-	175	200	230	250
MgO	-	170	200	235	250
SiO_2	-	180	220	230	230



а



б

Рис. 4.6. Зависимости предела прочности на сжатие алюмокомпозитов от типа и концентрации наночастиц: а – матрица Al; б – матрица Al-Cu

Упрочнение алюминия связано с тем, что наночастицы намного меньше частиц матрицы и ограничивают их рост при спекании. Поскольку наночастицы керамики располагаются по границам зёрен, они не могут привести к упрочнению по механизму Орована. Однако мелкие зёрна алюминия могут существенно способствовать упрочнению. Другим объяснением упрочнения может быть то, что связано с появлением дислокаций из-за разницы в коэффициентах теплопроводности при охлаждении композита от температуры спекания. Кроме того, это связано с тем, что от матрицы к наночастицам должно передаваться напряжение при нагрузке в случае хорошего контакта и низкой адгезионной повреждённости межфазных слоёв. Слабая адгезия приведёт к тому, что межфазный слой будет разрушен и эффективное напряжение не перейдёт от матрицы на наночастицу, т.е. упрочнения не произойдёт.

4.4 Определение жаростойкости алюмокомпозитов, упрочненных наноразмерными добавками

Алюмокомпозиты применяются при высоких температурах в окислительных средах. Поэтому большое значение имеет их жаростойкость

Изучалась жаростойкость на воздухе при температуре 600°C алюмокомпозитов, упрочненных наноразмерными добавками в концентрациях 0.01; 0,05; 0,1 и 0,15 об.% (рис. 4.6).

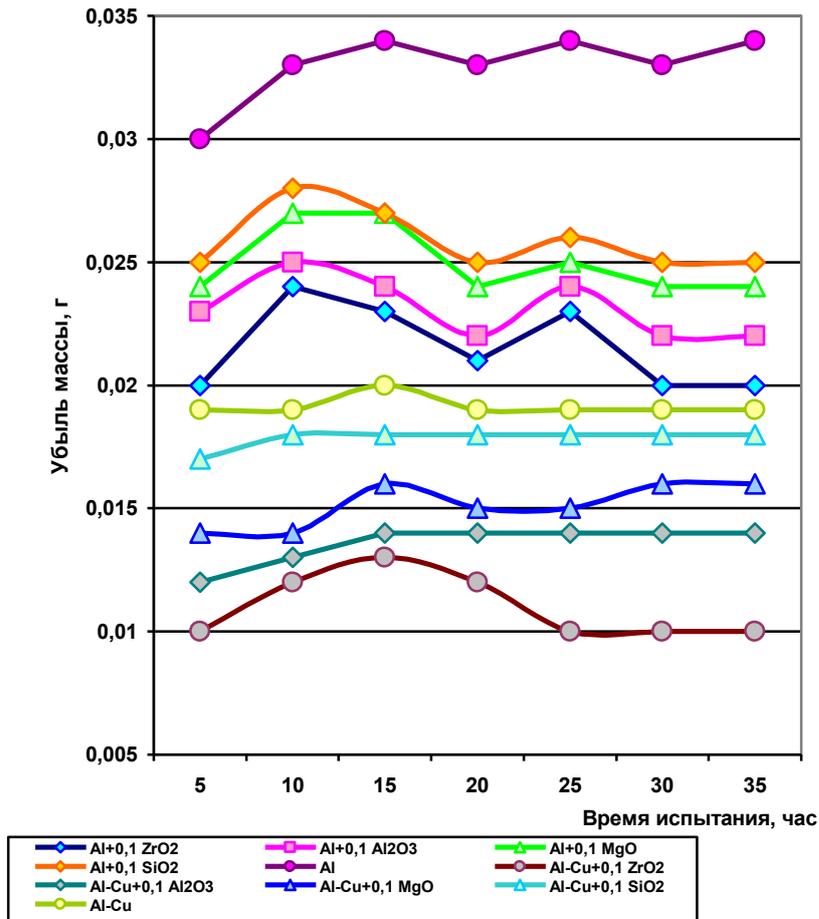


Рис. 4.7. Жаростойкость алюмокомпозитов, упрочненных наноразмерными добавками при 600 °С на воздухе

Жаростойкость Al-Cu сплавов упрочненных наноразмерными добавками выше, чем жаростойкость алюмокомпозитов Al с нанодобавками. Это можно объяснить возникновением зон Гинье-Престона, а также формирования интерметаллидной фазы CuAl_2 по границам зёрен матрицы. Кроме того, наночастицы, находящиеся по границам зёрен матрицы препятствуют диффузии окислителя. Также плёнка оксида алюминия, образующаяся при окислении, препятствует диффузии кислорода в тело зёрен.

4.5 Моделирование механических свойств алюмокомпозитов, армированных наночастицами с применением методов конечных элементов и градиентной теории упругости

Для проектирования состава КМ с целью достижения максимального прироста прочностных свойств при изменении концентрации наночастиц оксидов, было проведено моделирование использованием градиентной теории упругости и проведена верификация модели на разработанном КМ.

4.5.1 Идентификация параметров расчетных моделей

Для проведения расчетов необходимо идентифицировать все входные параметры применяемых математических моделей. Необходимо знать механические свойства матрицы и включений, объемное содержание включений, также необходимо оценить размер включений или их распределение по размеру. Будем предполагать, что наноразмерные включения обладают свойствами, соответствующими идеальной монокристаллической структуре. Приведенные ниже значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона наночастиц взяты из литературных источников, в которых проводилось моделирование упругих констант идеальной атомарной структуры соответствующих оксидных керамик с применением моделей молекулярной динамики.

Al_2O_3 — модуль Юнга 500 ГПа, коэффициент Пуассона 0,25 [94].

ZrO_2 —модуль Юнга 200 ГПа, коэффициент Пуассона 0,31 [95].

MgO —модуль Юнга 295 ГПа, коэффициент Пуассона 0,178 [96].

SiO_2 – модуль Юнга 78 ГПа, коэффициент Пуассона 0,175 [97].

Далее определим модуль упругости кластеров, которые образуются при агломерации наночастиц. Будем предполагать, что в кластерах реализуется максимальная плотная упаковка сферических частиц с объемным содержанием 74%. Остальное пространство занимают поры. В этом случае модуль Юнга кластера наночастиц будет составлять 293 ГПа, а коэффициент Пуассона – 0,24. Эти значения

получены на основании расчета по модели изолированного сферического включения-поры. Кластеры, образованные частицами оксида циркония будут иметь модуль Юнга 339 ГПа и коэффициент Пуассона – 0,28. Кластеры, образованные частицами оксида магния будут иметь модуль Юнга 339 ГПа и коэффициент Пуассона – 0,28.

Для расчетов необходимо определить свойства матрицы, в отсутствии пористости. Для этого на основе модели изолированной сферической поры [98] построим упругий участок деформирования образца композита, для которого известно из экспериментов значение пористости (7,1%), предела текучести и модуля Юнга (красный график на рис. 4.8). В процессе расчета мы подбираем значение модуля Юнга и предела текучести материала без пор таким образом, чтобы модель прогнозировала известные экспериментальные значения этих механических характеристик при заданном значении пористости. При этом будем считать, что коэффициент Пуассона материала не значительно зависит от пористости и составляет 0,33. Далее построим диаграмму деформации-напряжения, считая, что в матрице отсутствует пористость (зеленый график на рис. 4.8). Для вычислений используется предположение, что текучесть в материале наступает в тот момент, когда средние напряжения в матрице достигают значения предела текучести матричного сплава.

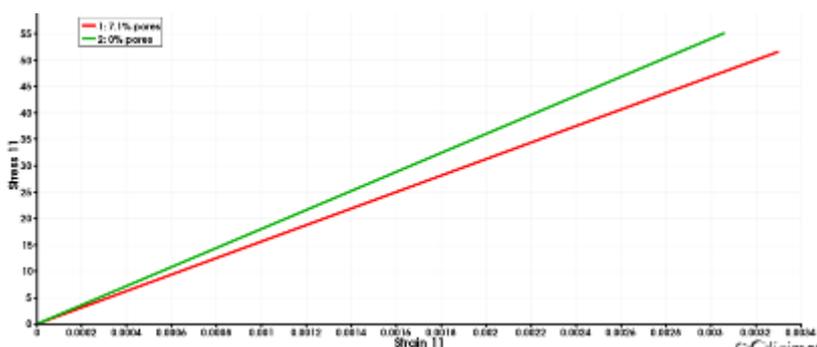


Рис. 4.8. Диаграммы напряжения-деформации для алюминиевой матрицы в случае наличия пористости (красный график - построен по данным эксперимента) и в отсутствии пор (зеленый график - прогноз)

В результате идентификации получаем, что модуль Юнга матричного сплава без пор должен составлять 18 ГПа, а предел текучести – 55 ГПа. Эти значения будем использовать в дальнейших расчетах.

Для аналитических расчетов необходимо оценить средний размер включений и кластеров в реализующейся структуре нанокompозитов. Результаты обработки микроснимков представлены на рис. 4.9-4.13. На рис. 4.9-4.12 представлены схематизированные карты распределения частиц на микроснимках шлифов образцов и рассчитанное распределение частиц по размерам (на графиках по оси X отложены размеры частиц в метрах, а по оси Y – относительное объемное содержание). Расчет среднего диаметра включений проводился по 90-процентной выборке включений с характерным размером (наиболее мелкие и наиболее крупные включения не учитывались). На рис. 4.13 представлены выявленные зависимости изменения среднего размера кластеров частиц от их объемного содержания.

Оценим зависимость предела текучести матрицы от размера зерна. Величина напряжений, при которых начинается скольжение дислокаций для алюминия известна: $\sigma_0 = 10$ МПа. Константу Холла-Петча определим на основе имеющихся экспериментальных данных для чистого алюминия, в случае размера зерна 7,1 мкм:

$$55 = 10 + K / \sqrt{7,1 \cdot 10^{-6}} \text{ [МПа]} \Rightarrow K = 0,12 \text{ МПа м}^{-0,5} \quad (4.1)$$

Таким образом, имеем следующую зависимость предела текучести от размера зерна для рассматриваемого алюминиевого сплава (рис. 4.14):

$$\sigma_T = 10 + 0,12 / \sqrt{d_0} \text{ МПа.} \quad (4.2)$$

Для расчетов также требуется определить свойства межфазных зон, возникающих вокруг включений. Для этого воспользуемся формулами (2), (3). В расчетах не будем учитывать зависимость свойств межфазных зон от размера включений (рис. 4.15) – приближенно будем использовать среднее значение для модуля Юнга и коэффициента Пуассона. Соответственно, получаем свойства зон вокруг частиц из оксида алюминия – 80 ГПа и 0,27, оксида циркония – 60 ГПа и 0,31, оксида магния – 35 ГПа и 0,22, оксида кремния – 22 ГПа и 0,22.

Все исходные данные, которые будут использованы при моделировании сведены в табл. 4.7. Здесь d_0 –размер зерна в матрице, d –размер частиц и их кластеров, E – модуль Юнга матрицы или включений, E_f – модуль Юнга межфазного слоя, ν – коэффициент Пуассона матрицы или включений, ν_f – коэффициент Пуассона межфазного слоя, h_f – толщина межфазного слоя.

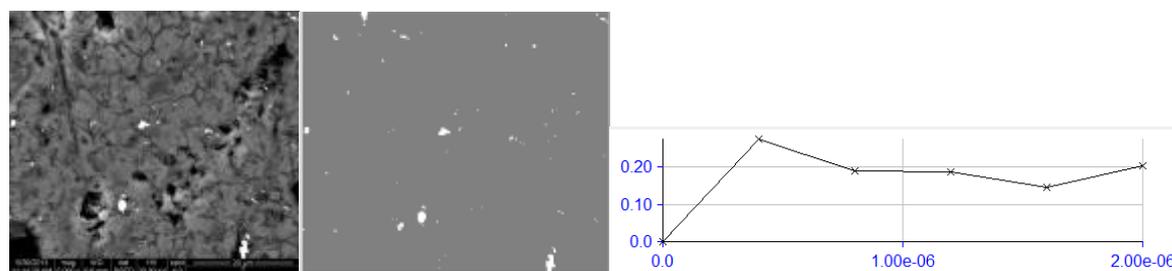
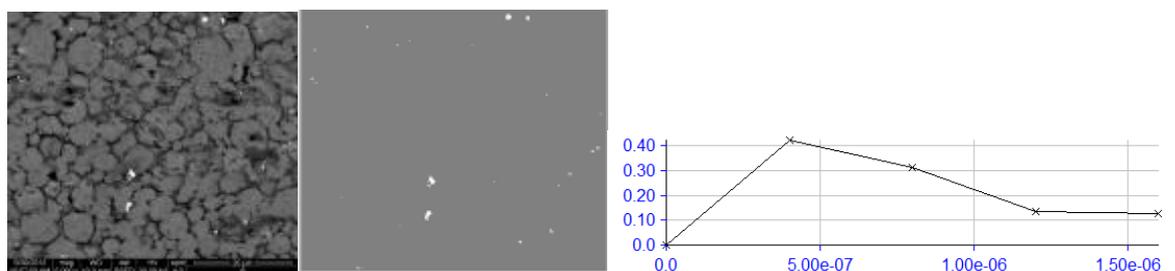
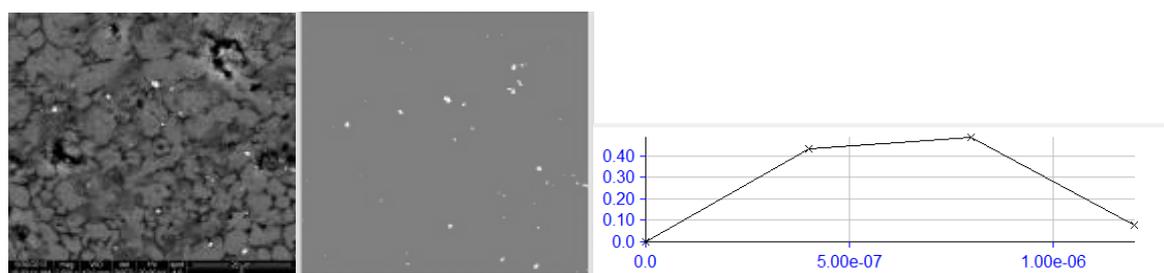
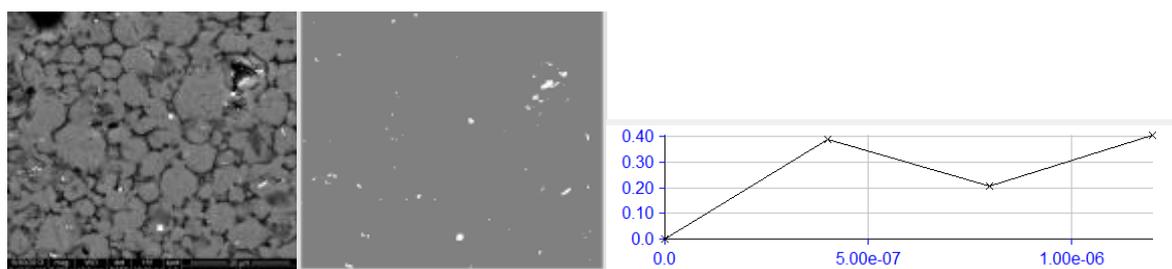
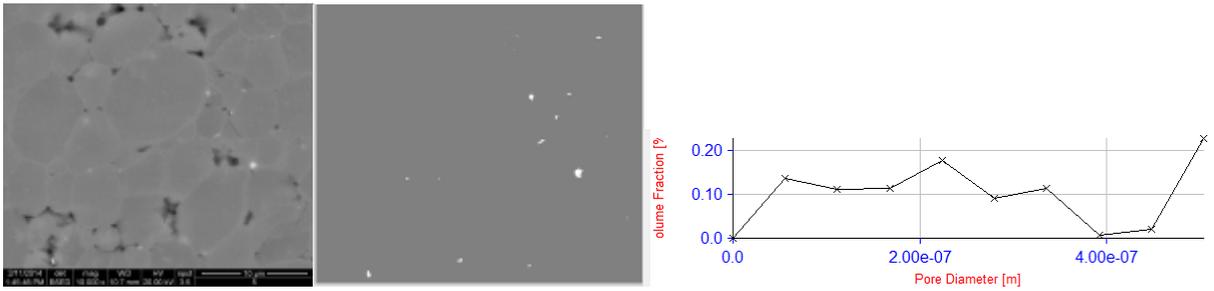
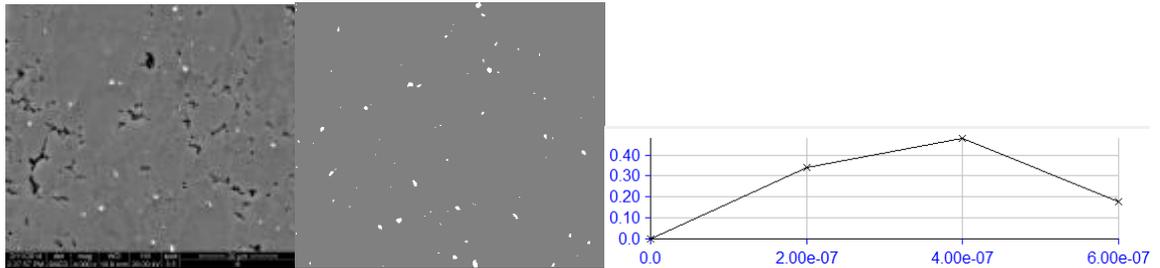


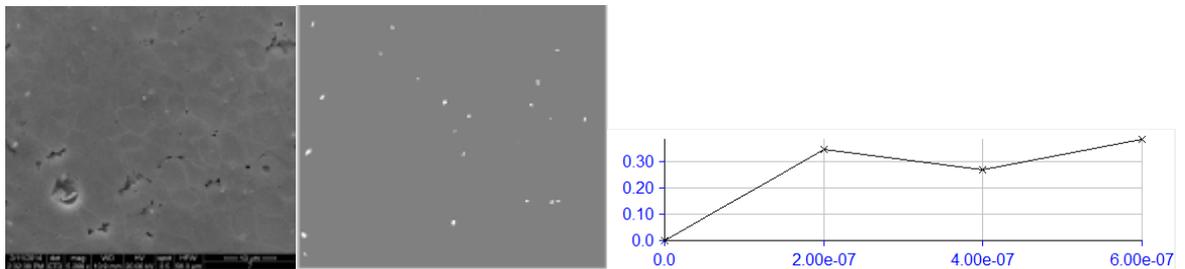
Рис. 4.9. Результаты анализа распределения по размерам частиц в композите $Al+Al_2O_3$



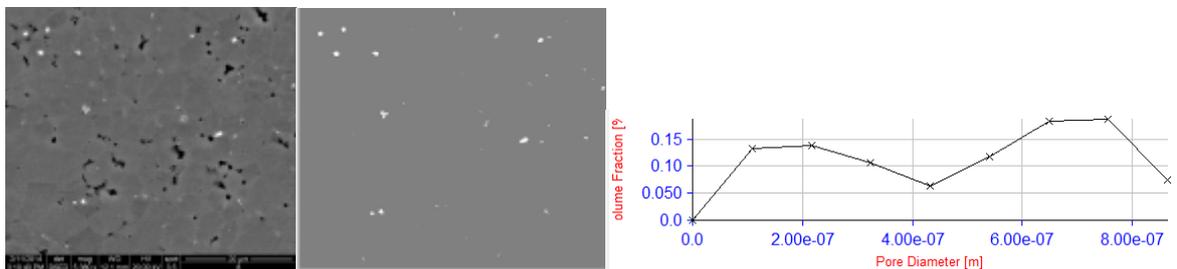
0,01% Средний диаметр включений: 220 нм



0,05% Средний диаметр включений: 370 нм

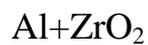


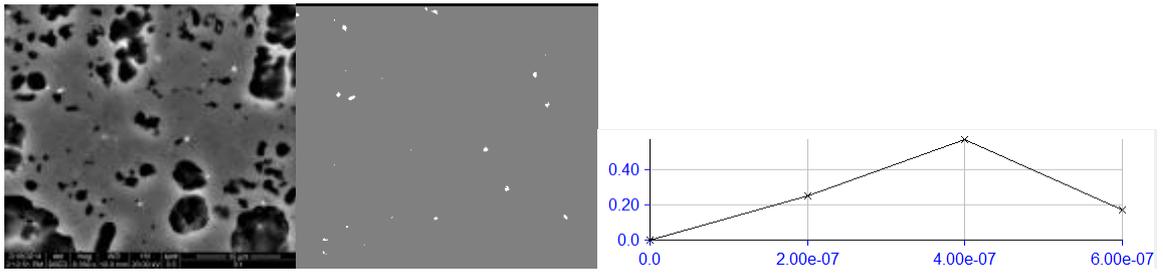
0,1% Средний диаметр включений: 410 нм



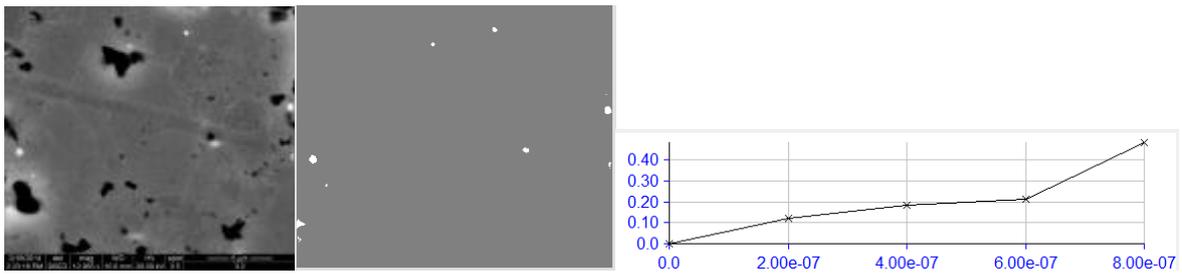
0,15% Средний диаметр включений: 500 нм

Рис. 4.10. Результаты анализа распределения по размерам частиц в композите

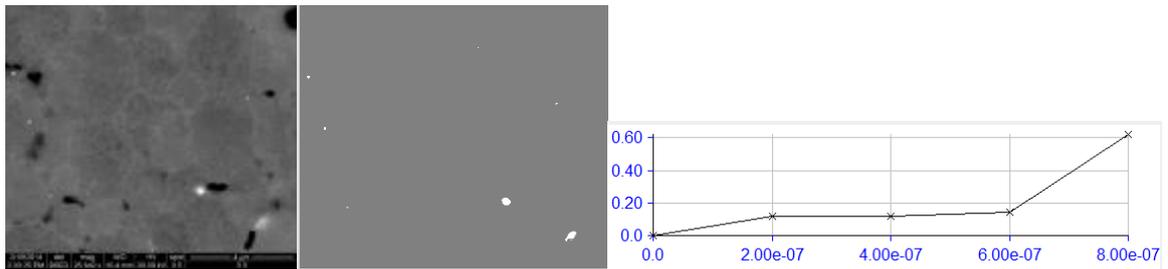




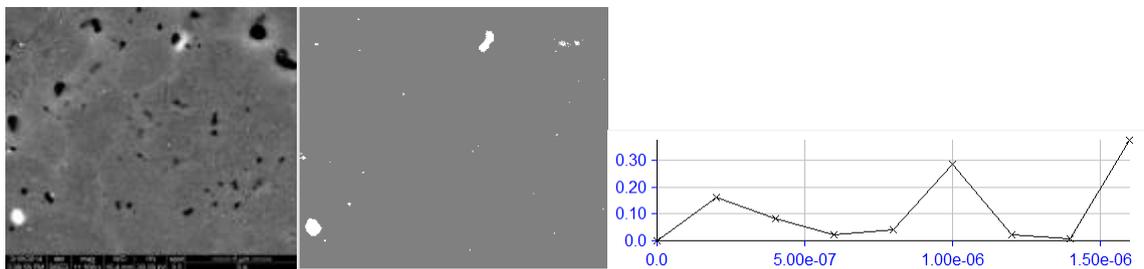
0,01% Средний диаметр включений: 286 нм



0,05% Средний диаметр включений: 583 нм



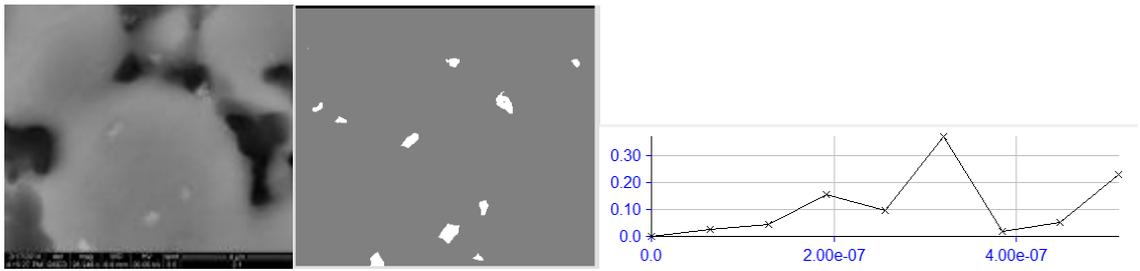
0,1% Средний диаметр включений: 638 нм



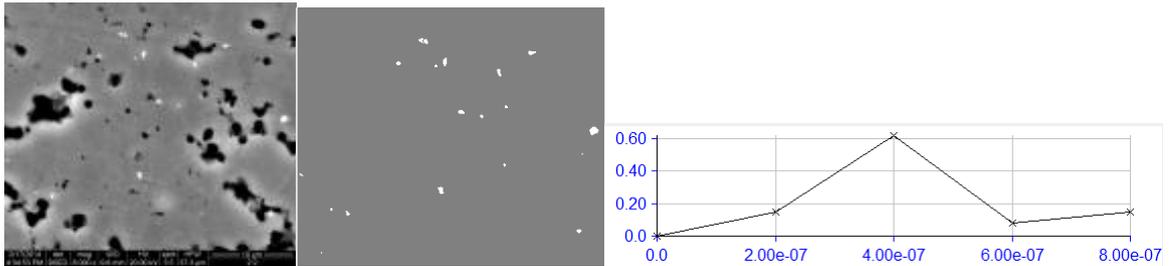
0,15% Средний диаметр включений: 932 нм

Рис. 4.11. Результаты анализа распределения по размерам частиц в композите

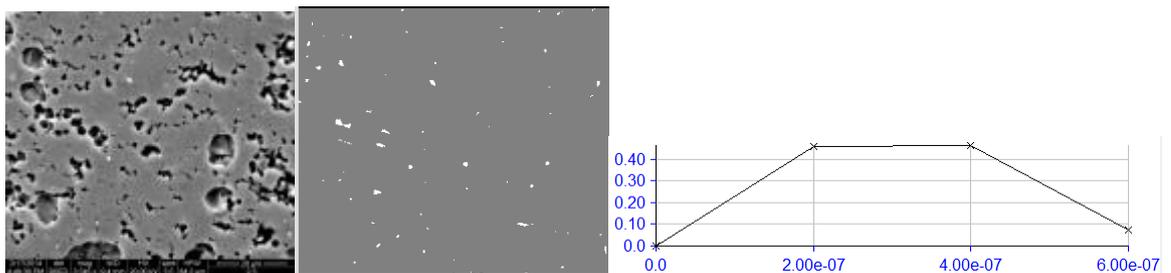
Al+MgO



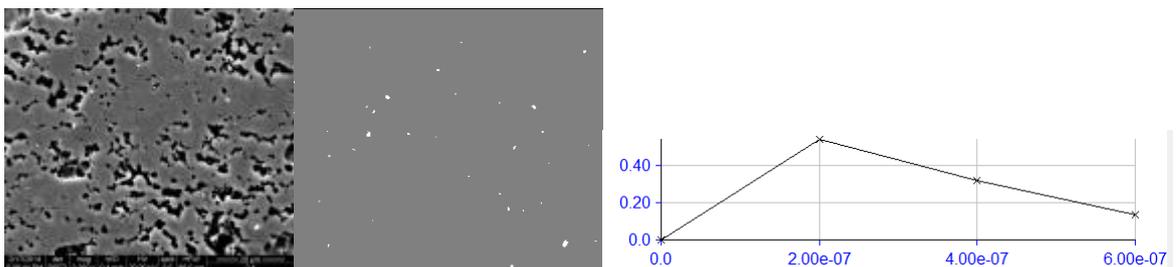
0,01% Средний диаметр включений: 285 нм



0,05% Средний диаметр включений: 313 нм



0,1% Средний диаметр включений: 216 нм



0,15% Средний диаметр включений: 184 нм

Рис. 4.12. Результаты анализа распределения по размерам частиц в композите



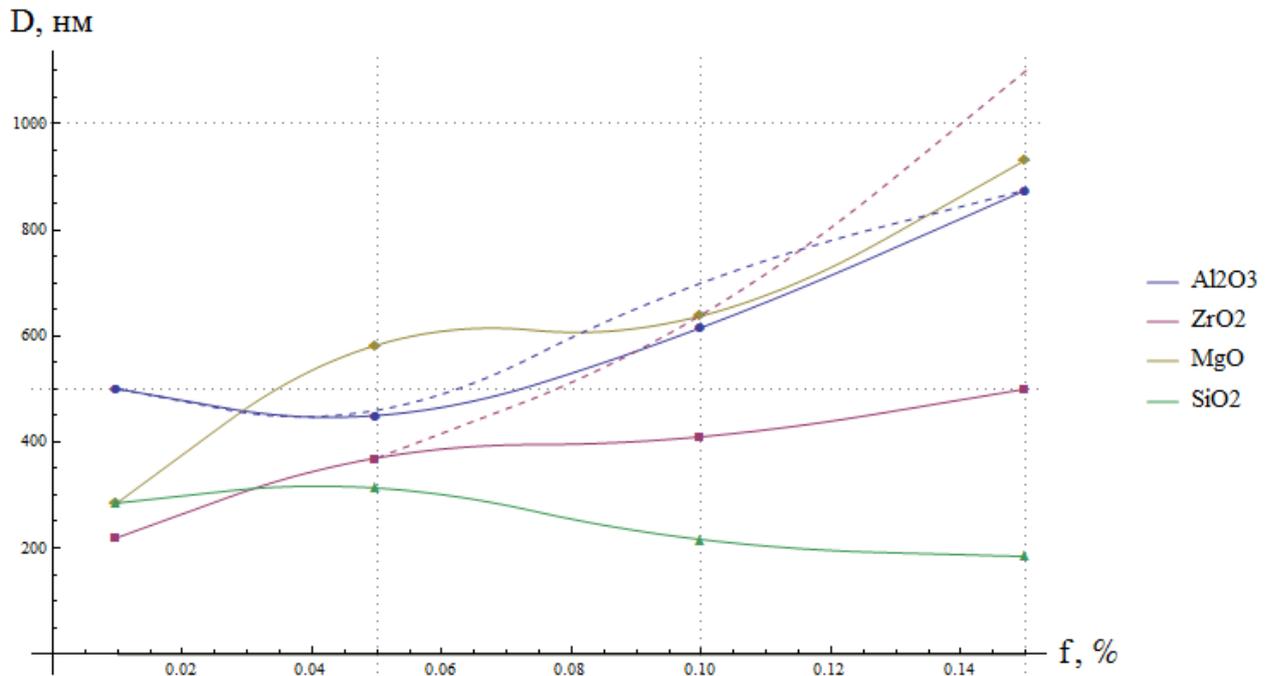


Рис. 4.13. Зависимость среднего размера кластеров наночастиц от объемного наполнения, определенная из анализа микроснимков (пунктиром отмечены значения размеров включений ZrO_2 и Al_2O_3 , которые потребовалось принять в расчетах для описания экспериментальных данных)

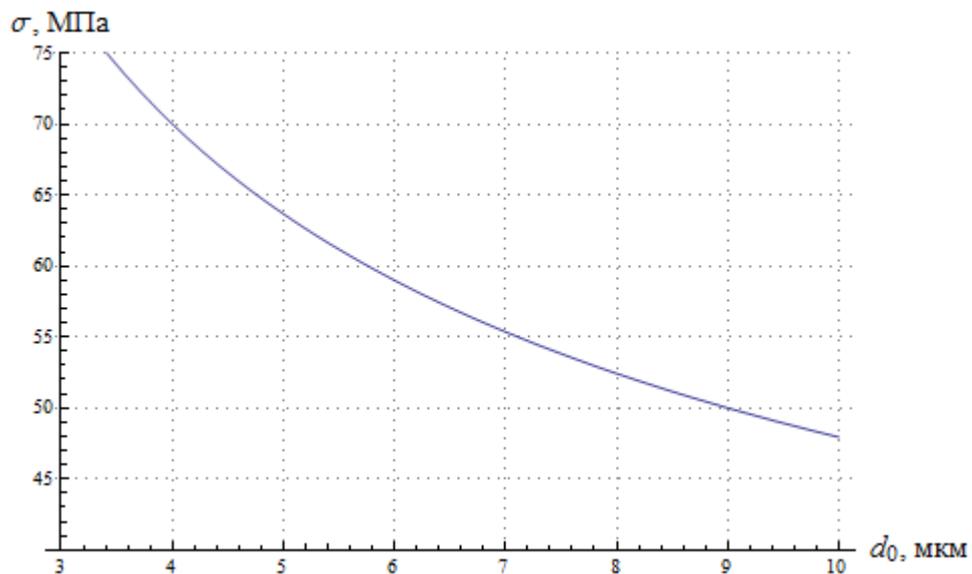


Рис. 4.14. Зависимость предела текучести матрицы от размера зерна (без наполнения наночастицами)

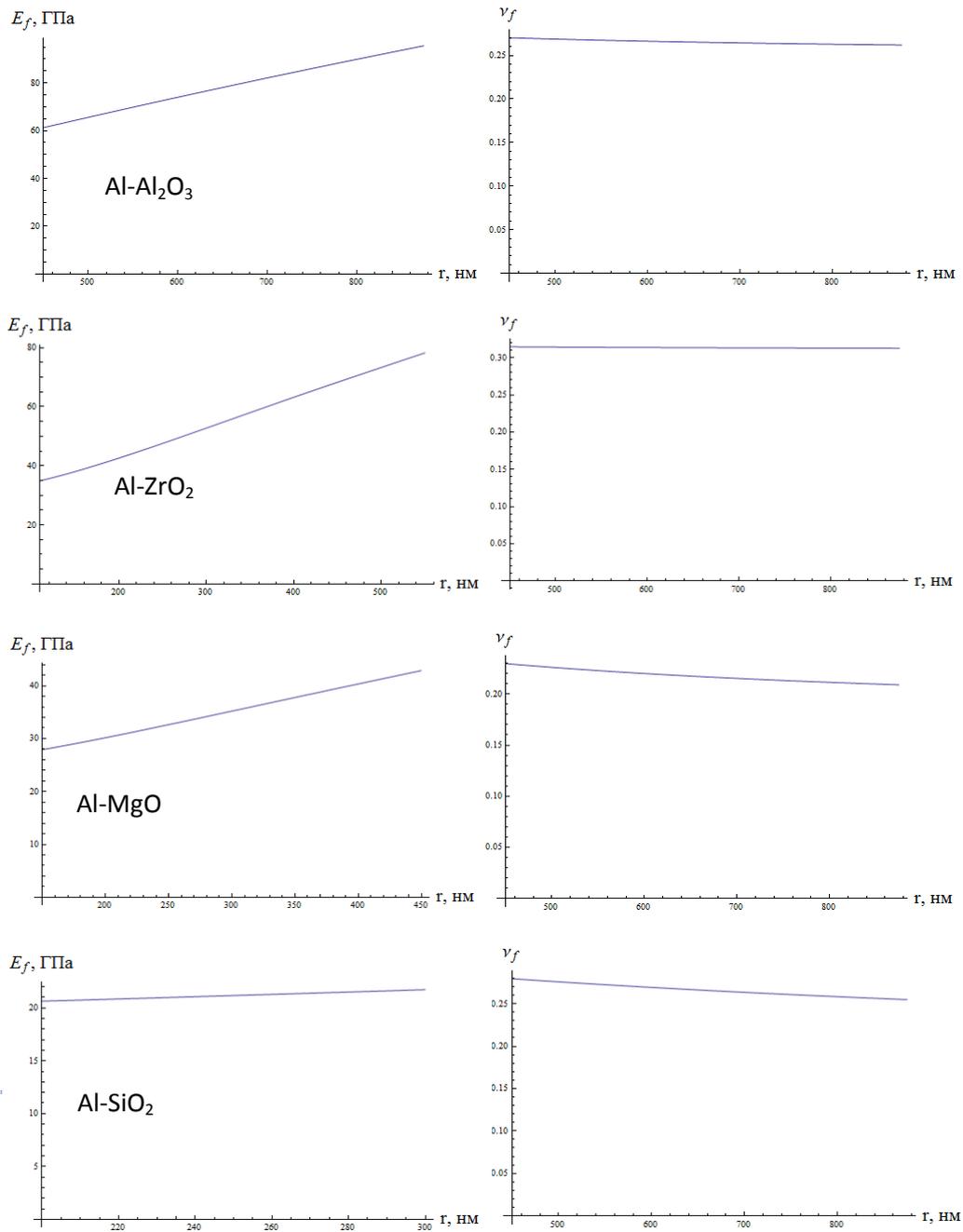


Рис. 4.15. Зависимость модуля Юнга и коэффициента Пуассона межфазной зоны от размера включений

Исходные данные для проведения расчетов

	d_0 , мкм	d , мкм	E , ГПа	ν	σ_T , МПа	h_f , мкм	E_f , ГПа	ν_f
Al	7,1	-	64	0,33	55	0	-	-
Al	3,4-5,1	-	64	0,33	66	1,7-2,1	-	-
Al ₂ O ₃	-	0,45-0,88	500	0,25	-	2,2	80	0,27
ZrO ₂	-	0,22-0,50	200	0,31	-	2,3	60	0,31
MgO	-	0,29-0,93	295	0,178	-	2,1	35	0,22
SiO ₂	-	0,19-0,32	78	0,175	-	1,7	22	0,22

4.5.2 Моделирование свойств нанокompозита Al-ZrO₂

4.5.2.1 Градиентная модель межфазного слоя

Для композита на основе алюминиевого порошка с добавками оксида циркония также выполним расчет эффективного модуля Юнга привлечением модели изолированного сферического включения в рамках градиентной теории упругости.

Для случая металлокомпозита, модифицированного малым объемным содержанием включений, основным фактором, определяющим его эффективные свойства, является наличие развитого межфазного слоя в матрице, обусловленного взаимодействием наночастиц оксида циркония и матрицы.

Предварительная теоретическая оценка величины межфазного слоя, выполненная с помощью градиентной модели межфазного слоя в теории упругости [33], показывает, что его относительная величина примерно равна $l_1/r_0 = 7 \div 10$, где r_0 – сферический радиус нановключений. Полагая $r_0 = 30$ нм, оцениваем ширину межфазного слоя примерно величиной $l_1 = 300$ нм.

Более точную оценку можно получить, сопоставляя результат вычисления модуля Юнга E_H с имеющимися экспериментальными данными (рис. 4.16).

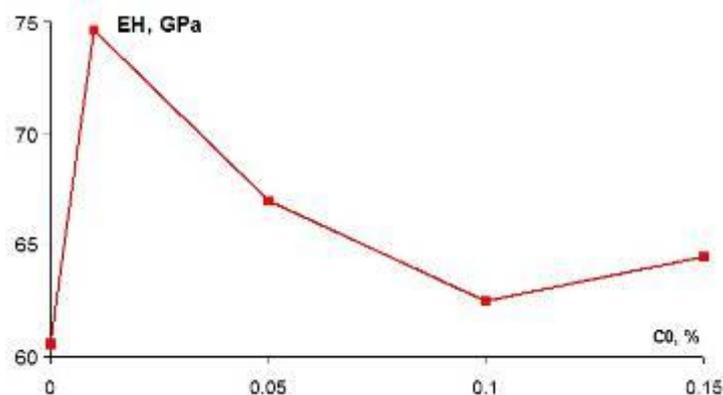


Рис. 4.16. Экспериментальные данные для композита Al+ ZrO₂.

Выполняя оценку ширины межфазного слоя по первой экспериментальной точке при объемной доле включений $c_0 = 0.01\%$, полагая радиус частиц $r_0 = 0.015 \text{ мкм}$ и параметры матрицы, включения и межфазного слоя: $E_M = 62 \text{ ГПа}$, $\nu_M = 0.33$, $E_I = 200 \text{ ГПа}$, $\nu_I = 0.31$, $E_L = 40 \text{ ГПа}$, $\nu_L = 0.20$, получаем значение $l_1 = 0.2706 \text{ мкм}$.

Расчет эффективного модуля выполняется с учетом возможного агрегирования частиц при увеличении объемной доли включений. С помощью метода четырех сферических тел можно оценить радиус агрегирования на основе экспериментальных данных (рис. 4.17) при постоянной ширине межфазного слоя $l_1 = 0.2706 \text{ мкм}$.

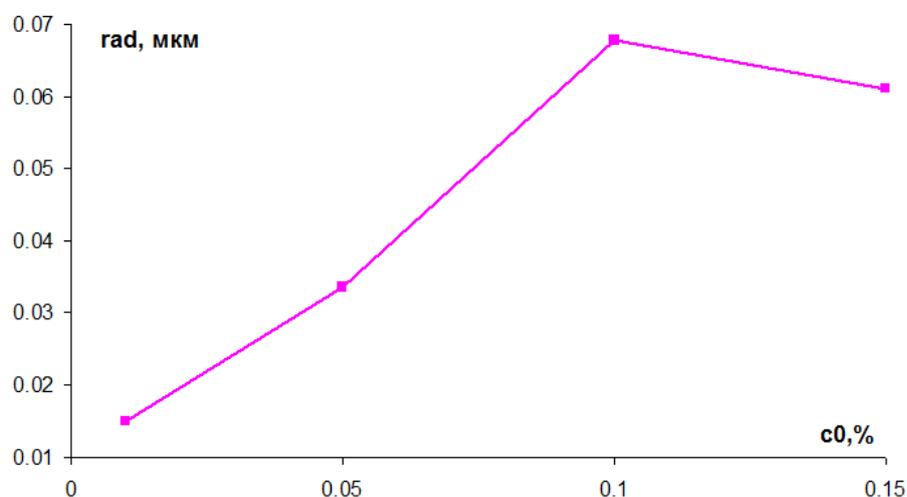


Рис. 4.17. Изменение радиуса частиц при агрегировании

Таким образом, радиус частиц возрастает до определенной концентрации, а затем агрегирование прекращается (судя по экспериментальным данным).

Изменение радиуса частиц в зависимости от объемной концентрации c_0 при агрегации была нами аппроксимирована следующей аналитической формулой:

$$r = r_0 \sqrt{1 + 20.4 \left(\frac{c_0}{c_{\max}} \right)^2}, \quad r_0 = 0.0137 \text{ мкм}, \quad c_{\max} = 0.1\%, \quad (4.3)$$

где r_0 – начальный радиус наночастиц, c_{\max} – концентрация, при которой происходит максимальная агрегация.

В результате получаем следующую расчетную зависимость эффективного модуля Юнга от концентрации включений в сопоставлении с экспериментальными данными (рис. 4.18). Расчет был выполнен по самосогласованной модели четырех сферических тел с параметрами: $E_M = 62 \text{ ГПа}$, $\nu_M = 0.33$, $E_I = 578 \text{ GPa}$, $\nu_I = 0.31$, $E_L = 40 \text{ GPa}$, $\nu_L = 0.20$, $l_1 = 0.2706 \text{ мкм}$, зависимость радиуса частиц от объемной концентрации c_0 при агрегации определялась формулой (9).

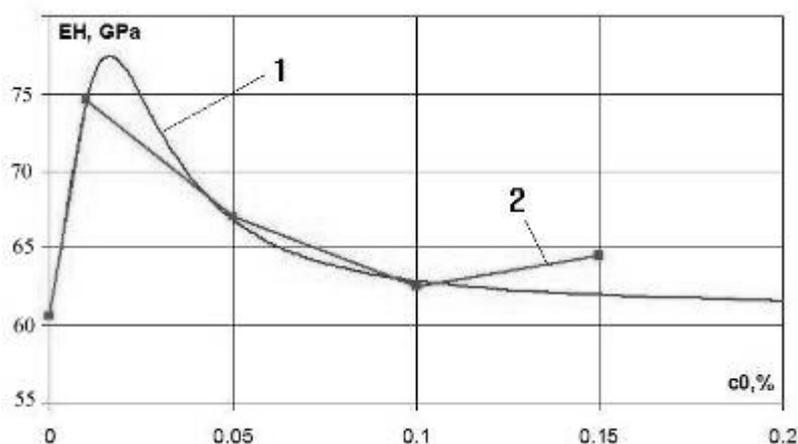


Рис. 4.18. Расчетная зависимость эффективного модуля Юнга

Расхождение с экспериментальными данными в конце интервала объясняется тем, что использованная нами зависимость (9) не учитывает окончание процесса агрегации при концентрации $c_0 = 0.1\%$. На рис. 4.19 представлена зависимость (9) в сопоставлении с обработанными экспериментальными данными; наблюдается

расхождение, которое можно устранить доработкой аппроксимационной зависимости (9).

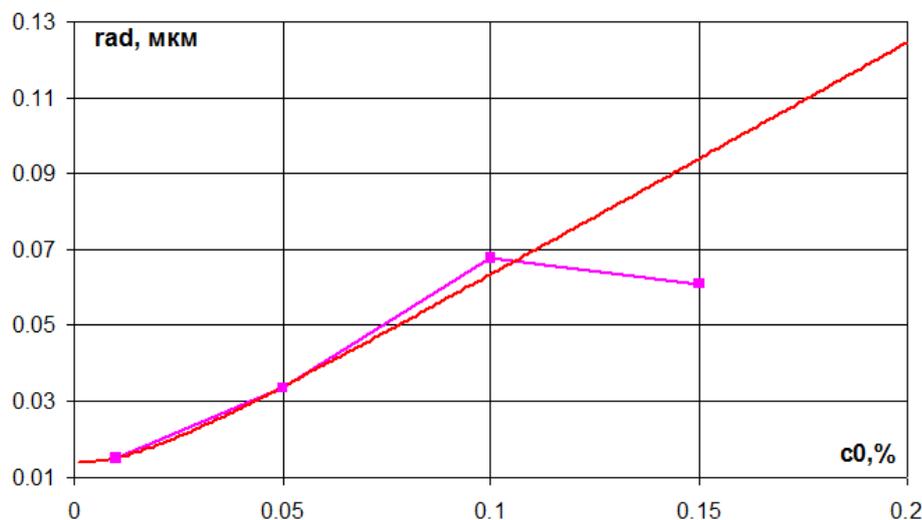


Рис. 4.19. Аппроксимация зависимости радиуса частиц при агрегации от c_0

4.5.2.2 Классическая модель с учетом межфазных зон

Результаты моделирования упругого участка диаграммы деформации-напряжения для композитов с наночастицами оксида циркония представлены на рис. 4.20. Сопоставление с экспериментальными данными для значений модуля Юнга и предела текучести показано на рис. 4.21. В данном случае, для описания экспериментальных данных потребовалось уточнить значения среднего размера включений – для композитов с объемным содержанием частиц более 0.1%, для точного моделирования экспериментальных данных, размеры кластеров должны быть, примерно, в два раза больше, по сравнению, со значениями, определенными из анализа микроснимков (рис. 4.13).

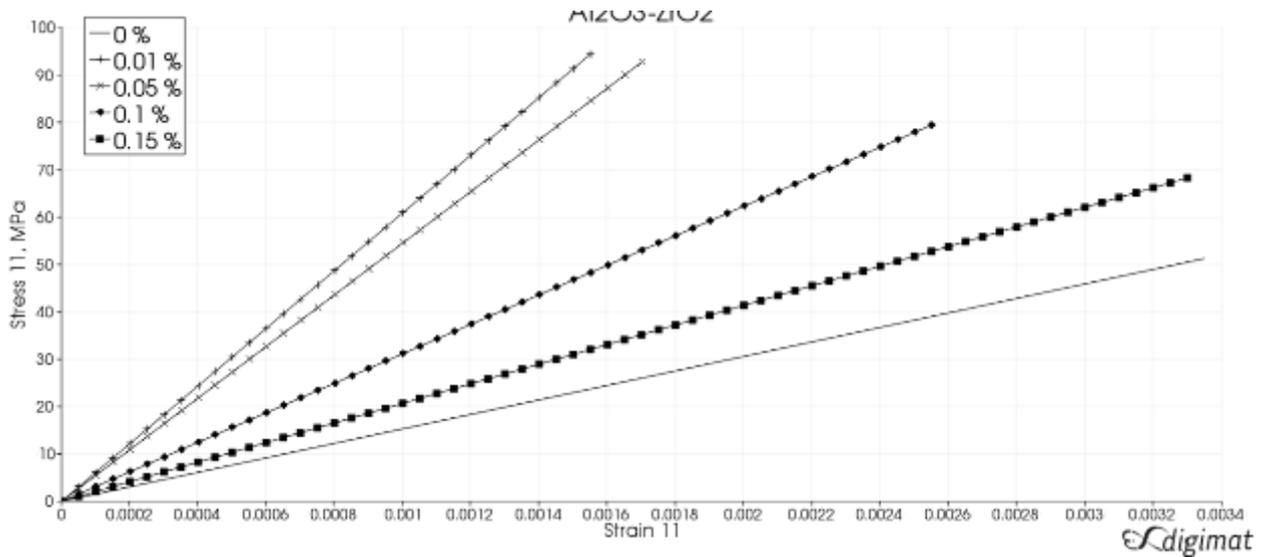


Рис. 4.20. Моделирование диаграмм напряжения-деформации композитов с частицами ZrO₂.

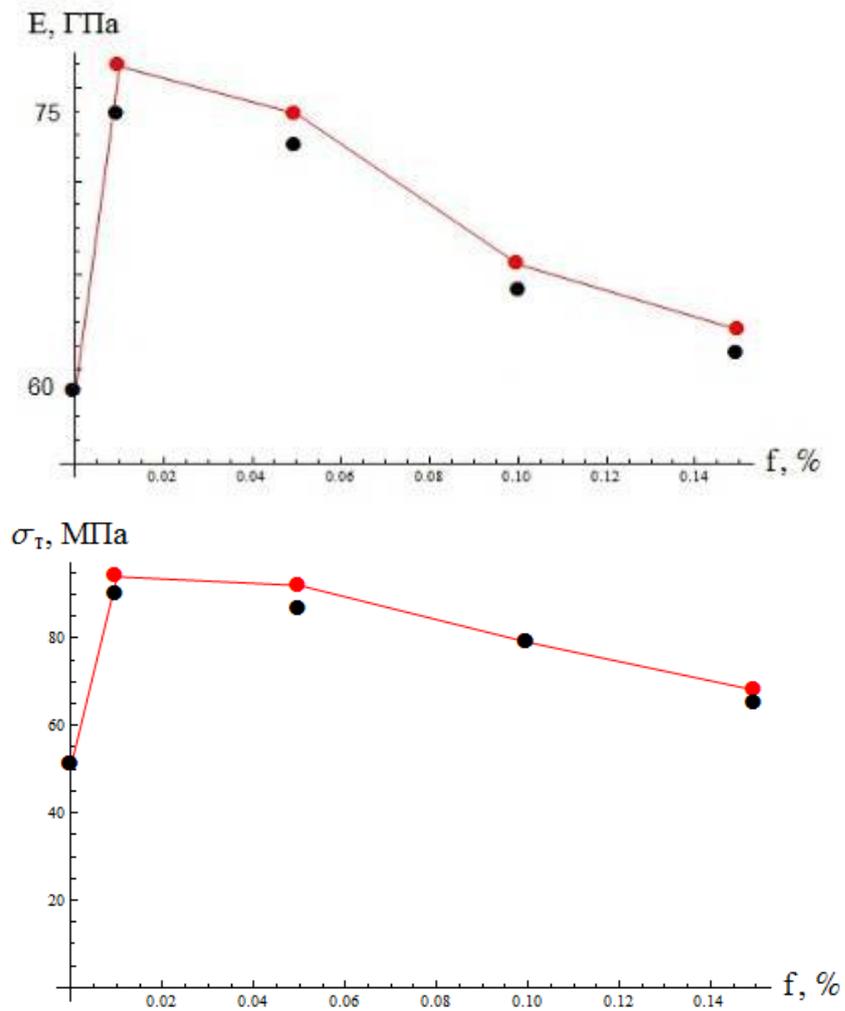


Рис. 4.21. Сопоставление результатов моделирования (красная линия) и экспериментальных данных (черные точки) для композита с частицами ZrO₂.

4.5.3 Моделирование свойств нанокompозита Al-Al₂O₃. Классическая модель с учетом межфазных зон и конечно-элементное моделирование

Результаты моделирования упругого участка диаграммы деформации-напряжения для композитов с наночастицами оксида алюминия представлены на рис. 4.22.

Сопоставление с экспериментальными данными для значений модуля Юнга и предела текучести показано на рис. 4.23. Значения пределов текучести композита для различного объемного наполнения удается описать достаточно точно, с использованием идентифицированных значений параметров моделей. Однако, для этого потребовалось уточнить значение среднего размера включений, который реализуется в композите с содержанием частиц 0,1% (рис. 4.13).

Экспериментально известное значение модуля Юнга композита с объемным содержанием включений 0,05% не удается описать совместно с известным для этого материала пределом текучести. По-видимому, следует считать это значение модуля недостоверным, так как оно было определено в эксперименте без использования тензодатчиков (деформации рассчитывались по перемещениям захватов), что привело к возникновению значительной погрешности. Прогнозируемый модуль наполненных композитов должен значительно превышать имеющиеся данные.

Результаты конечно-элементного моделирования также представлены на рисунках (линии синего цвета). Представительные фрагменты композитов (рис. 4.24) были построены с учетом полученных данных распределения по размеру частиц на микроснимках (рис. 4.9-4.14). Характерный вид конечно-элементной модели представительного расчета и результатов определения распределения интенсивности напряжений в матрице композита представлены на рис. 4.25.

Численное моделирование прогнозирует значения модуля Юнга композита ниже, по сравнению с аналитическим решением. Для описания экспериментальных данных в трехмерной модели решении необходимо использовать меньшие толщины межфазных зон (примерно в полтора раза меньше, по сравнению с аналитическим расчетом, где использовалась толщина межфазного слоя в 2200 нм).

В рамках конечно-элементного моделирования прогнозируется повышение предельных деформаций композита до уровня 0,3% вместо 0,15-0,2%, как следует из аналитического расчета. Проверить точность этих результатов возможно путем постановки эксперимента с точным измерением деформаций с использованием тензометрии.

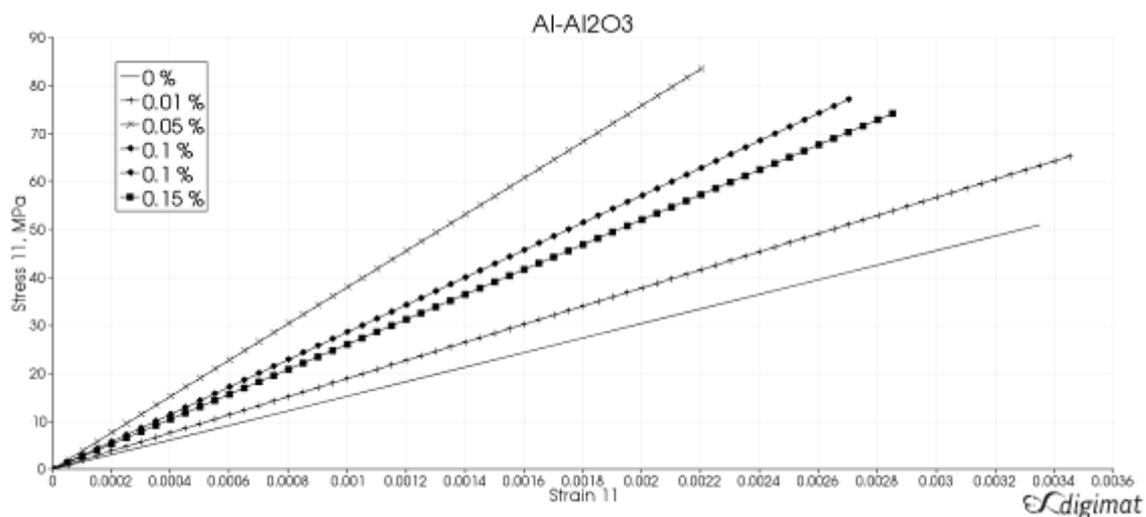


Рис. 4.22. Моделирование диаграмм напряжения-деформации композитов с частицами Al₂O₃

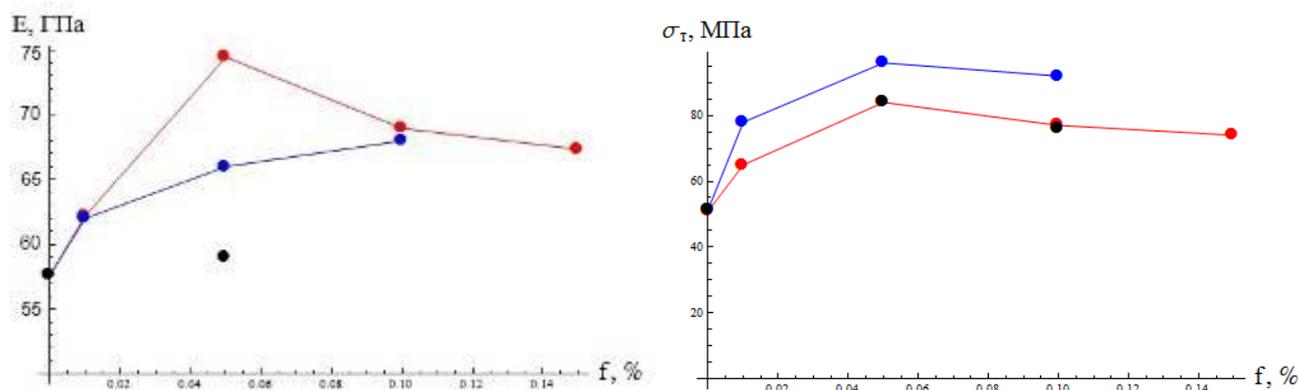


Рис. 4.23. Сопоставление результатов аналитического (красная линия) и численного (синяя линия) моделирования и экспериментальных данных (черные точки) для композита с частицами Al₂O₃

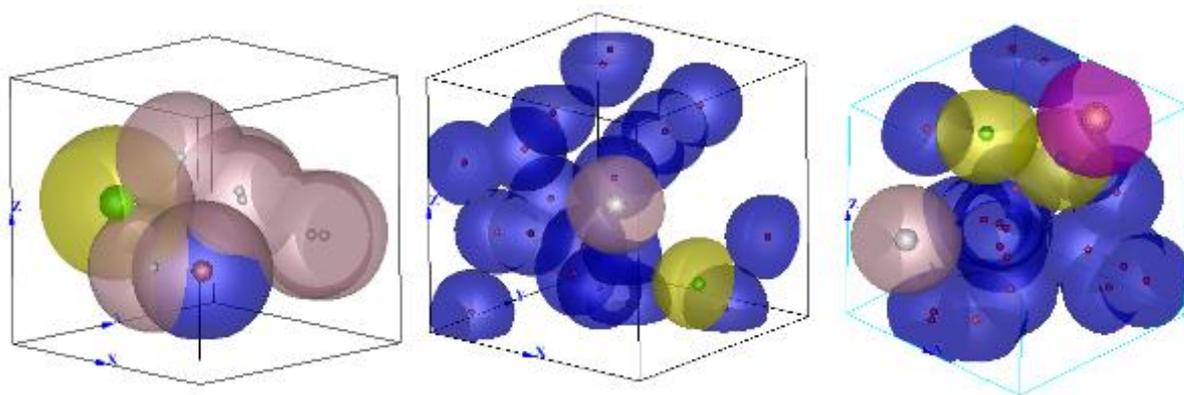


Рис. 4.24. Вид представительных фрагментов, использованных в конечно-элементном моделировании. Разным цветом отмечены частицы различного размера

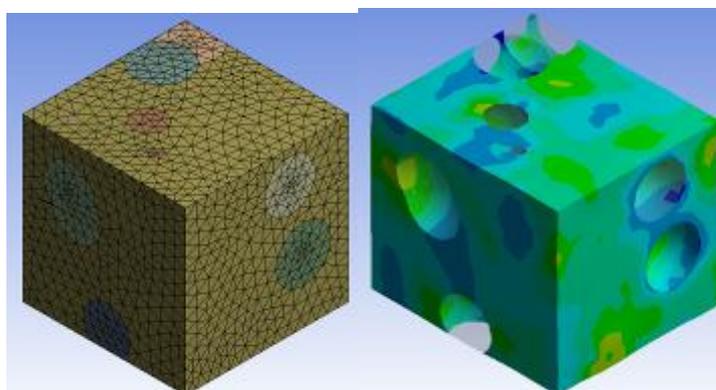


Рис. 4.25. Пример конечно-элементной модели представительного фрагмента и результатов расчета – распределение интенсивности напряжений в фазе матрицы композита

4.5.4 Моделирование свойств нанокompозита Al-MgO и Al-SiO₂

Результаты моделирования диаграмм деформации-напряжения для композитов с наночастицами оксида магния и кремния представлены на рис. 4.26. Сопоставление с экспериментальными данными для значений модуля Юнга и предела текучести показано на рис. 4.27.

Прогнозные значения механических свойств оказываются незначительными для этих композитов, что связано с невысокой жесткостью этих частиц и межфазных зон вокруг них.

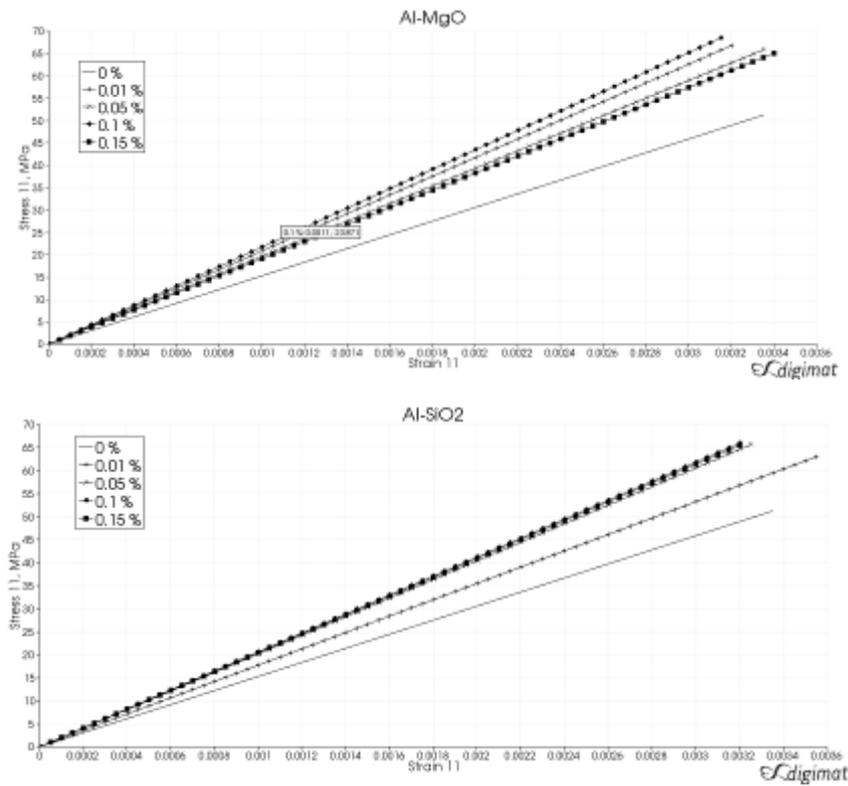


Рис. 4.26. Упругий участок диаграмм напряжения-деформации для нанокompозитов с частицами оксида магния и кремния

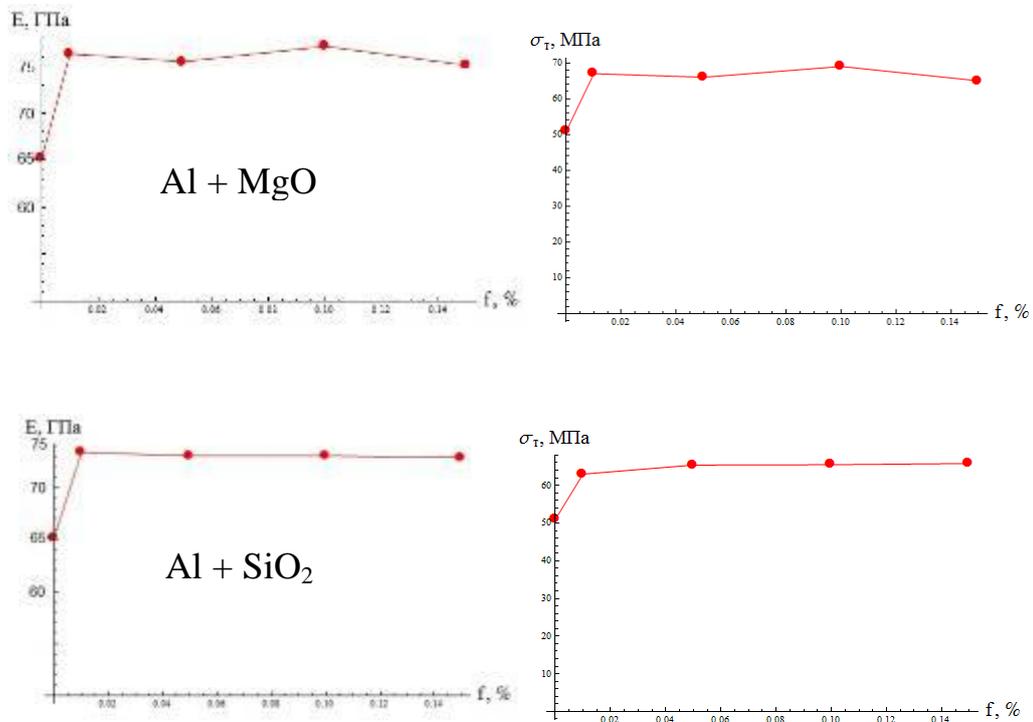


Рис. 4.27. Прогноз механических характеристик нанокompозитов, армированных частицами оксида магния и оксида кремния

4.6 Выводы

1. Методом порошковой технологии созданы алюмокомпозиты, содержащие малые добавки (0,01-1,0 об.%) наночастиц оксидов алюминия, оксида циркония, оксида магния и оксида кремния. Отмечено, что высокие свойства по микротвёрдости Виккерса на уровне 0,474 ГПа достигаются уже при внесении 0,1 об.% наночастиц.

2. Образцы алюминия, упрочнённые оксидом циркония в концентрации 0,01 %об., имели прочность на сжатие равную 135 МПа. Материалы без наночастиц разрушались при усилии до 60-80 МПа. Алюмокомпозиты, упрочнённые оксидом магния, имели прочность на сжатие в интервале 100-110 МПа и не разрушались к концу испытания.

3. Высокую прочность на сжатие показали материалы, содержащие, помимо наночастиц оксида магния или оксида циркония, 4 %масс. меди, которая составила 170-200 МПа. Образцы с медью также не разрушались к концу испытания. В отсутствие наночастиц алюмокомпозит с медью имел прочность на сжатие 120-140 МПа.

4. Наибольший предел прочности на изгиб имел алюминий, модифицированный 0,1 %об. наночастиц оксида магния, который равнялся 243 МПа. Для легированных металлами композитов наивысший предел прочности на изгиб имел материал Al-Cu с 0,01 %об. наночастиц оксида магния, что на 14% выше, чем для материала без наночастиц.

5. Наибольший предел прочности на растяжение имел алюминий, модифицированный 0,1 %об. наночастиц оксида алюминия, который равнялся 153 МПа. Для легированных металлами композитов наивысший предел прочности на растяжение имел материал Al-Cu с 0,1 %об. наночастиц оксида алюминия или циркония, равный 347 МПа.

6. В результате проведенных исследований предложен алгоритм оценки механических характеристик композитов с нанодисперсными оксидными включениями. Для расчетов предложено использовать модели механики

композиционных материалов в рамках классической и градиентной теории упругости. Для вычислений также привлекалось численное моделирование с использованием метода конечных элементов.

Глава 5 ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Созданные алюмокомпозиты, содержащие малые добавки наночастиц оксидов циркония, магния, кремния и алюминия использовались в качестве материалов для исследования технологических свойств наночастиц, полученных плазмохимическим методом, в части их поведения в металлических матрицах. Вышеизложенные работы осуществляются в рамках СЧ НИР «Магистраль» (Нано), проводимой по государственному контракту от 21.11.2012 г. № 251-2128/12 этапы №№ 4,5, заключённому между ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» и Федеральным космическим агентством (Роскосмос) [99,100].

Полученные в настоящей работе алюмокомпозиты, упрочнённые малыми добавками наночастиц оксидов, были использованы как основной материал для создания втулок М7.014.006 (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Чертёж и внешний вид втулок из алюминия, упрочнённого наночастицами оксидных материалов

Втулки прошли проверку на сжатие на универсальной установке механических испытаний Test Systems (рис. 5.2). Установка представляет собой электромеханическую универсальную машину УТС 110М с номинальной нагрузкой 100 кН.



Рис 5.2. Испытательная установка для определения механических свойств

Установка оснащена тягами и оснасткой из графита. Диапазон измеряемых нагрузок от 0,001 до 100 кН, скорость нагружения от 0,003 до 350 мм/мин. Погрешность определения предела прочности составляет $\pm 1\%$. Исследование механических свойств многослойного нанокompозиционного материала проводили методом трехточечного изгиба при комнатной температуре в вакууме (10^{-2} Торр). Скорость движения верхней траверсы – 0,5 мм/мин. Образец для проведения испытания на изгиб представлял собой пластину длиной 20 мм, толщиной 2,2 мм, а шириной 6,38 мм. Образец был вырезан при помощи технологического комплекса лазерной обработки алмазов.

Для сравнения, кроме втулок (рис. 5.3), испытали цилиндрическую заготовку на сжатие.



Рис. 5.3. Внешний вид втулок до и после испытания

В табл. 5.1 представлены результаты испытаний втулок и цилиндрического образца алюмокомпозита.

Таблица 5.1.

Результаты механических испытаний втулок

№	Название	Предел прочности на сжатие, МПа	Максимальная нагрузка, МПа/относительная деформация, %	Модуль упругости, МПа	Результат испытаний
1	Втулка 1	154,6	463,9/63,3	2502	образец не разрушен
2	Втулка 2	146,8	440,4/64,5	1713	образец не разрушен
3	Цилиндр	115,8	-	1117	образец не разрушен

Проведённое в программной среде ANSYS компьютерное моделирование распределения эквивалентных напряжений, рассчитанных по критерию Мизеса с учётом изотропности материала, в крыльчатке компрессора (рис. 5.4) турбокомпрессор генератора транспортного энергетического модуля для пилотируемой экспедиции на Марс из алюминиевого композиционного материала (АКМ $Al+Cu+0,01Al_2O_{3\text{нано}}$) дало следующие результаты:

- АКМ способен выдерживать статические растягивающие нагрузки, возникающие при работе крыльчатки, т.к. их максимальное значение составило ~ 250 МПа, а предел прочности АКМ на растяжение 340 МПа;

- обеспечивается несущая способность рабочего колеса компрессора под ТКГ ТЭМ.

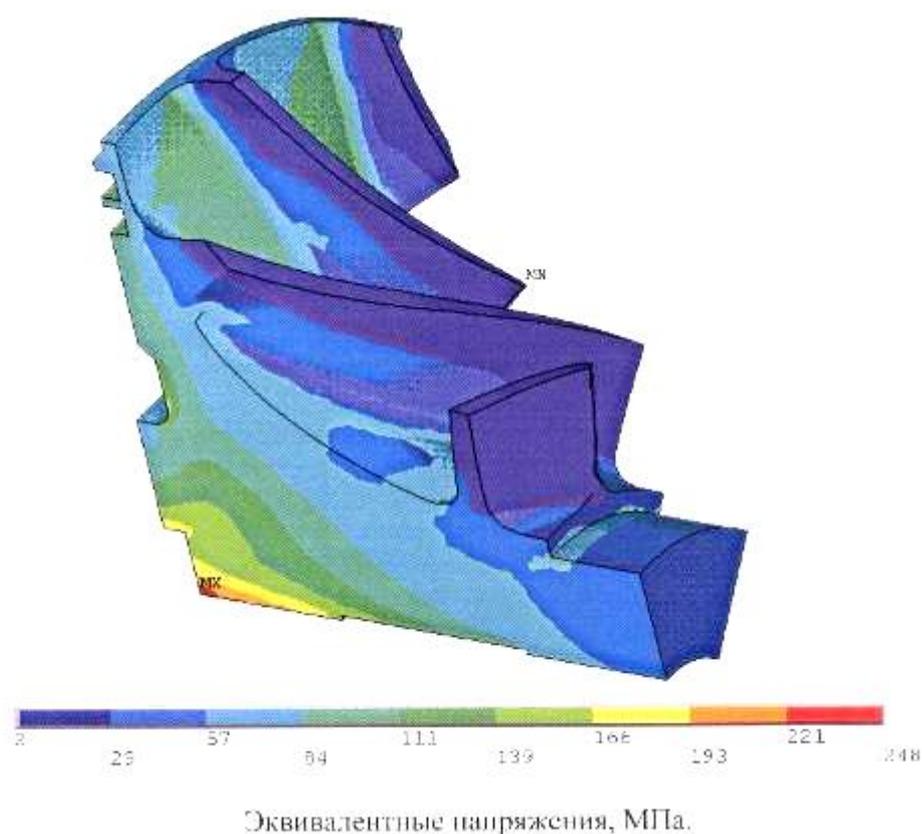


Рис. 5.4. Напряжённое состояние рабочего колеса центробежного компрессора, выполненного из материала $Al+Cu+0,01Al_2O_3$

Функциональные свойства АКМ в сравнении с аналогами,
применяемыми в РКТ для изготовления рабочих колёс компрессоров ЖРД [101-109]

Материал	Технология изготовления	Состав, %масс.	Предел прочности, МПа			Предел текучести, МПа	Твёрдость HV, ГПа	Плотность, г/см ³
			на сжатие	на изгиб	на растяжение			
АКМ	ПМ	Al-95,6; Cu-4; Si-0,2; Fe-0,2; Al ₂ O ₃ (нано)-0,01÷0,15	200	315	340	150	0,4-0,5	2,68
сплав 2014 (США)	Л	Al-93,4; Cu-4, Si-0,7; Fe-0,7; Mn+Mg-1,2	53	250	280	100	0,3	2,8
сплав Д1 (Россия)	Л	Al-93,4; Cu-4,5; Si-0,8, Mn+Mg-1,3	60	220	240	100	0,3	2,8
сплав АВПП (Россия)	Л	Al-97,6; Mg-0,6; Si-0,8; Cu-0,3; Mn-0,2; Fe-0,5	-	-	180	120	-	2,7
сплав Al-Cu-Mg (США)	ПМ	Al-96,1; Cu-2,3; Mg-1,4; Sn-0,2	-	-	240	158	-	2,63

Алюминиевый композиционный материал с добавками оксидных наночастиц, разработанный в Центре Келдыша, будет применяться для изготовления на ряду с аналогичными сплавами (табл. 5.2):

- крыльчаток компрессоров перспективных энергоустановок систем преобразования энергии, работающих при температурах ≤ 600 К и окружных скоростях ≥ 300 м/с в нейтральной среде;

- крыльчаток насосов горючего (H_2 , CH_4) и насосов окислителя (O_2) разрабатываемых водородных и метановых ЖРД;

- крыльчаток насосов горючего (керосин) и насосов окислителя (O_2) в качестве аналога сплава АВПП (ЖРД 11Д58М).

- втулок болтовых креплений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании результатов расчёта в программной среде TEPRA установлены температуры начала образования наноксидов при плазмохимическом синтезе: оксида циркония – 3427 °С, оксида алюминия – 3427 °С, оксида магния – 3027 °С, а также массовые доли образующегося после реакций молекулярного кислорода, что позволило снизить расход кислорода почти в 1,5-3 раза и повысить выход нанопорошков требуемого качества.

2. Разработан способ изготовления изделий (штулок, крыльчаток, прокладок) ракетно-космического назначения из порошковых алюмокомпозитов, модифицированных наноразмерными порошками оксида алюминия, оксида циркония, оксида магния и оксида кремния в количестве 0,01-0,15% об. и порошками меди микронного размера в количестве 3 % об., включающий смешивание (ультразвуковая гомогенизация в этаноле, сухое перемешивание в шаровой мельнице), прессование при $P=400$ МПа и спекание в вакууме при $T=650$ °С в течение 120 мин., получены образцы алюмокомпозитов с относительной плотностью 97%, №2015116514 от 30.04.2015.

3. Определена оптимальная концентрация для каждой наноразмерной оксидной добавки вводимой в алюмокомпозит, (%об.): оксид алюминия – 0,1, оксид циркония – 0,1, оксид магния – 0,05, оксид кремния – 0,05. В случае легированных медью композитов: оксид алюминия – 0,15, оксид циркония – 0,1, оксид магния – 0,1. Данные концентрации наноразмерных оксидных добавок позволили увеличить твёрдость на 138 HV, прочность на сжатие на 50-75 МПа, прочность на изгиб на 40 МПа и прочность на растяжение на 50-70 МПа.

4. Исследовано влияния оксидных нанодобавок на объемную усадку алюмокомпозитов после спекания. Для всех алюмокомпозитов модифицированных микродобавками наноксидов усадка при спекании не превышает 4-4,5%. При концентрации наночастиц от 0,05 %об. различия между усадкой алюмокомпозитов с Al_2O_3 , SiO_2 , MgO и ZrO_2 не наблюдаются, а при – 0,1-0,15 % об., в случае введения

оксида алюминия, усадка больше, что можно связать с когерентностью кристаллических решеток плёнок Al_2O_3 и вводимой наноразмерной добавки Al_2O_3 .

5. Установлено, что наименьший размер зерна (2,8-3,1) мкм для алюмокомпозитов на основе Al с добавками наночастиц имели образцы с нано- SiO_2 в концентрации 0,05 и 0,1% об. и нано-MgO в количестве 0,1% об.

6. Предложена компьютерная оптимизационная микромеханическая модель основанная на градиентной теории упругости применительно к алюмокомпозитам модифицированным наноксидными (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO, SiO_2) в микроконцентрациях (0,01-0,15%об.), позволяющего проектировать прочностные свойства алюмокомпозитов.

7. Разработаны технические условия ТУ 410002-002-07365-2015 «Алюминиевый композиционный материал с микродобавками оксидных наночастиц» и технологическая инструкция ТИ ТУ 410002-002-07365-2015 «Изготовление алюминиевого композиционного материала с микродобавками оксидных наночастиц».

8. На предприятии ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» проведены стендовые испытания на сжатие втулок из алюмокомпозита Al- 3 % об. Cu- 0,1 % об. MgO используемых в узлах РКТ, которые показали целесообразности его применения в дальнейшем производстве.

9. Для оценки потенциальной области применения разработанного алюмокомпозита проведено моделирование в среде ANSYS распределения критических нагрузок на крыльчатке для турбокомпрессора генератора (ТКГ) ядерного реактивного двигателя (ЯРД) транспортного энергетического модуля (ТЭМ) для пилотируемой экспедиции на Марс, которое показало пригодность его использования

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пилотируемая экспедиция на Марс/ Под ред. А.С. Коротеева. –М.: Российская академия космонавтики им. К.Э.Циолковского, 2006. -320 с.
2. Совет при президенте Российской Федерации по модернизации и инновационному развитию России. Космические технологии и телекоммуникации. Направление: «Создание транспортно-энергетического модуля на основе ядерной энергодвигательной установки мегаваттного класса». [Электронный ресурс]// i-russia.ru: информ. портал. М., 2010-2014. URL: <http://www.i-russia.ru/space/> (дата обращения: 4.07.2012).
3. Российское атомное общество. [Электронный ресурс]// atomic-energy.ru: информ. портал. М., 2007-2014. URL: <http://www.atomic-energy.ru/news/2013/03/14/40441> (дата обращения 15.12.2013).
4. Костиков В.И., Касимовский А.А., Агуреев Л.Е. Сверхвысокотемпературные композиционные наноматериалы для ракетно-космической техники. [Электронный ресурс]// portalnano.ru Федеральный интернет-портал «Нанотехнологии и наноматериалы».: М., 2008-2014. URL: http://www.portalnano.ru/read/iInfrastructure/russia/nns/keld/agureev/part_1. (дата обращения 3.03.2013).
5. Borgonovo C. Aluminium nano-composites for elevated temperature applications/ C.Borgonovo. -Worchester polytechnic institute, 2010. -80 p.
6. Hashim, JI The Production of Cast Metal Matrix Composites by a Modified Stir Casting Metod / J.Hashim // Jurnal Teknologi; - 2001. - 35(A) Dis.: 9-20.
7. Metal:Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and, Aerospace Engineering. /Ed: Karl U. Kainer. -WILEY-VCH Verlag GmbH and Go. KGaA, Weinheim. - 2006.
8. Ray, S. Review Synthesis of cast metal matrix particulate composites / S.Ray // Journal of Materials Science. - 1993. - 28. - P. 5397 - 5413.
9. Ibrahim A. Particulate reinforced metal matrix composites – a review/ A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia// Journal of materials science. – 1991. -№26. P. 1137-1156.

10. Григорович В.К. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов/ В.К. Григорович, Е.Н. Шефтель –М.: Наука, 1980. -302 с.
11. Физико-химические основы производства полуфабрикатов из спечённых алюминиевых порошков (САП)/ В.А. Шеламов, А.И. Литвинцев –М.: Metallurgy, 1970- 280 с.
12. Шоршоров М.Х. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей / Под ред. М.Х. Шоршоров. — М: Машиностроение. - 1981..- 272 с.
13. Prabhu V. Microstructural and mechanical characterization of Al-Al₂O₃ nanocomposites synthesized by high-energy milling/ V. Prabhu. –Florida: UCF, 2005. - 111p.
14. Финдайзен Б. Порошковая металлургия. Спечённые и композиционные материалы/ Б. Финдайзен, Э. Фридрих, И. Калнинг и др. –М.: Metallurgy, 1983. - 520 с.
15. The microstructure-processing-property relationships in an Al matrix composite system reinforced by Al-Cu-Fe alloy particles. Thesis D.Ph./ F. Tang. -Iowa State University. - Ames, Iowa. - 2004.
16. Образцов И.Ф. Основы теории межфазного слоя/ И.Ф. Образцов, С.А. Лурье, П.А. Белов и др. // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2004. - т. 10, №3. - С. 596-612.
17. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения/ Г. Готтштайн. – М.: БИНОМ. Лаборатория знания, 2009. -400 с.
18. Lurie S. The Application of the multiscale models for description of the dispersed composites/ S. Lurie, P. Belov, N. Tuchkova // Int. Journal "Computational Materials Science" A.- 2004- №36(2). P.145-152.
19. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зёрен в металлах. Теория и приложения/ В.Н. Чувильдеев –М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. -304 с.
20. Бокштейн Б.С. Диффузия атомов и ионов в твёрдых телах/ Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. –М.: МИСиС, 2005. -362 с.
21. Рагуля А.В. Консолидированные наноструктурные материалы/ А.В. Рагуля, В.В. Скороход. –Киев: Наукова думка, 2007. -369 с.

22. Косевич В.М. Структура межкристаллитных и межфазных границ/ В.М. Косевич, В.М. Иевлев, Л.С. Палатник и др.. –М.: Металлургия, 1980. -256 с.
23. Тайра С. Теория высокотемпературной прочности материалов / С. Тайра, Р. Отани. –М.: Металлургия, 1986. -280 с.
24. Ohji T. Particle/Matrix interface and its role in creep inhibition in alumina/silicon carbide nanocomposites/ T. Ohji, T. Hirano, A. Nakahira, K. Niihara // Journal of American Ceramic Society. -1996. -№79. –P. 33-45.
25. Schobel M. Internal stresses and voids in SiC particle reinforced aluminum composites for heat sink applications/ M. Schobel, W. Altendorfer, H.P. Degischer et al. //Composites Science and Technology.-2011.- vol. 71.–P. 724-733.
26. Ohji T. Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites/ T. Ohji, Y.-K. Jeong, Y.-H. Choa, K. Niihara // Journal of American Ceramic Society. – 1998. - №81. – P. 1453-1460.
27. Paskaramoorthy R. Large internal stresses in particle-reinforced composites subjected to dynamic loads/ R. Paskaramoorthy, S.A. Meguid// Composites Science and Technology- 1999. - №59. –P. 1361-1367.
28. Шулаев В.М. Об эффекте прироста твёрдости в покрытиях нитрида молибдена/ В.М. Шулаев, А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. - №1. –С.195-198.
29. Гольдштейн М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов/ М.И. Гольдштейн, К.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. –М.: Металлургия, 1986.
30. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. -М.: Мир, 1982. - 334 с.
31. Волков-Богородский Д.Б., Лурье С.А. Интегральные формулы Эшелби в градиентной теории упругости // Механика твердого тела. 2010. № 4. С. 184-194.
32. Волков-Богородский Д.Б., Лурье С.А. Метод радиальных множителей для точного решения обобщенной проблемы Эшелби в градиентной теории упругости для многослойных цилиндрических и сферических включений // Сборник трудов 2-ой Всероссийской конференции ”Механика наноструктурированных материалов и систем” (17-19 декабря 2013, г. Москва). Том 1. М.: ИПРИМ РАН. 2013. С. 42-56.

33. Lurie S., Belov P., Volkov-Bogorodsky D., Tuchkova N. Interphase layer theory and application in the mechanics of composite materials // J. Mat. Sci. 2006. V. 41, № 20. P. 6693-6707.
34. Vashishta, P. et al., 2008. Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina. Journal of Applied Physics, 103, pp. 1–13.
35. Цао Г. Наноструктуры и наноматериалы: синтез, свойства и применение/ Г. Цао, Ин Ван. –М.: Научный мир - 2012.
36. Новые наукоёмкие технологии в технике. Энциклопедия, том 30. Нанотехнологии – новый уровень решения проблем при создании перспективных изделий РКТ/ Под общ. ред. А.Н. Котова. –М.: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ». - 2011. -404 с.
37. Электродуговые генераторы термической плазмы/ Под. ред. М.Ф. Жукова. –М.: Наука, 1997.
38. <http://www.alternrg.com/wp-content/uploads/2012/11/WPC-Plasma-Torches-Eng-Email-Feb-2012.pdf>
39. Айзенкольб Ф. Успехи порошковой металлургии. -М.: Металлургия,-1969.-540 с.
40. Kang Y.C. Tensile properties of nanometric Al₂O₃ particulate-reinforced aluminum matrix composites/ Y.C. Kang, S.L.-I. Chan // Materials chemistry and physics- 2004. – 85. -P. 438-443.
41. Ma Z.Y. High temperature creep behavior of nanometric Si₃N₄ particulate reinforced aluminium composite/ Z.Y. Ma, S.C. Tjong, Y.L. Li et al.// Materials Science and Engineering A225.- 1997. –P. 125-134.
42. Mazahery A. Investigation on mechanical properties of nano-Al₂O₃-reinforced aluminum matrix composites/ A. Mazahery, M. Osfadshabani // Journal of Composite Materials.- 2011.- №45 (24). –P. 2579-2586.
43. Zebarjad S.M. Influence of nanosized silicon carbide on dimensional stability of Al/SiC nanocomposite/ S.M. Zebarjad, S.A. Sajjadi, E.Z. Vahid Karimi // Research Letters in Materials Science.- 2008. – 4p.
44. Mahmoud T.S. Mechanical and corrosion behaviors of Al/SiC and Al/Al₂O₃ metal matrix nanocomposites fabricated using powder metallurgy route/ T.S. Mahmoud, E.Y.

- El-Kady, A. Al-Shihri // Corrosion Engineering, Science and Technology.- 2012.- vol. 47.- No.1. –P. 45-53.
45. Tong X.C. Al-TiC Composites in situ-processed by ingot metallurgy and rapid - solidification technology: Part 1. Microstructural evolution. and Part 2. Mechanical behavior/ X.C. Tong, H.S. Fang//Metallurgical and Materials Transactions A.- 1998.- vol. 2917.- P.875-891. P.893-902.
46. Ansary Yar A. Microstructure and mechanical properties of aluminum alloy matrix composite reinforced with nano-particle MgO/ Yar A. Ansary, M. Montazerian, H. Abdizadeh et al.// Journal of Alloys and Compounds.- 2009. -№484. –P. 400-404.
47. Hemanth J. Development and property evaluation of aluminum alloy reinforced with nano-ZrO₂ metal matrix composites (NMMCs)/ J. Hemanth //Materials Science and Engineering A.-2009. -507. –P. 110-113.
48. Mechanical properties of 7075 aluminium matrix composites reinforced by nanometric silicon carbide particulates/ R. Zheng // A thesis submitted for the degree of master of engineering. – University of South Wales. 2007. -78 p.
49. Особенности механизма упрочнения металлических матриц наночастицами тугоплавких соединений. - <http://science.by/upload/iblock/922/922b6394818e750c9e380bee444de5c1.pdf>
50. Фёдоров. В. Б. Структура и свойства ультрадисперсных материалов / В.Б. Фёдоров, Е.Г. Калашников, Д.К. Хакимова, Е.Н. Чебурахин, М.Х. Шоршоров, В.П. Кузнецов // Проблемы технологического горения.- 1981.- Том 2.- С.74-78.
51. Чернышова Т.А. Дисперсно-наполненные композиционные материалы для пар трения скольжения/ Т.А. Чернышова, Ю.А. Курганова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, И.В. Катин // Конструкции из композиционных материалов.- 2007.- № 3.-С. 38-48.
52. Basics of Metal Matrix Composites in Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering/ K.U.Kainer // -Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.- 2006.- P. 1-54.
53. The microstructure and strength of particulate metal-matrix composites, Proc. 12th Rise Int. Symp. on Materials Science, Metal-Matrix Composites – Processing,

- Microstructure and Properties/ N. Hansen et al. (Eds)// Rise National Laboratory.- Roskilde. -1991. P. 51–66.
54. Hatch G.E. Aluminum, in: Properties and Physical Metallurgy/ Hatch G.E.-OH: ASM International, Metals Park. -1984. -P. 30–35.
55. Torralba, J.M: P/M aluminum matrix composites: an overview / J.M. Torralba, C.E. da Costa, F. Velasco // Journal of Materials Processing Technology. - 2003. - № 1- P. 203 - 206.
56. Audebert F. Structural Characterization of Mechanical Properties of Nanocomposite Al-based Alloys/ F. Audebert, F. Prima, M. Galano et al. // Materials Transactions.- 2002. -Vol.43.- No.8. –P. 2017-2025.
57. Семененко В.Е. Влияние термообработки на кинетику старения естественного микрокомпозита Al-CuAl₂ /В.Е. Семененко, А.А. Касилов, Т.А. Коваленко // Журнал Харьковского университета, №991, 2012. –С. 90-93.
58. <http://www.uobabylon.edu.iq/uobColeges/fileshare/articles/2.pdf> Haleem A.H., Dawood N.M. Silicon Carbide Particle Reinforced Aluminum Matrix Composite Prepared by Stir-Casting.
59. Al- Dheylyan K. Tensile Failure Micro mechanisms of 6061 Aluminum Reinforced with Submicron Al₂O₃ Metal – Matrix Composites/ K. Al- Dheylyan, H. Hafeez // The Arabian Journal for Science and Engineering.- 2006.-Vol. 31, No.1.- P. 2.
60. Tsakiris V. Characterization of Al matrix composites reinforced with alumina nanoparticles obtained by PM method/ V. Tsakiris, W. Kappel, E. Enescu et al. // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2011. -Vol.13. -No.9. –P. 1172-1175.
61. Mahboob H. Synthesis of Al-Al₂O₃ Nano-Composites by Mechanical Alloying and Evaluation of the Effect of Ball Milling Time on the Microstructure and Mechanical Properties./ H. Mahboob, S. A. Sajjadi, S. M. Zebarjad// ICMN. -2008. –P. 240-245.
62. Ashida M. Production of Al/Al₂O₃ Nanocomposites through Consolidation by High-Pressure Torsion/ M. Ashida, Z. Horita, T. Kita et al. // Materials Transaction. -2012. - Vol.53.- No.1. –P. 13-16.

63. Xu W. Nanostructured Al–Al₂O₃ composite formed in situ during consolidation of ultrafine Al particles by back pressure equal channel angular pressing/ W. Xu, X. Wu, T. Honma et al.// *Acta Materialia*.- 2009.-Vol. 57, Iss. 14.- P. 4321–4330.
64. Liu Y.Q. AlN nanoparticle-reinforced nanocrystalline Al matrix composites: Fabrication and mechanical properties/ Y.Q. Liu, H.T. Cong, W. Wang et al.// *Materials Science and Engineering A*.-2009.- № 505. –P. 151–156.
65. Maiti R. Synthesis and characterization of molybdenum aluminide nanoparticles reinforced aluminium matrix composites/ R. Maiti, M. Chakraborty // *Journal of Alloys and Compounds*. -2008.-№ 458. –P. 450–456.
66. Su H. Study on preparation of large sized nanoparticle reinforced aluminium matrix composite by solid-liquid mixed casting process/ H. Su, W.L. Gao, H. Zhang et al. // *Materials Science and Technology*.- 2012.- vol. 28.- No.2. –P.178-183.
67. Rosler J. Microstructure and Creep Properties of Dispersion-Strengthened Aluminum Alloys/ J. Rosler, R. Joos, E. Arzt // *Metallurgical Transactions A*.- 1992.-Vol. 23A. –P. 1521-1539.
68. Reddy A.C. Strengthening mechanisms and fracture behavior of 7072Al/Al₂O₃ metal matrix composites/ A.C. Reddy // *International Journal of Engineering Science and Technology*.- 2011.-Vol.3.- No.7. –P.6090-6100.
69. Kwon H. Effect of milling time on dual-nanoparticulate-reinforced aluminum alloy matrix composite materials/ H. Kwon, M. Saarna, S. Yoon et al.// *Materials Science and Engineering A*. -2014. –Vol. 590. –P.338-345.
70. Yar A.A. Microstructure and mechanical properties of aluminum alloy matrix composite reinforced with nanoparticle MgO/ A.A. Yar, M. Montazerian, H. Abdizadeh et al.// *Journal of Alloys and Compounds*.- 2009. -№484. P. 400–404.
71. Kollo L. Investigation of planetary milling for nano-silicon carbide reinforced aluminium metal matrix composites/ L. Kollo, M. Leparoux, C.R. Bradbury et al.// *Journal of Alloys and Compounds*.-2010. №489. P. 394–400.
72. Sharifitabar M. Fabrication of 5052Al/Al₂O₃ nanoceramic particle reinforced composite via friction stir processing route/ M. Sharifitabar, A. Sarani, S. Khorshahian et al. // *Materials and Design*. -2011. №32. –P.4164–4172.

73. Stephens J. R. High temperature metal matrix composites for future aerospace systems/ Stephens J. R. -NASA TM. -1987. –P.100–212.
74. Yang Y. Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy/ Y. Yang, J. Lan, X. Li // Materials Science and Engineering A. -2004. -№380. P. 378–383.
75. Lu H. Design, Fabrication, and Properties of High Damping Metal Matrix Composites—A Review/ H. Lu, X. Wang, T. Zhang et al. // Materials. -2009. -№2. –P. 958-977.
76. Zhang J. Damping behavior of particulate reinforced 2519 Al metal matrix composites/ J. Zhang, R.J. Perez, M.Gupta, E.J. Lavernia, // Scr. Metall. Materialia. -1993. №28. P. 91-96.
77. Wang W.G. Damping properties of Li₅La₃Ta₂O₁₂ particulates reinforced aluminum matrix composites/ W.G. Wang, C. Li, Y.L. Li, X.P. Wang, Q.F. Fang // Materials Science Engineering A Structural Materials.- 2009. -№ 518. –P.190-193.
78. Rana R.S. Review of recent Studies in Al matrix composites/ R.S. Rana, R. Purohit, S. Das // International Journal of Scientific & Engineering Research. -2012. –Vol. 3. –Iss. 6.
79. Lloyd D.J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites/ D.J. Lloyd // International Materials Review. -1999. -39. –P. 1–23.
80. Borgohain C. A new aluminum-based metal matrix composite reinforced with cobalt ferrite magnetic nanoparticle/ C. Borgohain, K. Acharyya, S. Sarma et al. // Journal of Materials Science.- 2012.- №7.
81. Song J.I. Characterization of mechanical and wear properties of Al/Al₂O₃/C hybrid metal matrix composites/ J.I. Song, H.D. Bong, K.S. Han // Scripta Metal Mater. -1995. - №33. –P.1307–1313.
82. Патент Китая CN20051127307 20051206. Composite material with nano silicon carbide granulate strengthening aluminium base and mfg. process thereof. / C.G. Lin. – Приоритет от 28.06.2006.
83. Патент Румынии RO128299 (A2). Process for preparing an aluminium-based composite material with alumina nano particles./ V. Tsakiris, E. Enescu, M. Lucaci et al. – Приоритет от 30.04.2013.

84. Патент №2323991 РФ. Литой композиционный материал на основе алюминиевого сплава и способ его получения / А.В. Панфилов, Д.Н. Бранчуков, А.А. Панфилов, Ал.А. Панфилов, А.В. Петрунин, Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, -Заявлено 22.09.2006. -Опубл. 10.05.2008. -Бюл. No 13.
85. Абрамов Н.Н. Современные методы исследований функциональных материалов/ Н.Н.Абрамов, В.А. Белов, Е.И. Гершман и др. –М.: МИСиС, 2011. -160 с.
86. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р.А. Андриевский. –М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. -252 с.
87. Справочник по микроскопии для нанотехнологии/ Под. ред. Нан Яо, Чжун Лин Ван. –М.: Научный мир, 2011. -712 с.
88. Краткая энциклопедия по структуре материалов/ Под. ред. Д.В.Мартина. –М.: Техносфера, 2011. -608 с.
89. Хосокава М. Справочник по технологии наночастиц/ М. Хосокава, К. Ноги, М. Наито и др.. –М.: Научный мир, 2013. -730 с.
90. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов/ И.П. Суздаев. –М.: Книжный дом «Либроком», 2014. -592 с.
91. Федорченко И.М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: справочник/ И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысельский и др. –Киев: Наукова думка, 1985. -624 с.
92. ГОСТ 9012-59. Металлы. Метод измерения твёрдости по Бринеллю. –М.: Издательство стандартов, 1993. -45 с.
93. ГОСТ 9450 – 76. Измерение микротвёрдости вдавливанием алмазных наконечников. –М.: Издательство стандартов, 1991. -36 с.
94. ГОСТ 25503-97. Метод испытания на сжатие. –Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. -28 с.
95. ГОСТ 14019-2003. Материалы металлические. Метод испытания на изгиб. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2003. -7 с.

96. ГОСТ 1497-84. Методы испытаний на растяжение. –Москва: ИПК Издательство стандартов, 1984. -28 с.
97. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов/ И.И.Новиков. –М.: Металлургия, 1978. -392 с.
98. Muhammad, I.D. et al., 2014. First-Principles Calculations of the Structural , Mechanical and Thermodynamics Properties of Cubic Zirconia. *Advanced Materials Research*, 845(June), pp.97–103.
99. Yeheskel, O. et al., 2005. Elastic moduli of grain boundaries in nanocrystalline MgO ceramics. *Journal of Materials Research*, 20(286), pp.719–725.
100. Bin, L. & Jing-Yang, W., 2008. Temperature Dependence of Elastic Properties for Amorphous SiO₂ by Molecular dynamics simulation. *Chinese Physics Letters*, 25(8), pp.2747–2750.
101. Кристенсен Р. Введение в механику композитов/Р. Кристенсен -М.: Мир, 1982.-334с.
102. Бармин А.А. Исследования по созданию научно-технического задела по применению разработок в области нанотехнологий для перспективных изделий ракетно-космической техники с повышенными показателями надежности и качества. СЧ НИР «Магистраль» (Нано). НТО о НИР. Инв. №6144./ А.А. Бармин, Л.Е. Агуреев, И.Н. Лаптев и др. –М.: ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», 2014. -30 с.
103. Бармин А.А. Исследования по созданию научно-технического задела по применению разработок в области нанотехнологий для перспективных изделий ракетно-космической техники с повышенными показателями надежности и качества. СЧ НИР «Магистраль» (Нано). НТО о НИР. Инв. №6209/ А.А. Бармин, Л.Е. Агуреев, И.Н. Лаптев и др. –М.: ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», 2014. -53 с.
104. ГОСТ 21910-76. Металлы. Характеристики жаростойкости. Наименования, определения, расчётные формулы и единицы величин. –М.: Госкомстандарт Совмин СССР. 1976. -16 с.
105. ГОСТ 6130-71. Металлы. Методы определения жаростойкости. М.: Госкомстандарт Совмин СССР. 1971. -17 с.

106. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение). Справочник. / Под общ. ред. акад. И.Н.Фридляндера. – Киев: Коминтех, 2005. -365 с.
107. Альтман М.Б. Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов. Справочное руководство/ М.Б. Альтман, Ю.П. Арбузов, Б.И. Бабичев и др. –М.: Металлургия, 1972. -408 с.
108. Авиационные материалы. Том 4. Алюминиевые и бериллиевые сплавы. / Под общ. ред. Шалина Р.Е. –М.: ОНТИ, 1982.
109. Cooke R.W. Powder, metallurgy processing of Al-Cu-Mg alloy with low Cu/Mg ratio/ R.W. Cooke, R.L. Hexemer, I.W. Donaldson et al.// Powder Metallurgy. 2012. –vol. 55. -№1 -P. 29-35.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТУ 410002-002-07365-2015 «АЛЮМИНИЕВЫЙ
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С МИКРОДОБАВКАМИ ОКСИДНЫХ
НАНОЧАСТИЦ»**

Номер государственной
регистрации Ф41033

Экз. № 1

ФЕДЕРАЛЬНОЕ КОСМИЧЕСКОЕ АГЕНТСТВО

Государственный научный центр Российской Федерации -
федеральное государственное унитарное предприятие
«Исследовательский центр имени М. В. Келдыша»



Алюминиевый композиционный материал с микродобавками оксидных
наночастиц.

Технические условия

ТУ 410002 – 002 – 07365 – 2015 Государственный контракт

от 21.11.2012 №251 – 2128/12, этап 6

Дата введения 01.03.2015г.

Разработано

Начальник отдела 30

Ризаханов Р.Н. Ризаханов

Заместитель начальника отдела 30

Полянский М.Н. Полянский

Научный сотрудник отдела 30

Агуреев Л.Е. Агуреев

Интв. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв.	Подп. и дата
Интв. № дубл.	Подп. и дата
Интв. № подл.	Подп. и дата

2015

Перв. примен.	<p>Настоящие технические условия (ТУ) распространяются на алюминиевый композиционный материал (АКМ) с микродобавками оксидных наночастиц для деталей и узлов, применяемых в автомобильной, авиационной и ракетно-космической промышленности.</p> <p>Обозначение алюминиевого композиционного материала с микродобавками оксидных наночастиц при заказе должно включать:</p> <ul style="list-style-type: none"> - наименование материала – «АКМ с наночастицами»; - обозначение настоящих ТУ. <p>1. Технические требования</p> <p>1.1. Состав АКМ</p> <p>АКМ должен состоять из: порошка алюминия АСД-4 по ТУ 48-5-226-87); порошка меди (2 мкм, чистота 99,7%, ГОСТ 4960-75); наночастиц Al_2O_3, ZrO_2, MgO или SiO_2.</p> <p>1.2. Требования назначения</p> <p>АКМ с микродобавками оксидных наночастиц должен удовлетворять следующим требованиям:</p> <ul style="list-style-type: none"> • плотность — $2,5 \pm 2,7$ г/см³; • общая пористость – не более 10%; • предел прочности на сжатие — не менее 150 МПа; • предел прочности на изгиб — не менее 240 МПа; • предел текучести — не менее 80 МПа. <p>1.3. Требования к материалам.</p> <p>На покупные материалы (порошки для создания АКМ) проводится входной контроль по ГОСТ 24297 на соответствие требованиям, указанным в сопроводительных документах.</p> <p>1.4. Упаковка.</p> <p>Для упаковки АКМ используется тара, обеспечивающая защиту от механических воздействий и попадания влаги.</p>											
Справ. №												
Подп. и дата												
Изм. № дубл.												
Взам. инв. №												
Подп. и дата												
Изм. № подл.	Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 410002 – 002 – 07365 – 2015				Лит.	Лист	Листов
	Разраб.	Агуреев		<i>Агуреев</i>	16.02							2
	Пров.	Полянский		<i>Полянский</i>		Алюминиевый композиционный материал с микродобавками оксидных наночастиц						
	Рук. раб.	Полянский		<i>Полянский</i>								
Н. контр.	Кутузов		<i>Кутузов</i>									
Утв.						ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»						

Приложение А
(справочное)
ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОЧНЫХ ДОКУМЕНТОВ

Обозначение	Наименование	Пункт
1	2	3
ТУ 48-5-226-87	Порошок алюминиевый сферический дисперсный. Технические условия	1.1
ГОСТ 4960-75	Порошок медный электролитический. Технические условия	1.1
ГОСТ 24297-87	Входной контроль продукции. Основные положения	1.3
ГОСТ 12.3.002-75	Процессы производственные. Общие требования безопасности	2.1
ГОСТ 12.1.019-79	ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты	2.2
ГОСТ 12.1.004-91	ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования	2.3
ГОСТ 12.4.021-75	ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования	2.4
ГОСТ 12.1.005-88	ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.	2.6
ГОСТ 5007	Изделия трикотажные перчаточные. Общие технические условия	2.5
ГОСТ 27575	Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия	2.5

Ивл. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв.	Подп. и дата
Ивл. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 410002 – 002 – 07365 – 2015	Лист
						5

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ ТИ ТУ 410002-002-07365-2015
«ИЗГОТОВЛЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО
МАТЕРИАЛА С МИКРОДОБАВКАМИ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ»

		ГОСТ 3.1105-84		форма 1	
				1	
ГНЦ ФГУП "Центр Келдыша"				ТИ ТУ 410002-002-07365-2015	
		Изготовление алюминиевого композиционного материала с микродобавками оксидных наночастиц			
<p>Федеральное космическое агентство Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральное государственное унитарное предприятие "Исследовательский центр имени М.В. Келдыша"</p>					
		№ Гос. Регистрации – У91282		<p>«УТВЕРЖДАЮ» Заместитель генерального директора по науке ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» А.М. Губертов 2015 г.</p> 	
<p>Технологическая инструкция по изготовлению алюминиевого композиционного материала с микродобавками оксидных наночастиц ТИ ТУ 410002-002-07365-2015</p>					
<p>Государственный контракт от 21.11.2012 г. № 251-2128/12 этап № 5</p>					
Дубль. Безнап. 7/0007.					
ТЛ		Титульный лист			

ПРИЛОЖЕНИЕ В

АКТ ВНЕДРЕНИЯ



Акт

о внедрении в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» результатов диссертационной работы Агуреева Л.Е. на соискание учёной степени кандидата технических наук

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Агуреева Л.Е. «Разработка способа получения алюмокомпозитов высокой прочности модифицированием микродобавками порошков наноксидов» (НИТУ «МИСиС», руководитель проф., д.т.н., член-корр. РАН Костиков В.И.), имеющие практическую направленность для применения алюмокомпозитов, упрочнённых наночастицами керамик, в узлах ракетно-космической техники, использованы в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» при выполнении работ в рамках Государственного контракта от 21 ноября 2012 г. №251-2128/12, заключенного между Федеральным космическим агентством и ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» «Исследования по созданию научно-технического задела по применению разработок в области нанотехнологий для перспективных изделий ракетно-космической техники с повышенными показателями надежности и качества (СЧ НИР «Магистраль» (Нано))». На основе алюмокомпозитов изготовлены втулки типовых болтовых креплений.

В этих работах Агуреев Л.Е. принимал участие в исследованиях и разработке алюмокомпозитов с применением наночастиц оксидных материалов, полученных плазмохимическим методом.

И.о. начальника Центра
 по применению нанотехнологий
 в энергетике и электроснабжении
 космических систем
 ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»

М.Н.Полянский

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

АКТ ИСПЫТАНИЙ



Акт испытаний

На предприятии ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» были проведены испытания втулок для определения прочности на сжатие, изготовленных из материала:

- порошок алюминия АСД-4+0,01% об. наночастиц MgO+4%масс. порошок меди (средний диаметр 1 мкм).

Измерения прочности втулок проводили на универсальной испытательной машине Test Systems с целью определения механических данной втулок.

В результате испытаний втулок получены следующие результаты:

- предел конструкционной прочности на сжатие, МПа:

АСД-4+0,01%об.MgO+4%Cu.....146,8

Образцы при испытаниях не были разрушены. Максимальное усилие к концу испытаний составило 20 кН, при этом максимальное напряжение на втулках составило, МПа (в скобках указана относительная деформация, %):

АСД-4+0,01%об.MgO+4%Cu.....440,4 (64,5);

По результатам испытаний можно заключить о перспективности втулок из алюминиевых композитов для применения в узлах РКТ, работающих на сжатие.

И.о. начальника Центра
 по применению нанотехнологий
 в энергетике и электроснабжении
 космических систем
 ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»

М.Н.Полянский М.Н.Полянский