

На правах рукописи

Иванов Борис Сергеевич

Исследование структурных и фазовых превращений в алюмокомпозитах систем Al-Cu, Al-Ni-Cu, Al-Mg при модифицировании их керамическими наночастицами

Специальность 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва-2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский политехнический университет»

Научный руководитель:

Еремеева Жанна Владимировна
доктор технических наук, профессор

Официальные рецензенты:

Шляпин Сергей Дмитриевич
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт», профессор кафедры материаловедения и технологии обработки материалов.

Яцюк Иван Валерьевич
кандидат технических наук, федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», заместитель начальника лаборатории.

Ведущая организация:

ПАО «Туполев», г. Москва

Защита диссертации состоится «27» декабря 2019 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.105.13 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государственного университета по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94 и на сайте <https://www.swsu.ru>.

Автореферат разослан « » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.105.13
к.т.н., доцент

А.Ю. Алтухов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В связи с расширением использования алюминиевых сплавов, как в авиационной промышленности, так и в космонавтике, в автомобилестроении становится актуальным повышение их свойств за счет создания мелкозернистой структуры и использовании новых технологий таких как SPS-спекание, прокатка порошковых сплавов с использованием индукционного нагрева и др. Для измельчения зерна вводятся различные модификаторы и поверхностно-активные вещества, также проводятся различные виды термической и термомеханической обработки.

В настоящее время потребление различных видов алюминиевых сплавов занимает одно из лидирующих мест в мировом производстве. Проблема повышения прочности алюминиевых сплавов всегда была приоритетной задачей, поэтому алюминиевые сплавы делятся на сплавы высокой, средней и малой прочности. Использование порошковых алюминиевых сплавов позволяет повышать их прочность, а также повысить производительность производства и сократить потери металла.

Для получения алюмокомпозитов получаемых из гранулированных частиц и модифицированные керамическими наночастицами необходимо создать условия консолидации, позволяющие получить высокую относительную плотность материала и однородность гетерофазной структуры, сохранить размер малый зерен в области рабочих температур, обеспечить условия формирования границ зерен.

Актуальность работы подтверждается выполнением её в рамках гранта РФФИ 16-38-00774 мол_а по теме "Исследование закономерностей влияния микродобавок оксидных наночастиц на структуру, фазообразование, механические свойства и жаростойкость порошковых алюмокомпозитов, в том числе с добавками порошков меди или магния".

Степень разработанности темы. Работы в области исследования алюмокомпозитов различных систем при модифицировании их наночастицами ведутся в высших образовательных учреждениях, таких как: НИТУ МИСиС, ИМЕТ РАН, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Институт прикладной механики РАН, ФГУП «ВИАМ» и других организациях. Этим направлением занимались такие ученые как: Костиков В.И., Агуреев Л.Е., Скориков Р.А., Симонова Е.В., Лурье С.А., Калашников И.Е., Курбаткина И.Е. и др. Однако в трудах этих ученых не рассматриваются вопросы, касающиеся модифицирования Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg наночастицами и исследования свойств полученных материалов. Целесообразность решения этих вопросов определила выбор темы, формулировку цели, постановку задач и основные направления исследования.

Целью работы являлась разработка технологии получения и исследования структурных и фазовых превращений в алюмокомпозитах систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg при модифицировании их керамическими наночастицами путем прессования и спекания и SPS-спекания с высокими механическими свойствами.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Повышение эффективности процесса получения порошковых смесей алюмокомпозитов с интегрированными наночастицами при смешивании в различных смесительных устройствах.

2. Установление закономерностей протекающих в процессе прессования порошковых смесей алюмокомпозитов с интегрированными наночастицами.

3. Выбор и обоснование режимов консолидации порошковых смесей алюмокомпозитов с интегрированными наночастицами.

4. Исследование структурных и фазовых превращений протекающих при спекании и при SPS-спекании алюмокомпозитов систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg при модифицировании их керамическими наночастицами.

5. Изучение влияния технологических режимов и структурных составляющих алюмокомпозитов систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg с интегрированными керамическими наночастицами при SPS-спекании на структурные и фазовые превращения

6. Исследование свойств алюмокомпозитов систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg с интегрированными керамическими наночастицами.

7. Проведение опытно-промышленный способ получения алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с наноразмерным бором.

Научная новизна:

1. Установлено, что модифицирующие керамические наночастицы после проведения SPS-спекания находятся как внутри зерна, так и по границам зерен алюмокомпозитов систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg

2. Обнаружен экстремальный характер зависимости объемной усадки при спекании алюмокомпозитов системы Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg от содержания наномодификаторов бора и Nafen, проявляющейся в том, что наблюдается максимум объемной усадки при содержании нанодобавок в количестве 0,15 об.%, что ведет к повышению прочности алюмокомпозита на 30-35 %.

3. Установлена связь между параметрами SPS-спекания при введении наноразмерных порошков бора и Nafena и ультрадисперсных порошков никеля и меди в исходную шихту,

закрывающаяся в получении алюмокомпозитов с остаточной пористостью 0,5 - 2,0 % , при давлении 25 МПа, температуре спекания 600 °С, силе тока 150 А/см², при искровом плазменном спекании ультрадисперсные порошки меди и никеля при прохождении тока расплавляются, появляются жидкие манжеты, которые увеличивает удельную поверхность, что приводит к спеканию с исчезающей жидкой фазой и увеличению действия лапласовских сил, вызывающих массоперенос при SPS-спекании.

4. Показана целесообразность введения наноразмерных керамических модификаторов: Nafen, бор, нитрид кремния в количестве 0,05-0,15 об.% так как их введение увеличивает прочность алюмокомпозитов на 30-50 %. Установлены закономерности повышения механических свойств для алюмокомпозитов систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni -1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg, за счет создания межфазной зоны, образующейся вблизи наномодификаторов, а также полученным хорошим высокодисперсным распределением частиц в конечной структуре алюмокомпозитов.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработана технология получения гранульных порошков алюмокомпозитов составов Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu; Al-4мас.%Mg с интегрированными наночастицами бора, Nafena и нитрида кремния.

2. Разработана технология получения модифицированных микропорошками никеля, меди и нановолокон оксида алюминия заготовок из алюмокомпозиционного материала состава Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu методом SPS-спекания, полученный композиционный материал имеет предел прочности на растяжение 600 МПа, относительное удлинение 15 % и твердость по HRB 60.

Содержание, направленность **диссертационной работы** и ее основные научные результаты соответствует паспорту специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» по: п.1 «Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов», п.3 «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов», п.6 «Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов объемной и поверхностной термической, химикотермической, термомеханической и других видов обработок, связанных с термическим воздействием, а также специализированного оборудования».

Методология и методы исследования. При решении поставленных задач использовались современные методы испытаний и исследований, в том числе: проводился металлографический анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG (Нидерланды), измеряли профиль поверхности на Surftest SJ-210 (Япония), получали информацию об элементном составе поверхности образца в точке ~ 9 нм, по линии и по площади на глубине до 50 Å и по глубине, субмикронных включений, тонких пленок и границ раздела фаз на Оже-спектрометре PHI 700 (Япония), проводили фазовый анализ на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical (Нидерланды), высокоразрешающий анализ микроструктуры проводили на просвечивающем микроскопе JEM-2100 фирмы «JEOL», твердость определяли микротвердомером Micromet 5114 (США), механические испытания на сжатие, изгиб, ползучесть проводили на разрывной машине, испытания на изгиб проводили на универсальной машине для механических испытаний “LF-100KN”, испытание на жаростойкость проводилось на установке высокотемпературных механических испытаний «Муза» (ультразвуковая) (Россия).

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования структуры и фазового состава алюмокомпозитов в зависимости от состава алюмокомпозита и типа и концентрации интегрированных наномодификаторов.
2. Закономерности формирования структуры при консолидации порошковых смесей на основе алюминия с ультрадисперсными частицами меди и никеля и интегрированными керамическими наночастицами.
3. Закономерности формирования структуры и фазового состава при искровом плазменном спекании полученных порошковых шихт алюмоматричных композитов с интегрированными в их состав керамическими наночастицами.
4. Результаты комплексных исследований механических и эксплуатационных свойств и их связи со структурно-фазовым составом алюмоматричных композиционных материалов и с количеством интегрированных керамических наночастиц.

Степень достоверности результатов обеспечена применением измерительного оборудования отвечающего современным стандартам с соответствующими методиками: сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов, физико-механических испытаний и химических методов анализа.

Личный вклад автора: Соискатель непосредственно участвовал в обсуждении и постановке задач исследования и анализе результатов. Результаты экспериментов

исследовательской работы, включенные в диссертацию, получены либо самим соискателем, либо при его непосредственном участии. Подготовка публикаций выполнена при участии соавторов.

Реализация результатов работы:

Разработаны и испытаны в опытно-промышленном масштабе:

1. технология получения гранулированного порошка состава Al-4мас.%Cu с интегрированными наночастицами бора
2. технология изготовления детали «втулка» из алюмокомпозита системы Al-4мас.%Ni-1мас.%Cu с интегрированными наночастицами бора.

Апробация работы: Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на:

1. XIV-й Международной научно-технической конференции «Исследование керамикоподобных покрытий, формируемых на алюминиевых композитах методом микродугового оксидирования» Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Ашмарин А.А., Иванов Б.С., Эпельфельд А.В., Виноградов А.В. В книге: Быстрозакаленные материалы и покрытия. 2016. С. 87-90.

2. VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «Разработка алюминиевого композиционного материала» Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Бармин А.А., Лаптев И.Н., Рудштейн Р.И., Савушкина С.В., Канушкин А.И. Сборник материалов. 2016. С. 467-469.

3. Гагаринских чтениях 2017 «Влияние микродобавок наноксидов на свойства порошковых алюмокомпозитов» Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Лаптев И.Н. В книге. Тезисы докладов. 2017. С. 211.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 24 печатных работы в научных журналах и сборниках трудов конференций и семинаров, из них 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Структура и объем научно-квалификационной работы: Научно-квалификационная работа состоит из введения, пяти глав и общих выводов. Материалы диссертации изложены на 153 листах машинописного текста, содержат 80 рисунков, 13 таблиц, включают список литературы из 108 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость выполненной работы, приведены основные результаты, выносимые на защиту, дано краткое описание структуры и объема научно-квалификационной работы, приведены сведения об апробации и реализации результатов работы и степени их достоверности.

В первой главе приведен литературный обзор опубликованных работ по теме научно-квалификационной работы. Рассмотрены основные методы и технологии получения алюминиевых композиционных материалов. Проанализированы перспективные составы и виды упрочнителей данных материалов. Приведена их классификация по совокупности физических свойств и технико-экономических показателей. Проведен анализ применения алюминиевых композиционных материалов в отечественном и зарубежном ракетно- и самолетостроении, а также проведен патентный поиск по составам и передовым технологиям. Приведены основные типы алюминиевых композиционных материалов. Проанализированы механизмы упрочнения алюминиевых композитов с добавками наночастиц тугоплавких соединений. Дан краткий анализ способов изготовления новых материалов с использованием методов порошковой металлургии.

Во второй главе приведены свойства применяемых материалов, характеристики различного оборудования, на котором проводились исследования с описанием методик проведения экспериментов.

Для создания композитов применяли порошок алюминия АСД-4 (ТУ 48-5-226-87) производства ООО «СУАЛ» (Россия) в качестве матрицы. Химический состав порошка АСД 4 (%) – Al 99,7 %, Fe ≤ 0,2 %, Si ≤ 0,2 %, прочие ≤ 0,3 % и влага ≤ 0,02 %. Диаметр частиц около 20 мкм. Распыленный порошок системы Al-4мас.%Mg производства ВИЛС (Россия) ТУ 48-0105-154-97. Размер частиц данного порошка – 40-80 мкм, форма частиц – округлая.

Для легирования использовались порошки металлов:

- порошок меди (диаметр 600 нм), ПМУ.
- порошок никеля ПНК-УТЗ (d= 20 мкм).

В качестве наноразмерных частиц использовались:

- порошок наноразмерного бора с размером частиц 100-500 нм;
- нановолокна Nafen™ (Эстония), которые синтезируют путем контролируемого жидкофазного окисления алюминия, что позволяет получать волокна с заданной структурой и контролируемым диаметром от 7 до 40 нм и длиной – до 15 см;

- наночастицы нитрида кремния (11-22 нм), чистота 99,8%, производства компании Плазмотерм г. Москва.

Технология получения алюминиевых композитов состояла из следующих стадий:

- смешение алюминия и легирующих металлов в планетарной мельнице Активатор-2SL в изопропиловом спирте с добавками ПАВ;
- смешение полученной смеси с наночастицами с помощью лопастного смесителя ОВП-020K01 в изопропиловом спирте;
- сушка шихты на воздухе при н.у.;
- прессование заготовок на гидравлическом прессе Fontijne Grotnes B. V. Lab Econ 600 (Fontijne Grotnes B. V., Нидерланды).
- спекание заготовок в вакуумной печи ВМС-22-10,5

или

- спекание шихты в установке искрового плазменного спекания KCE®-FCT HP P 12.5/4-LA (SPS) (Германия).

Текучесть порошков измеряли по ГОСТ 20899-98. Насыпная плотность измерялась по ГОСТ 19440-94. Общая пористость определялась по ГОСТ 18898-89.

Микроструктуру композитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 600 FEG (Нидерланды), тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 фирмы «JEOL». Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical. Оже-спектроскопию проводили на Оже-спектрометре PHI 700 (Япония).

Механические свойства (предел прочности) определяли с помощью универсальной машины для механических испытаний TestSystems – ВакЭто. Определение твёрдости проводили на твердомере Micromet 5114 (США). Модуль Юнга композитов определяли на установке высокотемпературных механических испытаний «Муза». Коррозионные испытания проводили следующим образом: образцы были припаяны к титановой проволоке, проволока и задняя часть образца были покрашены лаком. Рабочая поверхность была оформлена в виде окна, площадью 1 см². Образцы погружали в раствор до такого уровня, чтобы непокрытое лаком «окно» было полностью погружено в раствор, а титановый подвес был выше ватерлинии, непосредственно к исследуемой поверхности подводили капилляр хлорид серебряного электрода сравнения. Напротив образца на расстоянии 3-4 см располагался платиновый вспомогательный электрод, площадью 1 см². Последовательность съёмки обычная. Вначале, в течение двадцати минут записывали кинетику установления потенциала свободной коррозии. Затем проводили съёмку вольт-амперных кривых в

диапазоне потенциалов от потенциала на 200 мВ отрицательнее потенциала свободной коррозии до потенциала на 300-600 мВ положительнее потенциала свободной коррозии. Разная анодная поляризация связана с ограничением анодного тока. Изменение потенциала отключали (переключали на обратный ход), когда анодный ток возрастал до 80 мА, так как при 100 мА срабатывает защита по току и кривая может не сохраниться. Скорость изменения потенциала составляла 0.1 мВ/с. Все потенциалы (автоматически) пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода сравнения. Испытания на жаростойкость проводили в воздушной печи.

В третьей главе представлены результаты исследований процессов смешивания, прессования, спекания и SPS-спекания порошковых алюмокомпозитов систем Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Cu, Al-4мас.%Mg с наномодификаторами.

Смешивание порошковых смесей алюмокомпозитов и наномодификаторов производили в планетарно-центробежной мельнице в изопропиловом спирте в течение 10 мин и в лопастном смесителе/грануляторе также в изопропиловом спирте в течение 60 мин.

На рисунках 1 и 2 представлены изображения порошковых смесей алюмокомпозитов системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с наноразмерным бором и системы Al-4мас.%Mg с наноразмерным Si_3N_4 после смешивания в лопастном смесителе/грануляторе. Из представленных рисунков видно, что после смешивания частицы имеют форму близкую к сферической.

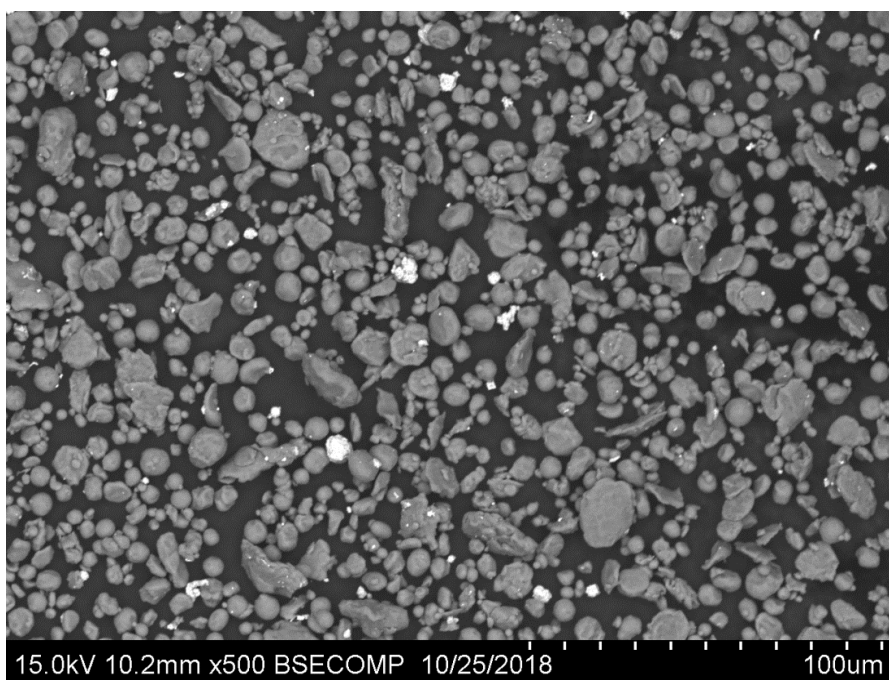


Рисунок 1 - Шихта алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с наноразмерным бором



Рисунок 2 - Шихта алюмокомпозита системы Al-4мас.%Mg с Si_3N_4 .

Были изучены закономерности формирования смесей алюмокомпозитов систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg при давлениях от 100 до 600 МПа. На рисунке 3 представлены зависимости относительной плотности от давления прессования алюмокомпозита системы Al-4мас.%Mg.

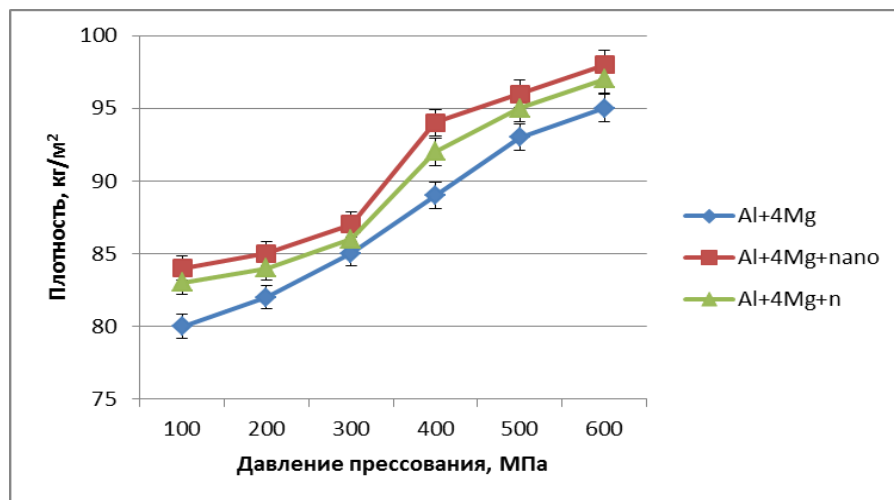


Рисунок 3 – Зависимость относительной плотности от давления прессования алюмокомпозита системы Al-4мас.%Mg при введении 0,5 об % Si_3N_4 и 0,5 об % бора.

О ходе процесса спекания алюмокомпозитов систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg с интегрированными наночастицами можно судить по усадке порошковой формовки. Спекание проводили в вакууме при температурах 450 – 625 °С и времени выдержки от 15 до 120 мин.

На рисунке 4 представлена зависимость относительной усадки от времени спекания при температуре 550 °С при спекании алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с различными наномодификаторами после смешивания в лопастном смесителе.

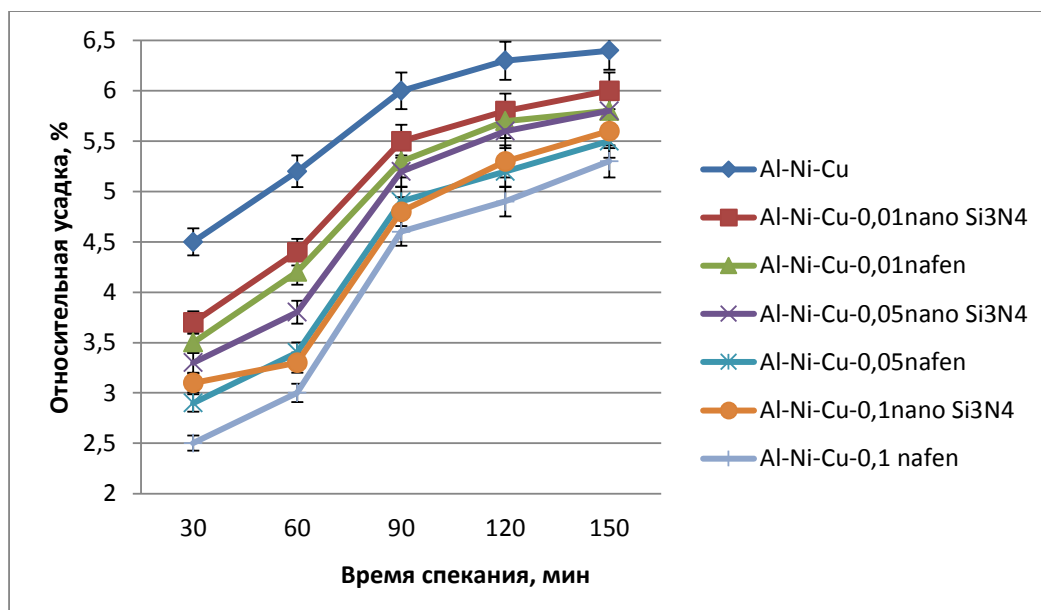


Рисунок 4 - Зависимость относительной усадки алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu от времени спекания при температуре 550 °С.

Из полученных зависимостей видно, что объемная усадка уменьшается с повышением концентрации наночастиц и нановолокон, т.к. они являются своеобразными барьерами, которые препятствуют спеканию частиц алюмокомпозитов. Интенсивная усадка отмечена начиная с времени спекания 60 минут для всех составов, исследуемых алюмокомпозитов, что говорит об ускоренном массопереносе во время спекания. Максимальная усадка наблюдается при смешивании в планетарно-центробежной мельнице, что объясняется большой дефектностью материала, что сильно активизирует процессы массопереноса и диффузии при консолидации. Минимальная усадка отмечена при спекании порошков в лопастном смесителе, что можно объяснить их гранульной формой и в следствие этого сниженной диффузией в процессе консолидации.

При применении SPS-спекания возможно варьирование таких параметров как: температура спекания, скорость нагрева, давление прессования, импульс тока, длительность импульса. Режим SPS-спекания во многом определяет ход процесса и конечные свойства получаемого материала.

Были проведены исследования влияния таких параметров SPS-спекания как: температура процесса (500, 550, 600 и 625 °C), давление (5, 10, 15, 20 МПа), плотность тока (100, 150, 200, 250 А/см²) на пористость получаемых алюмокомпозитов систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg.

На рисунке 5 представлены зависимости пористости от температуры процесса SPS-спекания алюмокомпозитов системы Al-4мас.%Mg и концентрации наночастиц, при давлении 10 МПа и плотности тока 150 А/см².

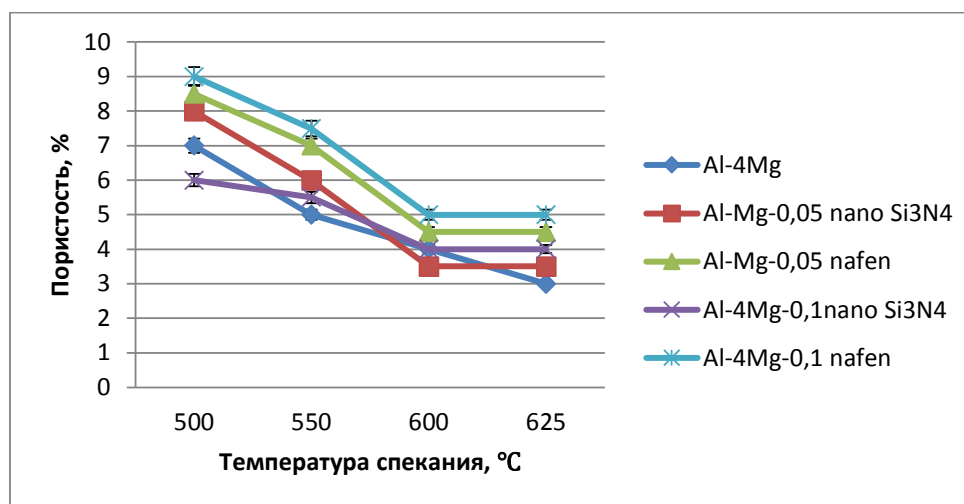


Рисунок 5 – Зависимость пористости после SPS-спекания от температуры и концентрации нанодобавок алюмокомпозита системы Al-4мас.%Mg.

Из представленного рисунка видно, что у алюмокомпозитов системы Al-4мас.%Mg минимальная пористость была получена при температуре спекания 600-625 °C, которая составила 0,5%, при введении нанодобавки Si₃N₄ в количестве 0,1 об.%, пористость имела значение 4%.

На рисунке 6 представлены зависимости пористости от давления прессования в процессе SPS-спекания алюмокомпозитов системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu и концентрации наночастиц при температуре 600 °C.

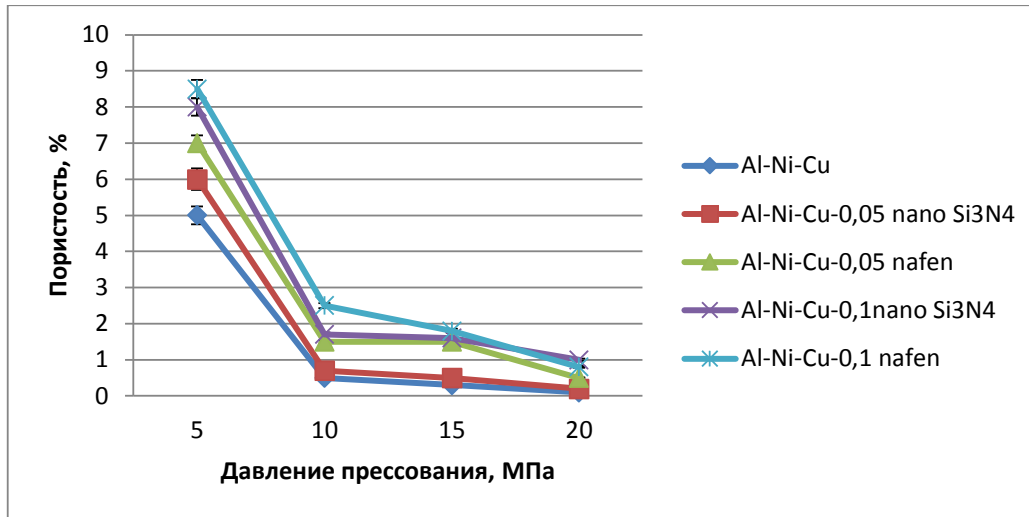


Рисунок 6 - Зависимость пористости после SPS-спекания от давления прессования и концентрации нанодобавок алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu

Из полученных зависимостей можно сделать следующее заключение, что для получения методом SPS-спекания беспористых алюмокомпозитов с нанодобавками Nafen и Si₃N₄ системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu требуется следующие режимы: T=600 °C, давление 10-15 МПа, плотность тока 150-200 А/см²; для получения беспористых алюмокомпозитов с нанодобавками Nafen и Si₃N₄ системы Al-4мас.%Mg требуются следующие режимы T=600-625 °C, давление прессования 15-20 МПа и плотность тока 200 А/см². Для алюмокомпозитов с нанодобавками Nafen и Si₃N₄ системы Al-4мас.%Cu необходимы режимы: T=625 °C, давление формования P=20 МПа и плотность тока 200-250 А/см². Беспористые алюмокомпозиты систем Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu и Al-4мас.%Mg получаются при введении нанопорошка нитрида кремния в количестве 0,05-0,5 об. %. При применении системы Al-4мас.%Cu беспористые образцы получены не были, это связано с образованием мелкой диффузионной пористостью в богатых медью областях заготовки в процессе пропускания электрического импульса.

При изучении микроструктуры как на оптическом, так и на электронном микроскопе было отмечено, что у образцов алюмокомпозитов всех рассматриваемых систем размер зерен полученных SPS-спеканием больше в два раза, чем у алюмокомпозитов полученных по классической технологии. Упрочняющие наночастицы Si₃N₄ располагаются по границам зерен. На рисунке 7 представлена микроструктура алюмокомпозита системы Al-4мас.%Cu, упрочненного нановолокнами Nafen.

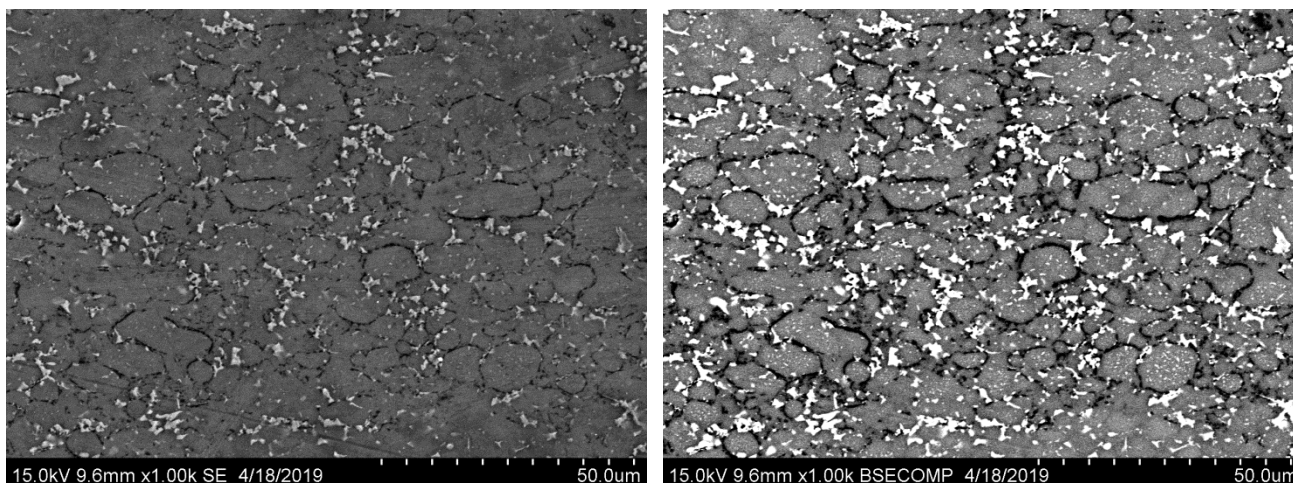


Рисунок 7 – Микроструктура КМ, системы Al-4мас.%Cu, упрочненного нановолокнами Nafen с содержанием 0,05 % об.

На рисунке 8 представлена микроструктура алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu после смешивания в ПЦМ и SPS-спекания.

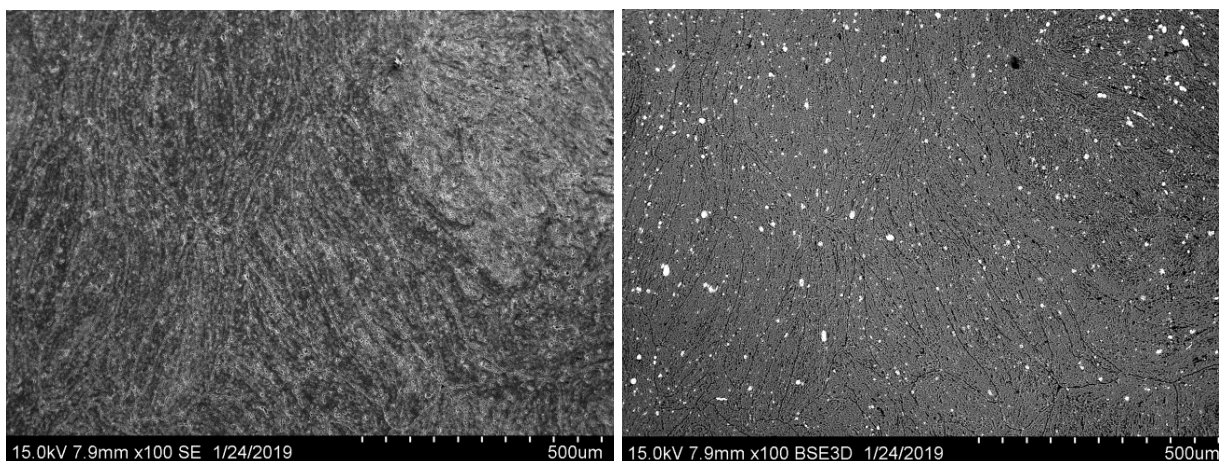


Рисунок 8 – Микроструктура образца системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu полученного SPS-спеканием.

Из представленного изображения видно кольцевое строение материала, что характерно для алюмокомпозитов полученных при смешивании в ПЦМ. Зерна имеют вытянутую форму, размерен зерен от 100 до 400 мкм. Имеются фазы со сложным строением и составом.

На рисунке 9 приведены изображения алюмокомпозита системы Al-4мас.%Cu, полученные SPS-спеканием.

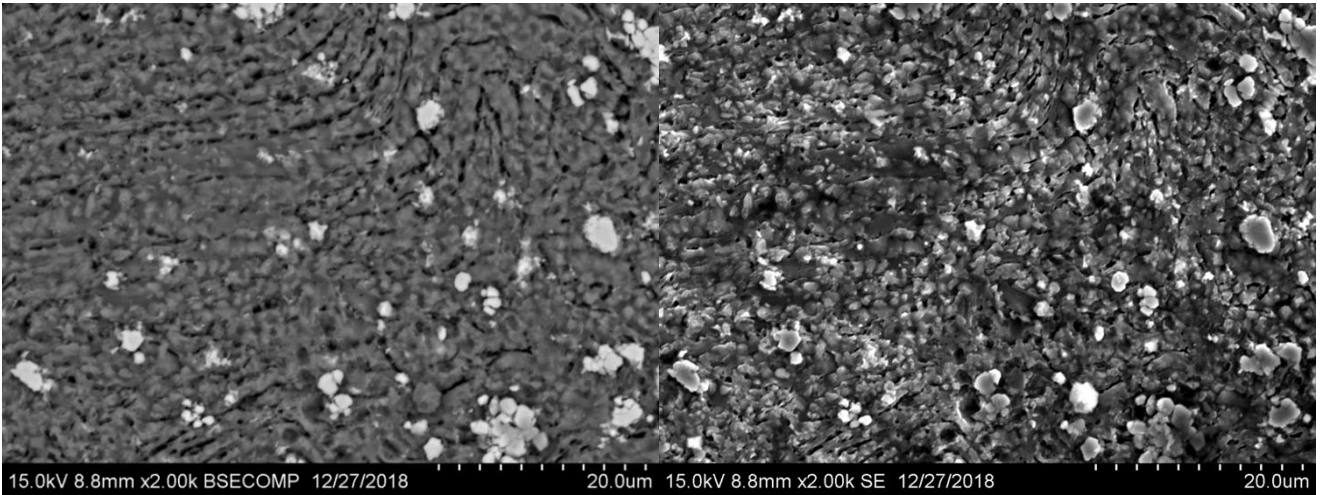
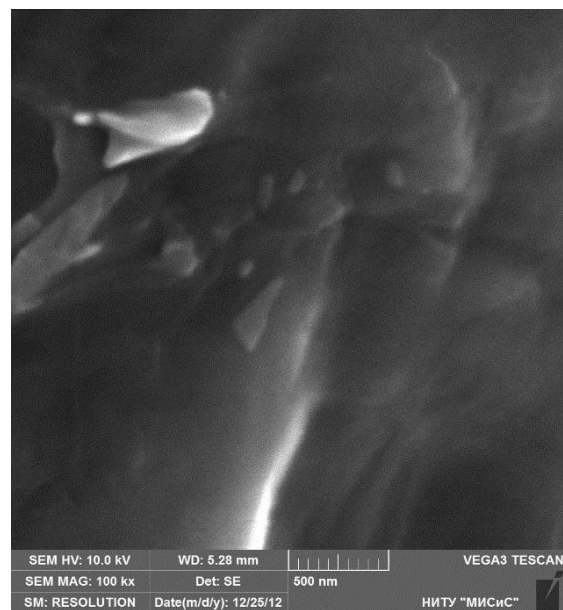
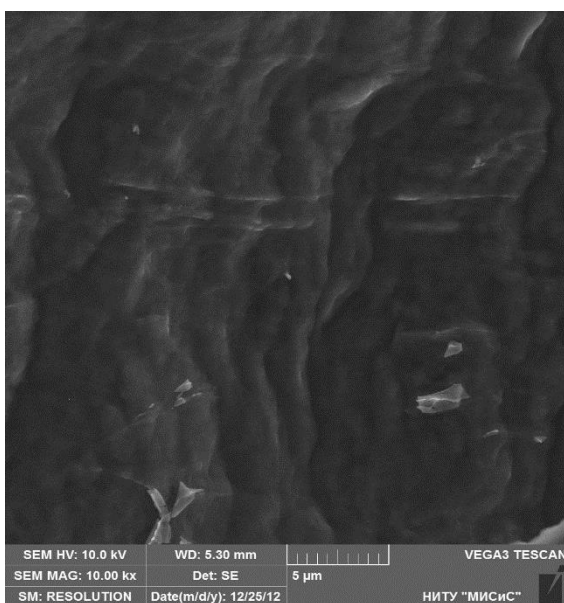


Рисунок 9 - Микроструктура алюмокомпозита системы Al-4мас.%Cu, полученного SPS-спеканием с нанопорошком бора.

Тонкодисперсные неметаллические включения Si_3N_4 , B, Nafen оказывают упрочняющее влияние на алюмокомпозиты. Чаще всего наночастицы и нановолокна располагаются по границам зерен, что приводит к увеличению твердости и прочности алюмокомпозитов, тормозя рост зерна в матрице.

Был проведен анализ тонкой структуры алюмокомпозитов. Исследования показывают, что метастабильные наночастицы и волокна имеют осколочную форму. У них размытые границы в изображении светлого поля.

На рисунке 10 представлена тонкая структура образца алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с наноразмерным нитридом кремния.



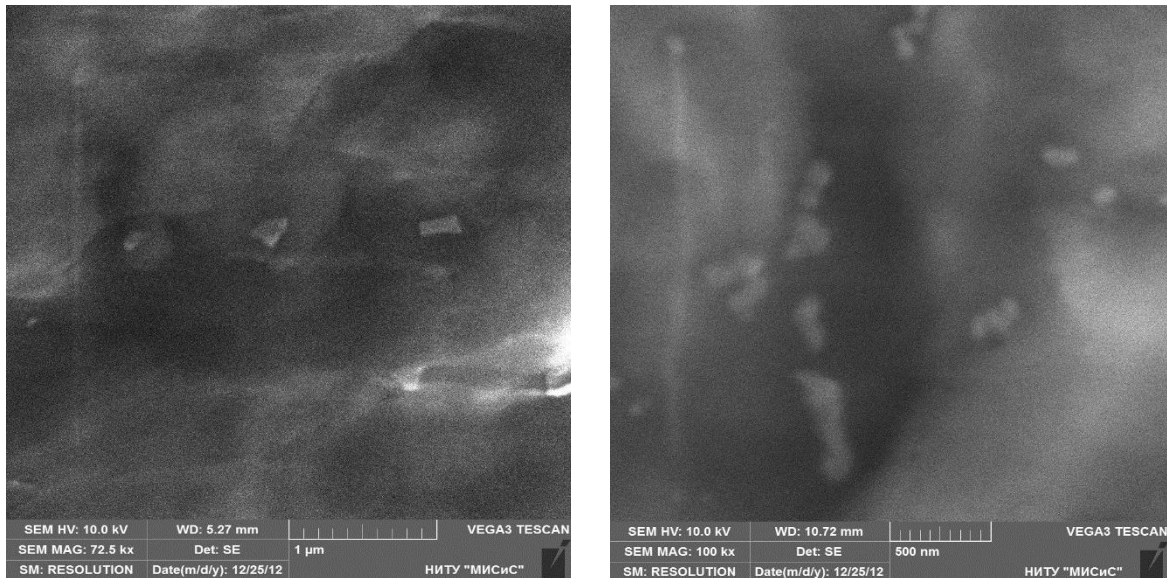


Рисунок 10 - Тонкая структура образца алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с нано нитридом кремния.

Для исследуемых образцов алюмокомпозитов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА). Результаты РФА представлены на рисунке 11.

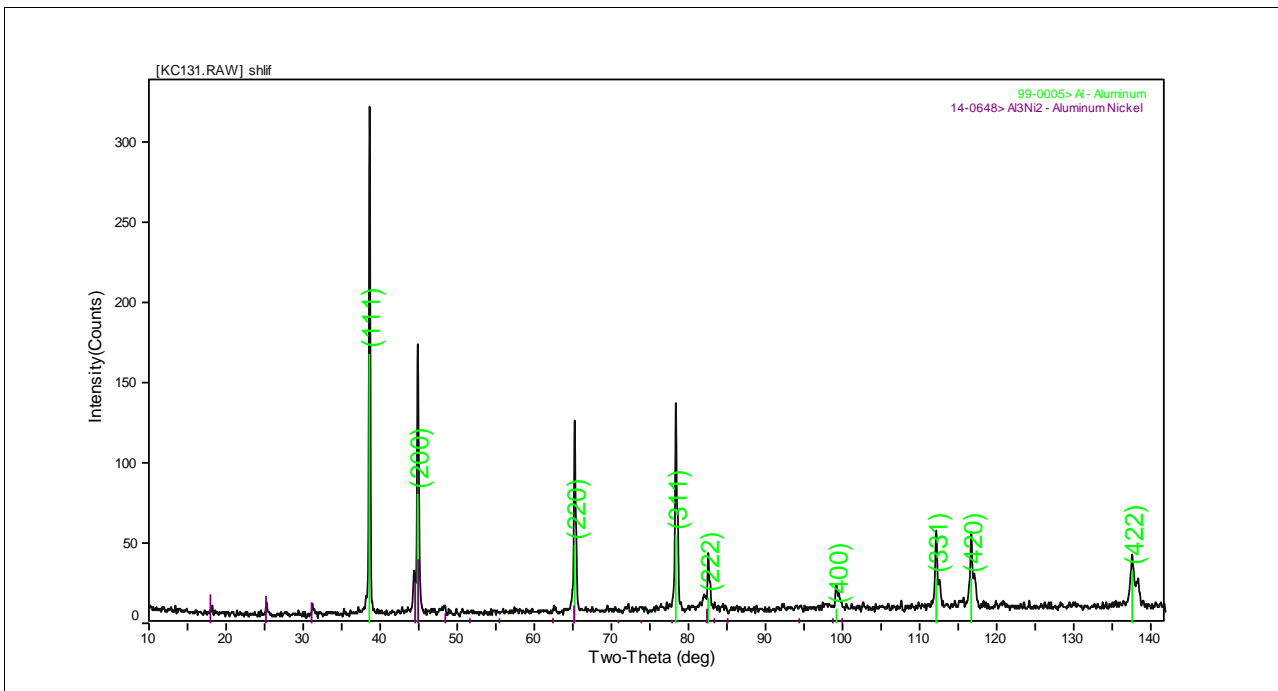


Рисунок 11 – РФА анализ алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с добавкой нано-бора

Как следует из результатов РФА в образце присутствуют основная фаза Al, а также фазы Al_3Ni , $Al_7Cu_{23}Ni$ и фаза Ni_4B_3 .

На снимках алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с частицами Si_3N_4 (рис. 12) видны агрегаты наночастиц, расположенные на границах и в тройных стыках зёрен матрицы.

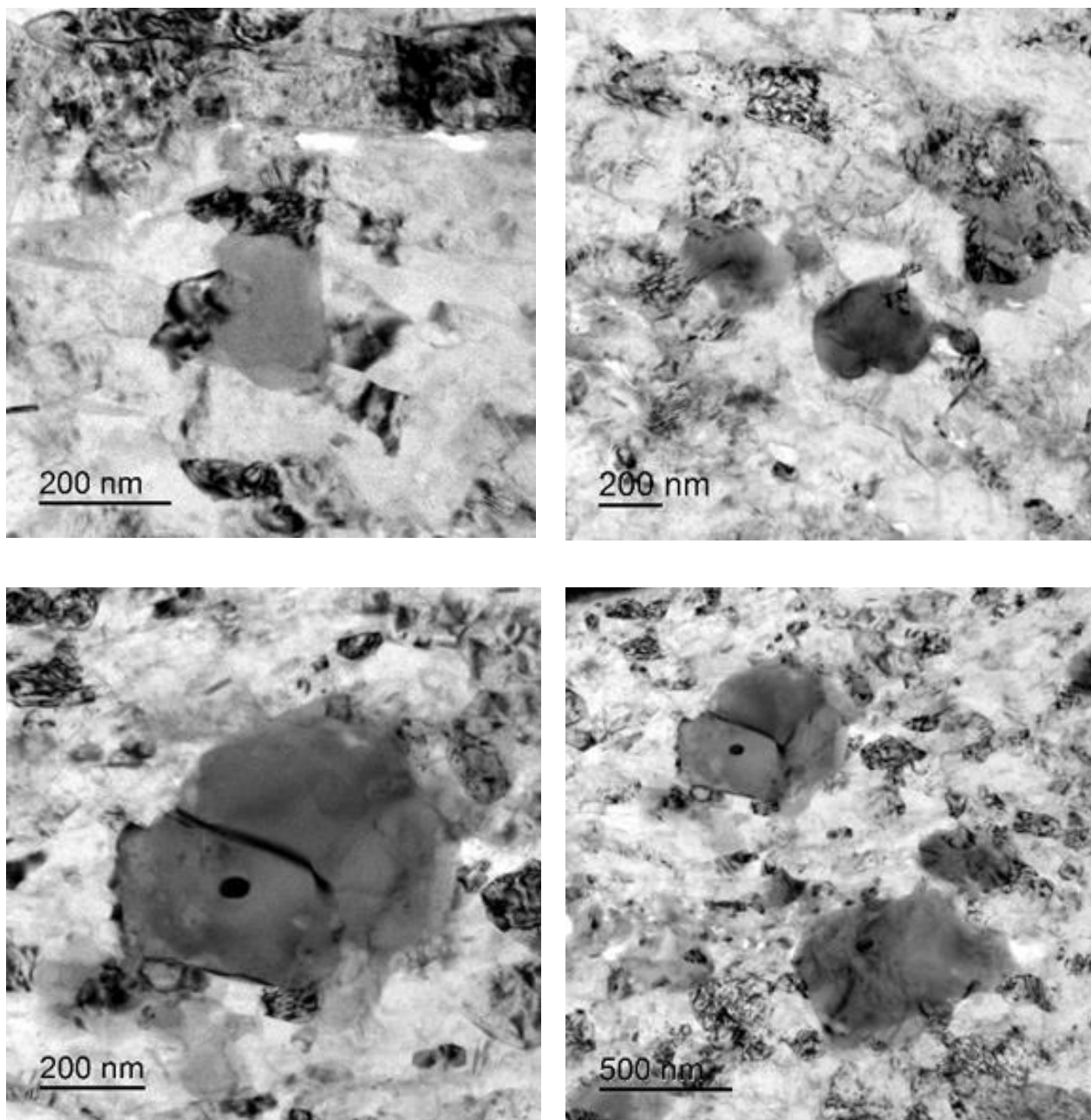


Рисунок 12 – Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с наночастицами Si_3N_4

Было проведено исследование характера разрушения алюмокомпозитов после смешивания и SPS-спекания, и после проведения испытаний на растяжение. На рисунках 13 и 14 представлены фотографии изломов алюмокомпозитов Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu.

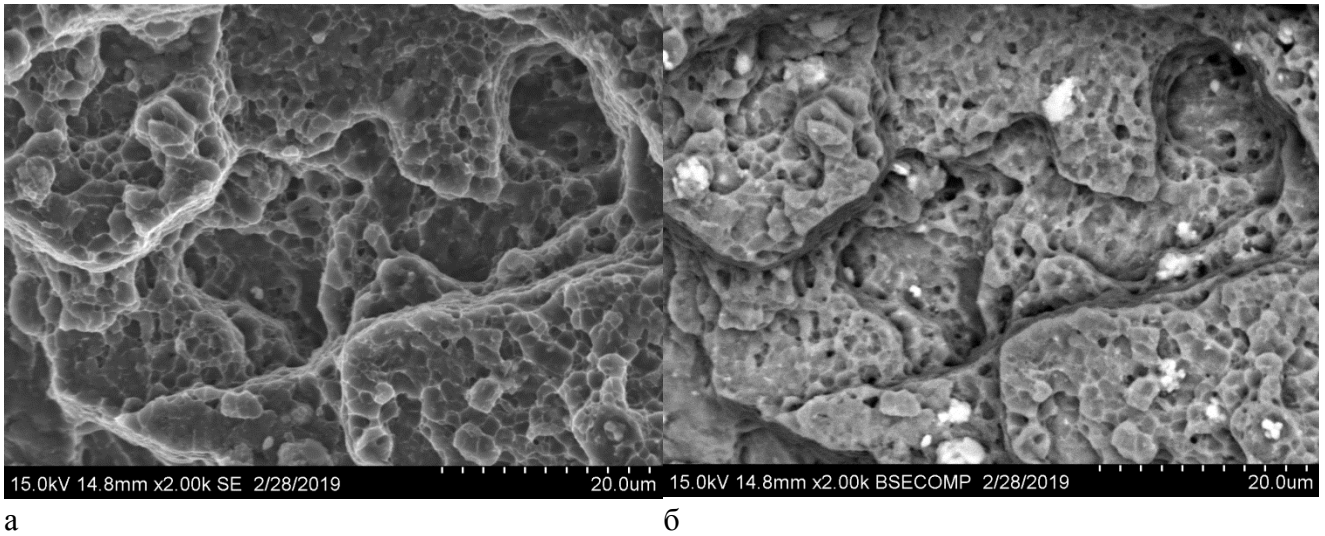


Рисунок 13 – Фотография изломов Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu с наночастицами Si_3N_4

Излом алюмокомпозита системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu имеет пластичный характер, в самом изломе видны мелкие включения фазы Ni_3Al .

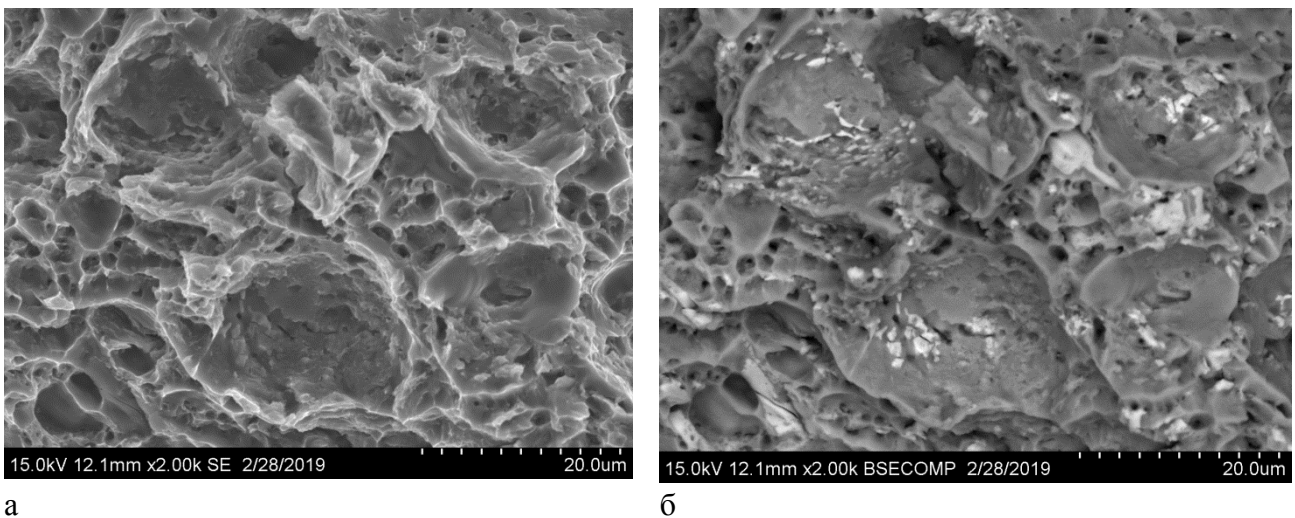


Рисунок 14 - Фотография изломов Al-Cu с нановолокнами Nafen

Излом алюмокомпозита системы Al-Cu также имеет вязко-пластичный характер, в самом изломе видны мелкие включения фазы Al_4Cu_9 .

Установлено, что проведение смешивание в лопастном смесителе при температуре 90-100 °C в течение 60 минут позволяет получать более гомогенные смеси и равномерно распределить вводимые нанодобавки по объему порошковой шихты алюмокомпозита, наиболее равномерное распределение было зафиксировано при введении нанопорошка бора в количестве 0,1 об.%.

При изучении процесса спекания алюмокомпозитов содержащих наночастицы бора было установлено, что растворяясь в матрице нано-частицы бора образуют вокруг зерен алюмокомпозита ультрадисперсное соединение AlB_2 , которое создает в алюмокомпозите мелкозернистую структуру. Усадка у данных алюмокомпозитов составляет – 5-7 %. Вводимые наночастицы Si_3N_4 препятствуют усадке при консолидации данных материалов, что связано с высокой температурой плавления Si_3N_4 , поэтому данные наночастицы при спекании не растворяются в матрице, а внедряются в образованные зерна, что дает их искажение и создает дополнительные дефекты структуры. Нановолокна «Nafen» при смешивании внедряются в частицы алюмокомпозита и тем самым тормозят процесс консолидации, при этом усадка материала не зафиксирована. Наибольшее влияние на процесс консолидации алюмокомпозитов и их усадку оказывает введение наночастиц бора. Рациональной температурой спекания алюмокомпозитов системы Al-4мас.%Cu; Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Mg является температура 600-625 °C

В четвертой главе представлены результаты механических испытаний, испытаний на коррозионную стойкость и жаростойкость алюмокомпозитов систем Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu, Al-4мас.%Mg с интегрированными наноразмерными частицами.

Была измерена твердость алюмокомпозитов системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Cu и Al-4мас.%Mg как без наномодификаторов, так и с наномодификаторами, полученных по стандартной технологии прессования – спекания, так и SPS-спеканием. Эти результаты приведены на рисунке 15.

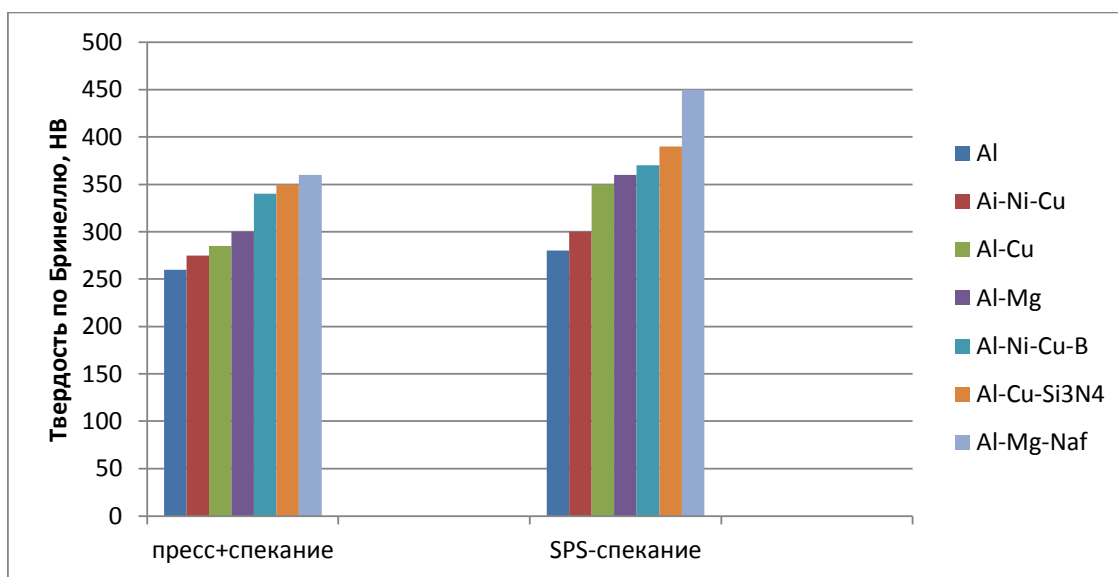


Рисунок 15 – Зависимость твердости по Бринеллю алюмокомпозитов систем Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Cu и Al-4мас.%Mg от метода получения алюмокомпозита при введении 0,15 об.% наночастиц.

Из представленных на рисунке 15 данных видно, что проведение SPS-спекания повышает твердость алюмокомпозитов всех представленных систем. Также из представленных данных видно, что введение наночастиц бора, Si_3N_4 , Nafena в количестве 0,15 об.% повышает твердость алюмокомпозитов.

Был определен предел прочности на растяжение алюмокомпозитов системы Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Cu и Al-4мас.%Mg как без наномодификаторов, так и с наномодификаторами, полученных по стандартной технологии прессования – спекания, так и SPS-спеканием. Данные результаты представлены на рисунках 16 и 17.

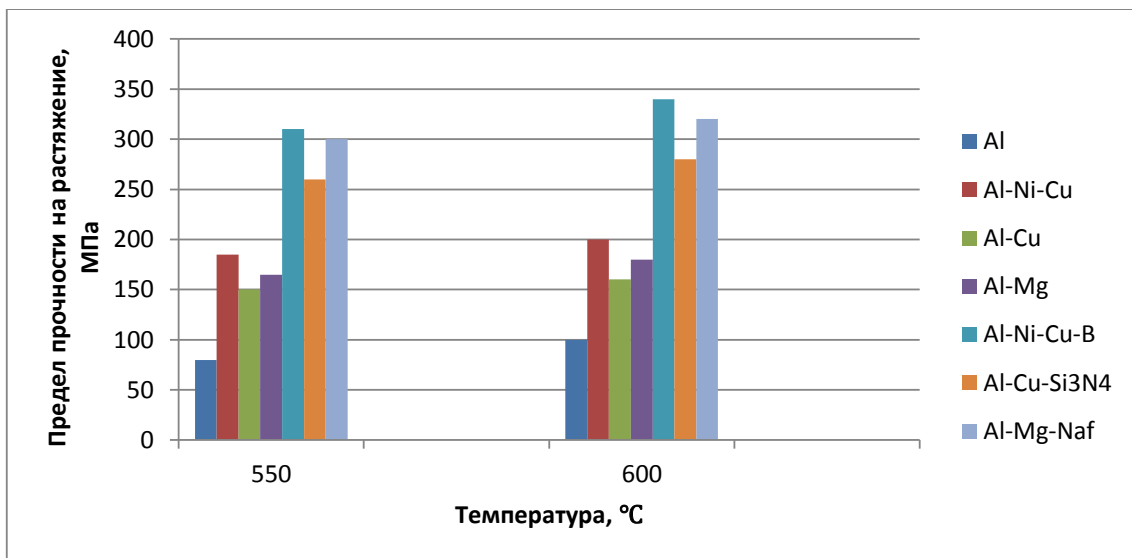


Рисунок 16 – Зависимость предела прочности на растяжение алюмокомпозитов систем Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu, Al-4мас.%Cu и Al-4мас.%Mg полученных по технологии прессования+спекание от температуры спекания при введении 0,15 об.% наночастиц.

Из представленных на рисунке 16 данных видно, что повышение температуры спекания до 600 °C повышает предел прочности на растяжение на 15%. Также видно, что введение наночастиц бора, нитрида кремния и волокон Nafena в алюмокомпозиты систем Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu, Al-4мас.%Cu и Al-4мас.%Mg в количестве 0,15 об.% повышает предел прочности на растяжение на 25%.

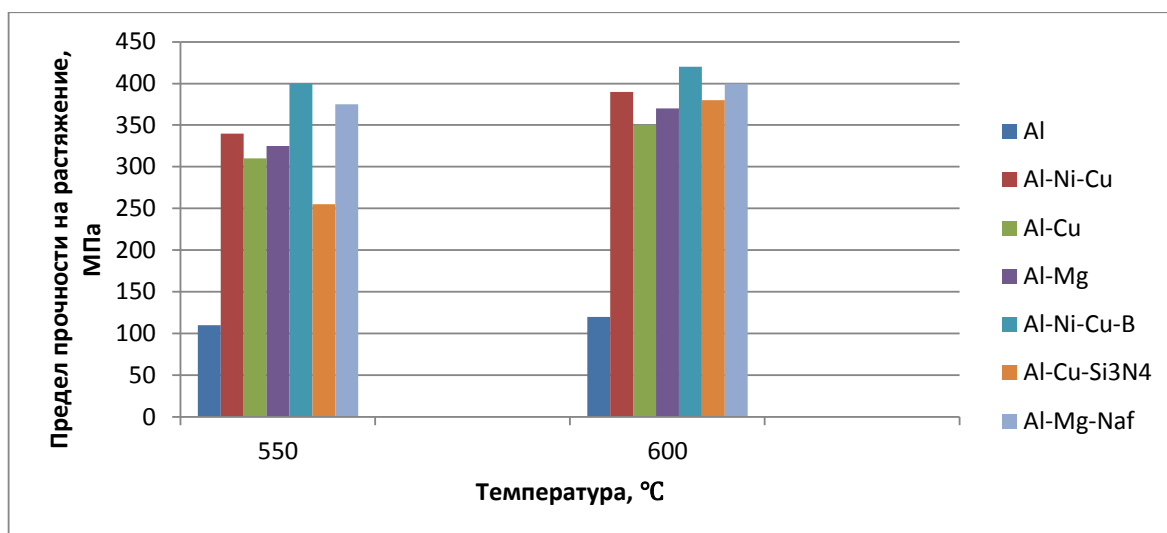


Рисунок 17 – Зависимость предела прочности на растяжение алюмокомпозитов систем Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu, Al-4мас.%Cu и Al-4мас.%Mg, полученных по технологии SPS-спекания от температуры спекания при введении 0,15 об.% наночастиц.

Из представленных на рисунке 17 данных видно, что проведение SPS-спекания значительно повышает предел прочности на растяжение, это связано с малой пористостью данных образцов и с полным прохождением процессов консолидации, высокой скоростью закалки. Повышение температуры SPS-спекания до 600 °C увеличивает предел прочности на растяжение на 10%. Также из представленных данных видно, что введение наночастиц бора, нитрида кремния и волокон Nafena в алюмокомпозиты систем Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu, Al-4мас.%Cu и Al-4мас.%Mg в количестве 0,15 об.% повышает предел прочности на растяжение на 15%.

Проведенные исследования по жаростойкости алюмокомпозитов систем Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu, Al-4мас.%Cu и Al-4мас.%Mg показали, что жаростойкость Al-4мас.%Cu и Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu сплавов, упрочненных наноразмерными добавками, выше, чем жаростойкость алюмокомпозитов Al-Mg с нанодобавками. Это можно объяснить возникновением интерметаллидов в данных алюмокомпозитах.

Результаты испытаний на коррозионную стойкость алюмокомпозитов систем Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu, Al-4мас.%Cu и Al-4мас.%Mg с наноразмерными добавками показали, что оксидная пленка на поверхности композиционного материала на основе алюминия, полученного в как по технологии прессования+спекание так и по технологии SPS-спекания при 0,15 об. % введенных наночастиц состоит из тригидрата алюминия – β Al₂O₃·3H₂O, Механизм коррозии начинается с разрушения защитной пленки и протекает следующим образом. Первоначально ионы хлора адсорбируются на поверхности оксидной пленки,

образуя хлористый алюминий, который затем гидрализуеться и продукты гидролиза уходят в раствор. Освободившиеся от продуктов гидролиза участки металла разрушаются. Предпочтительно ионы хлора адсорбируются на открытых участках поверхности металла, а также в порах оксидной пленки, не давая возможности формироваться ей вновь. Однако следует учесть, что, несомненно, определенное влияние на зарождение центров коррозии оказывает наличие включений второй фазы.

В пятой главе были проведены механические испытания образцов алюмокомпозитов, модифицированных наночастицами. В частности, исследована зависимость микротвердости от концентрации наночастиц, которые показаны на рисунке 18.

Отмечено, что с увеличением концентрации Nafena твёрдость также монотонно возрастает.

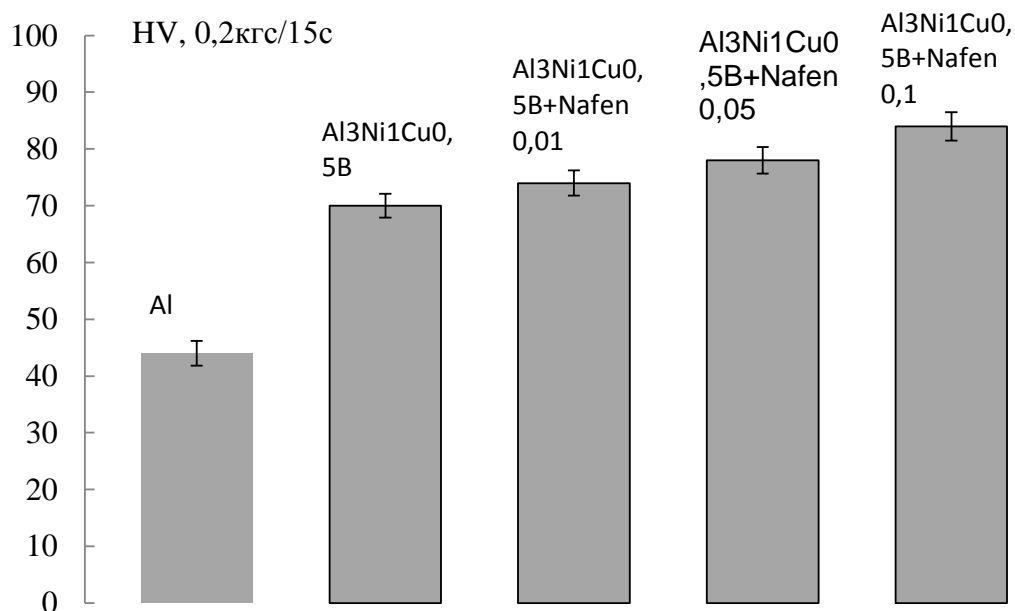


Рисунок 18 - Микротвёрдость по Виккерсу композитов, спечённых в вакуумной печи.

В результате исследования прочности спечённых образцов алюмокомпозитов выявили сильное влияние Nafena (рисунок 19). При комнатной температуре испытаний прочность модифицированных образцов повысилась в среднем на 30%, а прочность при 300 °C на 5-30 %, кроме образца с 0,1% Nafena, для которого наблюдалось снижение прочности, возможно из-за высокой концентрации Nafena и трудностей его равномерного распределения в матрице, а также высокой адгезионной повреждённости контактов между волокном и матрицей.

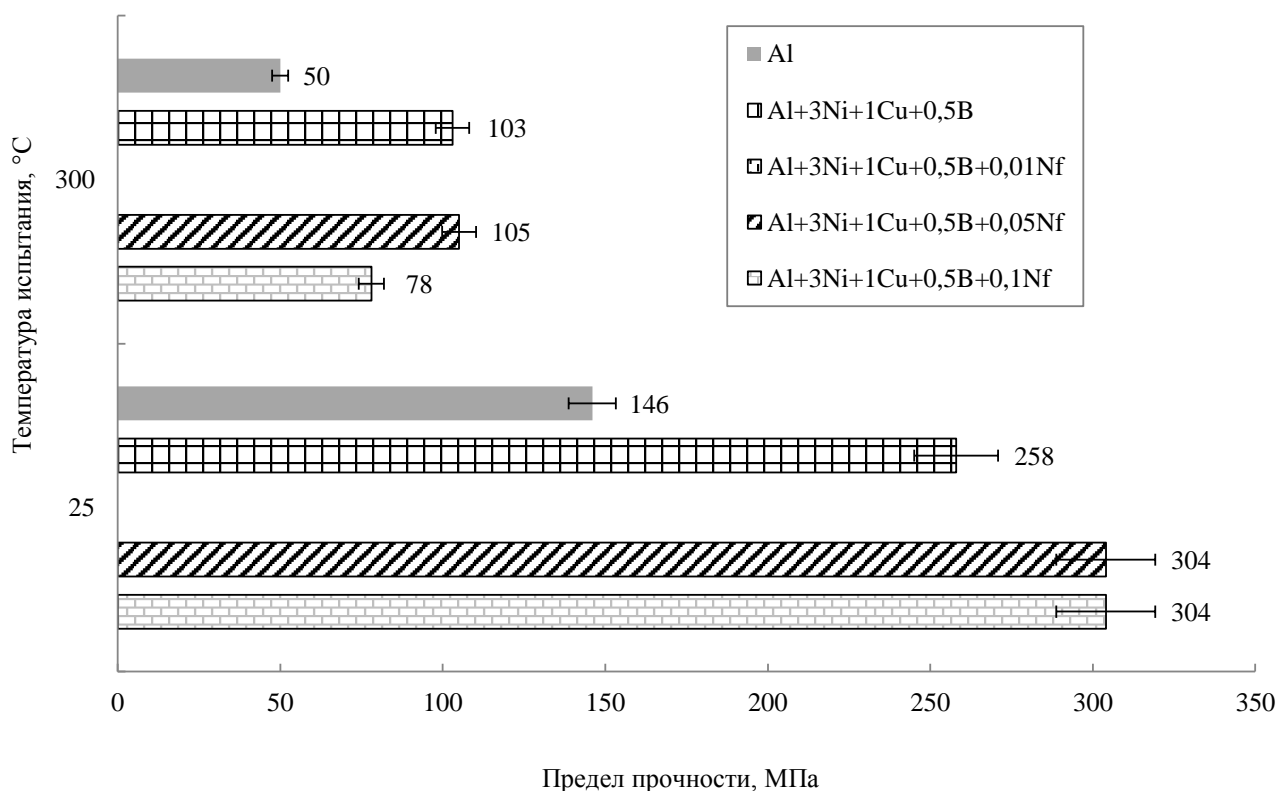


Рисунок 19 - Предел прочности на изгиб при 25 и 300 °C композитов, спечённых в вакуумной печи.

Прочность алюмокомпозита после спекания без дополнительной термообработки и мехобработки состава Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu-0,5B-0,01Nf при 300 °C близка к аналогичной характеристике деформируемого жаропрочного алюминиевого сплава Al2618-T61, при этом плотность композита меньше плотности сплава на 5 - 6 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определена оптимальная концентрация для каждой интегрируемой наноразмерной добавки в алюмокомпозиты системы Al-4мас.%Cu, Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu, Al-4мас.%Mg (%об.): нановолокон Nafena – 0,05, нитрида кремния – 0,1, нано-бора – 0,1.
2. Установлена, что проведение смешивание в лопастном смесителе при температуре 90-100 °C в течение 60 минут позволяет получать более гомогенную смеси и равномерно распределить вводимые нанодобавки по объему порошковой шихты алюмокомпозита, наиболее равномерное распределение было зафиксировано при введении нанопорошка бора в количестве 0,1 об.%.

3. Для исследованных систем Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu, Al-4мас.%Mg, Al-4мас.%Cu алюмокомпозитов с наноразмерными добавками были уставновлены рациональные режимы SPS-спекания: температура спекания 625 °С, давление $P=20$ МПа, плотность тока 250 А/см². При этих режима SPS-спекания были получены образцы с минимальной общей пористостью 0,5 - 3,5 %.

4. При изучении процесса спекания алюмокомпозитов содержащих наночастицы бора было установлено, что растворяясь в матрице нано-частицы бора образуют вокруг зерен алюмокомпозита ультрадисперсное соединение AlB_2 , которое создает в алюмокомпозите мелкозернистую структуру. Усадка у данных алюмокомпозитов составляет – 5-7 %. Вводимые наночастицы Si_3N_4 препятствуют усадке при консолидации данных материалов, что связано высокой температурой плавления Si_3N_4 , поэтому данные наночастицы при спекании не растворяются в матрице, а внедряются в образованные зерна, что дает их искажение и создает дополнительные дефекты структуры. Нановолокна «Nafen» при смешивании наматываются на частицы алюмокомпозита и тем самым тормозят процесс консолидации, при этом усадка материала не зафиксирована. Наибольшее влияние на процесс консолидации алюмокомпозитов и их усадку оказывает введение наночастиц бора. Рациональной температурой спекания алюмокомпозитов системы Al-4мас.%Cu; Al-3мас.%Ni-1 мас.%Cu; Al-4мас.%Mg является температура 600-625 °С

5. Методом классической порошковой металлургии (прессование, вакуумное спекание) созданы образцы алюмокомпозитов состава Al-3мас.%Ni-1мас.%Cu-0,5В (масс. %) с добавками 0,01 – 0,1 % масс. нановолокон оксида алюминия NafenTM. По результатам рентгеновской дифрактометрии в образцах присутствуют фазы Al, Al_3Ni , $Al_7Cu_{23}Ni$ и Ni_4B_3 .

6. Отмечено, что добавки NafenTM в количестве 0,1 % масс. заметно снижают размер зерна матрицы и повышают микротвёрдость с 70 до 82 HV.

7. В результате исследования прочности на изгиб установлено, что при комнатной температуре испытаний образцы, содержащие 0,01 – 0,1 % масс. NafenTM имели прочность выше в среднем на 30%, чем матрица. Однако, при испытаниях при 300 °С лучший результат показал образец с 0,01 % масс. наночастиц, прочность которого была на 14% выше прочности матрицы.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Иванов Б.С. Исследование керамикоподобных покрытий, формируемых на алюминиевых композитах методом микродугового оксидирования /Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Ашмарин А.А. и др.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2017. - № 12. - С. 34-39.

2. Ivanov B.S. Investigation of ceramic-like coatings formed on aluminum composites by microarc oxidation /Savushkina S.V., Agureev L.E., Ashmarin A.A. and other// Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2017. - т. 11. - № 6. - С. 1154-1158.

3. Еремеева Ж.В., Иванов Б.С. Порошковые алюмокомпозиты системы Al - Cu с микродобавками оксидных наночастиц /Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В. и др.// Перспективные материалы. - 2016. - № 5. - С. 18-24.

4. Eremeeva Zh.V., Ivanov B.S. Powder aluminum composites of Al-4мас.%Cu system with micro-additions of oxide nanoparticles /Agureev L.E., Kostikov V.I., Eremeeva Zh.V., and other // Inorganic Materials: Applied Research. - 2016. - т. 7. - № 6. - С. 507-510.

5. Иванов Б.С., Еремеева Ж.В. Разработка алюмокомпозитов, легированных микропорошками меди или магния, с малыми добавками оксидных наночастиц /Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Костиков В.И. и др.// Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. - 2016. - № 3 (20). - С. 9-20.

6. Eremeeva Zh.V., Ivanov B.S. Metal matrix composites reinforced with nanoparticles for the needs of space exploration /Agureev L.E., Kostikov V.I., Eremeeva Zh.V. and other // Mechanics, Materials Science and Engineering Journal. - 2015. - № 1. - С. 6-11.

7. Иванов Б.С. Алюминиевые композиционные материалы для ракетно-космической техники /Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Канушкин А.И. и др.// Нанотехнологии: наука и производство. - 2018. - № 1. - С. 37-42.

8. Иванов Б.С. Влияние микродобавок наноксидов на свойства порошковых алюмокомпозитов /Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Лаптев И.Н.// В книге: Гагаринские чтения - 2017. Тезисы докладов. - 2017. - С. 211.

9. Иванов Б.С. Анализ свойств нанокомпозита на основе керамической матрицы, армированной углеродными нанотрубками /Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Иванов А.В. и др. // Нанотехнологии: наука и производство. - 2017. - № 1. - С. 13-24.

10. Иванов Б.С. Методы исследования наноструктурных материалов и нанотехнологий и экспериментальная база ГНЦ ФГУП "Центр Келдыша" /Агуреев Л.Е., Бармин А.А., Иванов Б.С. и др.// Нанотехнологии: наука и производство. - 2017. - № 4. - С. 41-48.

11. Еремеева Ж.В., Иванов Б.С. Исследование структуры и свойств алюмокомпозитов с микродобавками наночастиц оксидов /Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Агуреев Л.Е. и др.// Нанотехнологии: наука и производство. - 2017. - № 2. - С. 5-13.

12. Иванов Б.С. Лёгкие и прочные алюмокомпозиты для ракетно-космической техники: технология и исследования композитов системы AL-4MAC.%MG-MEXOY(НАНО), AL-NI-MEXOY(НАНО) /Иванов Б.С.// В сборнике: Физико-химия и технология неорганических материалов. Сборник материалов XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. - 2016. - С. 148-149.

13. Иванов Б.С., Еремеева Ж.В. Разработка алюминиевого композиционного материала /Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Костиков В.И. и др.// В сборнике: VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Сборник материалов. - 2016. - С. 467-469.

14. Ivanov B. Ceramic-like oxide coatings on aluminum nanocomposites produced by microarc oxidation /Savushkina S., Agureev L., Ivanov B. and other // В книге: Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей. V Международная конференция : сборник тезисов докладов. Министерство образования и науки Российской Федерации; Костромской государственный университет имени Н. А. Некрасова. - 2016. - С. 74.

15. Иванов Б.С. Исследование керамикоподобных покрытий, формируемых на алюминиевых композитах методом микродугового оксидирования /Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Ашмарин А.А. и др.// В книге: Быстрозакаленные материалы и покрытия. XIV-я Международная научно-техническая конференция. - 2016. - С. 87-90.

16. Иванов Б.С. Разработка плазмохимического метода получения наночастиц карбидных соединений для использования в перспективных изделиях ракетно-космического комплекса /Агуреев Л.Е., Бармин А.А., Самохин А.В. и др.// Нанотехнологии: наука и производство. - 2016. - № 1. - С. 29-42.

17. Иванов Б.С. Алюминиевые нанокомпозиты для ответственных деталей перспективных ракетных двигателей /Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Бармин А.А. и др.// Нанотехнологии: наука и производство. - 2016. - № 3. - С. 3-12.

18. Иванов Б.С. Алюмокомпозиты для ракетно-космической техники /Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Бармин А.А. и др.// Нанотехнологии: наука и производство. - 2016. - № 4. - С. 43-47.

19.Иванов Б.С. Разработка алюмокомпозитов, легированных микропорошками меди или магния, с малыми добавками оксидных наночастиц /Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Костиков В.И. и др.// Нанотехнологии: наука и производство. - 2016. - № 3. - С. 47-56.

20.Eremeeva Zh.V., Ivanov B.S. Aluminum composites with small nanoparticles additions: corrosion resistance /Agureev L.E., Kostikov V.I., Eremeeva Zh.V. and other // Mechanics, Materials Science and Engineering Journal. - 2016. - № 2. - С. 23-28.

21. Иванов Б.С. Исследование влияния свойств шликеров на характеристики слоистых композитов с наноструктурами /Иванов Б.С., Костиков В.И., Агуреев Л.Е. и др.// Нанотехнологии: наука и производство. - 2015. - № 4.- С. 10-17.

22. Еремеева Ж.В., Иванов Б.С. Алюминиевые порошковые композиты, упрочненные микродобавками оксидных наночастиц /Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Ризаханов Р.Н. и др.// Нанотехнологии: наука и производство. - 2015. - № 6. - С. 52-61.

23. Eremeeva Zh.V., Ivanov B.S. Aluminum powder composites reinforced by oxide nanoparticles used as microadditives /Agureev L.E., Kostikov V.I., Rizakhanov R.N. and other // International Journal of Nanomechanics Science and Technology. - 2014. - т. 5. - № 3. - С. 201-211.

24. Иванов Б.С. Технология создания лёгких наноструктурных алюмокомпозитов упрочненных Al_2O_3 и SiC для корпусов РКТ /Семенов В.В., Егоров А.В., Ахмедов Ф.А. и др.// В сборнике: научно-технический бюллетень вестник НПО техномаш. Москва, - 2018. - С. 13-15.