

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

На правах рукописи

Кузина Антонина Александровна

**ПРИМЕНЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ АЗИДНОЙ
ТЕХНОЛОГИИ СВС ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
Амосов Александр Петрович

Самара - 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Аналитический обзор литературы по дисперсно-упрочненным алюмоматричным композиционным материалам (АМКМ).....	15
1.1 Общие сведения о композиционных материалах (КМ) на алюминиевой основе.....	15
1.2 Методы изготовления дисперсно-упрочненных КМ на алюминиевой основе.....	27
1.3 Применение нанопорошковых псевдолигатур для получения литых наноструктурных АМКМ.....	49
1.4 Нанопорошки для армирования дисперсно-упрочненных КМ на алюминиевой основе.....	60
1.5 Выводы.....	65
2 Материалы и методы исследования.....	68
2.1 Выбор исходных материалов для изготовления алюмоматричных КМ.....	68
2.1.1 Выбор алюминиевой матрицы КМ.....	68
2.1.2 Выбор нанопорошков азидной технологии СВС.....	69
2.1.3 Выбор порошков – носителей для нанопорошковых псевдолигатур.....	70
2.1.4 Методы определения свойств порошков.....	71
2.2 Технология изготовления композиционных материалов.....	74
2.2.1 Методика изготовления нанопорошковых псевдолигатур.....	78
2.2.2 Изготовление литых образцов алюмоматричных КМ с воздействием на расплав электромагнитных акустических полей (ЭМАП).....	81
2.3 Исследование структуры и фазового состава изготовленных образцов АМКМ.....	82
2.3.1 Металлографические исследования образцов.....	82
2.3.2 Рентгенофазовый анализ образцов.....	83

2.3.3 Исследование механических свойств литых образцов.....	83
2.4 Определение пористости литых образцов.....	88
2.5 Выводы.....	88
3 Получение псевдолигатур с нанопорошками азидной технологии СВС.....	90
3.1 Определение физических и технологических свойств порошков.....	90
3.2 Механическое смешивание порошков.....	92
3.2.1 Приготовление смесей керамического нанопорошка (SiC+Si ₃ N ₄) с различными металлическими порошками-носителями.....	92
3.2.2 Приготовление смесей керамического нанопорошка Si ₃ N ₄ с различными металлическими порошками-носителями.....	116
3.2.3 Приготовление смесей керамического нанопорошка AlN с различными металлическими порошками-носителями.....	120
3.3 Прессование порошковых смесей для получения брикетов нанопорошковых псевдолигатур.....	124
3.3.1 Прессование порошков Cu-(SiC+Si ₃ N ₄), Ni-(SiC+Si ₃ N ₄) и Al-(SiC+Si ₃ N ₄).....	125
3.3.2 Прессование порошков Cu-Si ₃ N ₄ , Ni-Si ₃ N ₄ и Al-Si ₃ N ₄	127
3.3.3 Прессование порошков Cu-AlN, Ni-AlN и Al-AlN.....	129
3.4 Выводы.....	131
4 Ввод нанопорошковых псевдолигатур в алюминиевый расплав и влияние электромагнитных акустических полей на усвоение их расплавом.....	133
4.1 Ввод нанопорошковых псевдолигатур в алюминиевый расплав и влияние наноразмерных частиц на структуру литых материалов.....	133
4.2 Влияние частоты электромагнитного акустического поля на структуру литых материалов.....	140
4.3 Выводы.....	144
5 Механические свойства полученных литых АМКМ, армированных	

наночастицами	146
5.1 Определение твердости литых образцов АМКМ.....	149
5.2 Определение прочности на растяжение литых образцов АМКМ.....	152
5.3 Определение предела текучести (условного) литых образцов АМКМ.....	153
5.4 Определение относительного удлинения литых образцов АМКМ.....	154
5.5 Определение ударной вязкости литых образцов АМКМ.....	155
5.6 Влияние наноразмерных частиц на характер излома литых АМКМ.....	156
5.7 Выводы.....	157
6 Спеченные порошковые АМКМ, армированные наночастицами AlN.....	159
6.1 Механическое смешивание исходных порошков.....	160
6.2 Прессование порошков.....	164
6.3 Спекание прессованных образцов.....	166
6.4 Выводы.....	185
Заключение.....	189
Список сокращений и условных обозначений.....	193
Список литературы.....	194
Приложение А Акт о внедрении диссертационного исследования в учебный процесс.....	214
Приложение Б Свидетельство о регистрации базы данных	215
Приложение В Свидетельство о регистрации базы данных	217

ВВЕДЕНИЕ

В диссертационной работе представлены результаты исследования процесса изготовления литых алюмоматричных композиционных материалов (АМКМ), упрочненных наночастицами керамических порошков нитридов и карбидов Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN , синтезированными по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), в составе псевдоолигатур на основе порошков-носителей: меди, никеля или алюминия; а также результаты исследования процесса получения спеченного АМКМ Al-AlN с применением алюминиевого порошка марки ПА-4 и нанопорошка AlN марки СВС-Аз при твердофазном способе порошковой металлургии.

Актуальность темы исследования. С развитием ракетной, космической, авиационной, теплоэнергетической и других современных отраслей промышленности повышаются требования к уровню прочности, жаропрочности, а также физических, химических и других свойств конструкционных материалов. Материалы, применяемые для работы при высоких нагрузках и температурах, должны соответствовать сложному комплексу требований, обладать высокими значениями таких характеристик, как жаропрочность, вязкость разрушения, сопротивление износу, тепловому удару и окислению, но при этом иметь как можно меньший вес. Высокой жаропрочностью при малом удельном весе обладают керамические материалы на основе соединений с кислородом (оксиды), азотом (нитриды), углеродом (карбиды), бором (бориды) и т.д. Однако в подавляющем большинстве случаев они не могут быть использованы в чистом виде, так как обладают высокой хрупкостью и довольно легко разрушаются от вибрационных, ударных, механических и тепловых нагрузок. Поэтому такие соединения применяются в качестве упрочняющих (армирующих) элементов в виде волокон, а чаще всего, в виде порошковых частиц малого размера, в том числе и наноразмерных, в составе металломатричных композиционных материалов (КМ) со значительно большей

вязкостью разрушения, чем чисто керамические материалы. Волокнистые КМ намного дороже и сложнее в изготовлении, чем дисперсно-упрочненные, и характеризуются анизотропностью свойств, в связи с чем большее применение получили КМ, дисперсно-упрочненные керамическими частицами. В качестве наиболее распространенного материала матрицы КМ используется алюминий или сплавы на его основе, так как алюминий отличается малой плотностью, значительными пластичностью, теплопроводностью, электропроводностью, стойкостью к коррозии и свариваемостью.

Существуют промышленные технологии изготовления литых алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных керамическими частицами Al_2O_3 и SiC микронных размеров от 10 до 50 мкм, которые нашли наибольшее применение в автомобильной промышленности для изготовления деталей двигателей и тормозных систем. Однако дальнейшее развитие техники требует улучшения механических свойств АМКМ для их применения при повышенных температурах и нагрузках. Если делать это за счет увеличения содержания армирующей керамической фазы микронных размеров, то это приводит к повышенной хрупкости и плохой обрабатываемости АМКМ. Более перспективным является переход от микронных параметров упрочняющих керамических частиц к частицам с наноразмерностью (1-100 нм). В этом случае работают иные механизмы упрочнения матрицы алюминия, и существенный прирост прочности и твердости АМКМ достигается при меньшем значении упрочняющей фазы, чем в случае частиц микронных размеров, что позволяет сохранить заметный запас пластичности алюминиевой матрицы и получить прочные, но не хрупкие АМКМ.

Однако проблема разработки пригодных для промышленного применения технологий получения литых алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных керамическими наночастицами, остается на сегодня нерешенной. Очень дороги керамические нанопорошки оксидов, нитридов, карбидов и другие, доступные

на рынке. Существующие методы ввода нанопорошков в расплав алюминия сложны, малопроизводительны и не всегда обеспечивают равномерное распределение наночастиц по объему матрицы, особенно при повышенном содержании наночастиц, что не позволяет реализовать ресурсы армирования АМКМ частицами с наноразмерностью в полном объеме. Самые простые методы ввода нанопорошков в расплав алюминия и его сплавов основаны на использовании разнообразных псевдолигатур – композиций керамических нанопорошков с металлическими порошками (материалами - носителями), в большинстве случаев прессованных.

Дороговизна доступных керамических нанопорошков во многом связана со сложностью и энергозатратностью существующих технологий их получения, в первую очередь, плазмохимического синтеза. Поэтому несомненный интерес представляют значительно более дешевые нанопорошки нитридов и карбидов, получаемые по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) при горении смесей порошков с азидом натрия NaN_3 . Метод СВС-Аз характеризуется простотой осуществления в малогабаритном оборудовании, энергосбережением за счет собственного тепловыделения горения, дешевизной и доступностью многих исходных порошковых реагентов. Известно, что использование нанопорошков нитридов и карбидов наиболее перспективно для создания дисперсно-упрочненных АМКМ, пригодных для работы при повышенных температурах и в узлах трения. Однако отсутствует опыт разработки АМКМ, армированных нанопорошками марки СВС-Аз, методов ввода этих нанопорошков в состав алюмокомпозитов.

В связи с этим актуальной задачей в области материаловедения является проведение исследований по применению керамических нанопорошков азидной технологии СВС для армирования алюмоматричных композиционных материалов.

Цель диссертационной работы. Исследовать и разработать наиболее простые методы изготовления алюмоматричных композиционных материалов, армированных

наночастицами керамических порошков нитридов и карбидов Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN , полученных по азидной технологии СВС.

Задачи диссертационной работы. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение оптимальных технологических режимов изготовления нанопорошковых псевдолигатур на основе порошков-носителей: меди, никеля или алюминия, содержащих армирующие наночастицы порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз.

2. Определение максимально возможного количества усваиваемых нанопорошков марки СВС-Аз при их введении в составе нанопорошковых псевдолигатур в расплав матричного металла и влияния воздействия электромагнитных акустических полей.

3. Исследование влияния содержания армирующих наночастиц порошков марки СВС-Аз на структуру и свойства литых композитов на основе алюминия А7 и алюминиевого сплава АК12.

4. Исследование процесса получения спеченного АМКМ Al-AlN твердофазным методом порошковой металлургии при использовании порошка алюминия марки ПА-4 и нанопорошка AlN марки СВС-Аз.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны исходные порошки различного состава для приготовления порошковых псевдолигатур на основе металлических порошков-носителей: меди, никеля или алюминия, содержащих армирующие наночастицы керамических порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз, приготовленные псевдолигатуры и получаемые в результате их ввода в расплавы алюминиевых сплавов А7 и АК12 литые композиционные материалы, армированные наночастицами порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз; а также армированные наночастицами AlN спеченные композиционные материалы Al-AlN . Экспериментальные исследования получения

литых АМКМ проводились методами литейной технологии, а спеченные АМКМ получались с использованием методов порошковой металлургии. Для анализа литых и спеченных порошковых образцов АМКМ применялись методы металлографического, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов, а также методы определения механических свойств.

Научная новизна

1. Впервые для армирования алюминия применены керамические нанопорошки нитридов и карбидов Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз. Характерной особенностью нанопорошков $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз является наличие примеси побочной соли криолита Na_3AlF_6 . Установлено, что при жидкофазном способе получения АМКМ эта соль играет роль флюса, удаляется из расплава и не входит в конечный состав литого АМКМ. При твердофазном способе получения алюмокомпозита Al-AlN примесь соли Na_3AlF_6 не удаляется, загрязняет состав спеченного АМКМ и приводит к его повышенной пористости.

2. Установлены закономерности процессов смешивания и прессования порошков при получении нанопорошковых псевдолигатур на основе различных металлических порошков-носителей: меди, никеля или алюминия, содержащих армирующие наночастицы керамических порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз, для применения при жидкофазном изготовлении АМКМ.

3. Исследован процесс ввода псевдолигатур с нанопорошками марки СВС-Аз в расплав алюминия А7 и алюминиевого сплава АК12. Установлено, что эти псевдолигатуры растворяются в расплаве при содержании в составе псевдолигатуры не более 5% нанопорошков марки СВС-Аз, что позволяет усвоить расплавом и ввести в конечный состав АМКМ не более 0,1% армирующих частиц нанопорошков марки СВС-Аз.

4. Установлено, что использование обработки электромагнитными акустическими полями (частотой 500 кГц или 1000 кГц, в течение 30 или 45 минут)

расплава алюминия А7 и алюминиевого сплава АК12 практически не влияет на растворимость псевдолигатур, содержащих нанопорошки Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз.

5. Впервые установлено влияние наночастиц керамических порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз на механические свойства АМКМ, полученных жидкофазным методом. Определено, что лучшие результаты в повышении прочностных характеристик отмечаются при армировании алюминиевой матрицы наночастицами порошка Si_3N_4 , который не содержит побочной соли криолита.

6. Показано, что применение твердофазного метода порошковой металлургии с прессованием и спеканием смесей порошка алюминия марки ПА-4 и нанопорошка армирующей фазы ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) марки СВС-Аз для изготовления композита Al-AlN с большим содержанием (5-75)% армирующей фазы нанопорошка не приводит к успеху, так как при спекании побочная соль криолита Na_3AlF_6 не удаляется, спеченные образцы АМКМ получают сильно окисленными и высокопористыми.

Практическая значимость

1. Определены технологические режимы получения псевдолигатур, содержащих наночастицы керамических порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз, на различных металлических порошках – носителях: меди, никеля или алюминия, для жидкофазного армирования алюминиевых сплавов.

2. Определены технологические режимы ввода псевдолигатур, содержащих наночастицы порошков марки СВС-Аз, в расплавы алюминия А7 и алюминиевого сплава АК12.

3. Выявлено, что максимальное повышение твердости АМКМ на основе А7 наблюдается при вводе частиц Si_3N_4 , $(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$ и AlN в составе псевдолигатур на порошке – носителе медь.

4. Исследованы технологические режимы изготовления композита Al-AlN твердофазным способом порошковой металлургии при использовании порошка алюминия марки ПА-4 и нанопорошка марки СВС-Аз состава ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$).

5. Результаты исследования внедрены в учебный процесс федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» и используются для подготовки бакалавров по направлениям 28.03.02 «Наноинженерия», 22.03.02 «Металлургия», 15.03.01 «Машиностроение» и магистров направления 22.04.02 «Металлургия».

Полученные результаты могут быть использованы в различных отраслях машиностроения для создания новых, обладающих повышенными показателями прочности, износостойкости и других свойств, алюмоматричных композиционных материалов, армированных керамическими нанопорошками марки СВС-Аз.

Методология и методы исследования. Работа выполнена на основе классических методов в области материаловедения, машиностроения, порошковой металлургии и литейных технологий. Морфологию исследуемых порошков определяли с помощью микроскопического метода, используя растровую электронную микроскопию, на микроскопе TESCANVegaSB. Химический состав порошков определяли методом картирования всей поверхности образцов с помощью приставки энергодисперсионного детектора микрорентгеноспектрального анализа INCAx-act на микроскопе TESCANVegaSB. Удельную поверхность порошков определяли по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) с помощью анализатора удельной поверхности дисперсных и пористых материалов серии СОРБОМЕТР. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-5». Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Р-5. Испытания на ударную вязкость проводились на маятниковом копре типа ОИ 5003-0,3. Измерение

твердости проводили на твердомере типа ИТБРВ.000.001РЭ. Для измерения микротвердости использовался прибор HV – 1000.

Степень достоверности полученных результатов. В ходе выполнения диссертационной работы был выполнен достаточный объем экспериментальных исследований, обеспечивающий достоверность результатов. Экспериментальные результаты имеют удовлетворительную сходимость с теоретическими данными, не противоречат исследованиям других авторов. В ходе исследования применялись аттестованные методики исследований и современное аналитическое оборудование.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования процессов смешивания и прессования порошков при получении нанопорошковых псевдолигатур, содержащих наночастицы керамических порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз, на основе различных металлических порошков-носителей (меди, никеля или алюминия), для жидкофазного изготовления АМКМ.

2. Результаты исследования возможности ввода и усвоения псевдолигатур, содержащих наночастицы порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз, в алюминиевый расплав, и влияния различных факторов на эту возможность: состава, размеров и пористости псевдолигатур, температуры расплава и времени выдержки в расплаве.

3. Результаты исследования состава, структуры и свойств полученных жидкофазным методом литых АМКМ, армированных наночастицами порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз.

4. Результаты исследования возможности изготовления композита Al-AlN твердофазным способом порошковой металлургии при использовании порошка алюминия марки ПА-4 и нанопорошка марки СВС-Аз состава $(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$.

5. Вывод о том, что нанопорошки азидной технологии СВС с примесью побочной соли криолита Na_3AlF_6 пригодны для применения при жидкофазном

изготовлении дискретно армированных алюмоматричных композиционных материалов, так как здесь примесь криолита играет роль флюса, удаляется из расплава и не входит в конечный состав литого АМКМ, но не пригодны для применения при твердофазном изготовлении АМКМ, так как здесь примесь соли Na_3AlF_6 не удаляется, загрязняет состав спеченного АМКМ и приводит к его повышенной пористости.

Апробация результатов работы. Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XVII всероссийская с международным участием школа – семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова (Черноголовка, 2019 г.); VIII всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Наследственность в литейно-металлургических процессах» (Самара, 2018 г.); XIV международная научно-практическая конференция, посвященная Дню космонавтики, «Актуальные проблемы авиации и космонавтики» (Красноярск, 2018 г.); XXIII международная молодежная научная конференция «Туполевские чтения (школа молодых ученых)» (Казань, 2017 г.); международная молодежная научная конференция «XIV Королёвские чтения», посвященная 110-летию со дня рождения академика С.П. Королёва, 75-летию КуАИ – СГАУ – СамГУ - Самарского университета и 60-летию со дня запуска первого искусственного спутника Земли (Самара, 2017 г.); XV всероссийская с международным участием школа – семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова (Черноголовка, 2017 г.); 5-я международная научно-техническая конференция «Металлофизика, механика материалов и процессов деформирования» (Металлдеформ-2017) (Самара, 2017); 4-я международная научно-техническая конференция «Металлофизика, механика материалов и процессов деформирования» (Металлдеформ-2015) (Самара, 2015 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 30 печатных работ, из них 3 в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, 5 в изданиях,

индексируемых базой данных Scopus и получены 2 свидетельства о регистрации базы данных.

Личный вклад автора. Все результаты, включенные в диссертацию, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором проведены исследования по получению: порошковых псевдолигатур, содержащих нанопорошки марки СВС-Аз, и их вводу в алюминиевый расплав; спеченных порошковых АМКМ, армированных наночастицами нитрида алюминия. Автор принимал активное участие в постановке задач диссертационной работы, в обсуждении результатов исследования, в изучении свойств полученных АМКМ, а также в написании научных статей и подготовке докладов на научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 178 наименований. Диссертация изложена на 218 страницах машинописного текста и содержит 93 рисунка, 25 таблиц и 3 приложения.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, заслуженному деятелю науки РФ, заведующему кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета, доктору физико-математических наук, профессору Амосову Александру Петровичу за всестороннее содействие и помощь при проведении исследований в рамках настоящей работы; а также выражает глубокую признательность кандидату технических наук, доценту кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета Титовой Юлии Владимировне за предоставленные образцы керамических нанопорошков марки СВС для проведения исследований и помощь в проведении этих исследований.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫМ АЛЮМОМАТРИЧНЫМ КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ (АМКМ)

1.1 Общие сведения о композиционных материалах (КМ) на алюминиевой основе

Композиционные материалы (КМ) представляют собой неоднородные материалы, состоящие из двух и более компонентов (фаз), имеющих границы раздела и связанных разными методами в монолит и сохраняющими свои свойства [1-3]. КМ могут обладать комплексом свойств, значительно превосходящих свойства традиционных конструкционных материалов, что и предопределяет их успешное применение для совершенствования современных и разработки новых конструкций.

Нет единой общепринятой классификации КМ, но существуют классификации по различным признакам. Согласно материаловедческому признаку, КМ классифицируются по материалу матрицы. Матрицей называют компонент, непрерывный по объему КМ. Если матрицей служат металлы или сплавы, то это металлические КМ, если полимеры - то полимерные КМ, если керамические материалы - то керамические КМ. Есть еще углерод-углеродные и гибридные КМ [4]. В матрице распределены остальные, прерывистые компоненты – наполнители, которые чаще всего играют роль упрочнителей, поэтому называются армирующими элементами. Свойства КМ зависят и от вида армирующего элемента, по которому классифицируются дисперсно-упрочненные, волокнистые и слоистые КМ. В дисперсно-упрочненных КМ используются наполнители нуль – мерные, у которых параметры одной величины в трех направлениях малы, например, частицы порошка. В волокнистых КМ применяются одномерные наполнители, отличающиеся небольшими размерами в двух измерениях и преобладающим их размером в третьем направлении, например, волокна. Слоистые КМ упрочняются наполнителями,

имеющими два параметра соразмерных с параметром КМ и заметно превышающих третий, например, ткань, пластины [2].

КМ на металлической основе (МКМ) имеют заметные преимущества по сравнению с полимерными и керамическими КМ. Они значительно превосходят полимерные КМ по термостойкости, прочности, вязкости разрушения, стабильности размеров, тепло- и электропроводности, отсутствию старения, водопоглощения, газовыделения. По сравнению с керамическими КМ, МКМ не так хрупки, более стойки к механическим и тепловым ударам, более технологичны в изготовлении. При изготовлении МКМ в качестве матриц использовались разные металлы и сплавы, но значительное применение отмечено у алюминия и его сплавов (рисунок 1.1) [5].

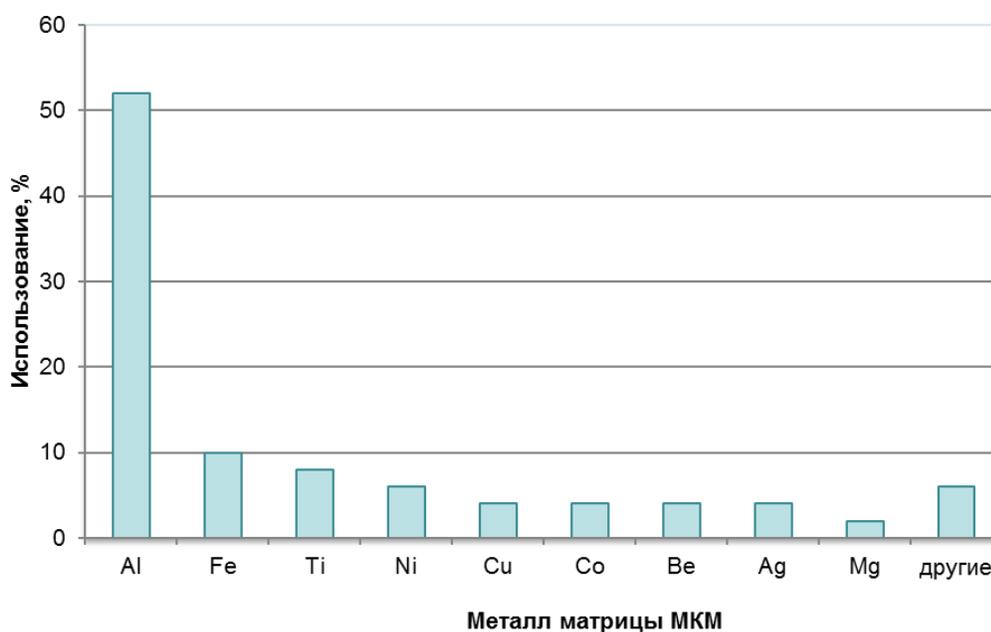


Рисунок 1.1 - Использование различных металлов в качестве матрицы при получении металлических КМ

Такое место АМКМ объясняется тем, что они отличаются небольшим удельным весом, отменными технологическими и эксплуатационными характеристиками, поэтому такие материалы широко применяются в автомобилестроении, например, для

деталей двигателей и тормозов [3, 5].

В настоящее время наиболее распространены АМКМ, дискретно упрочненные частицами [6-10], это связано с тем, что другие виды упрочняющей фазы, например, волокна, являются более дорогими, а само производство таких АМКМ считается довольно трудоемким.

Что касается АМКМ с различными видами армирующей фазы, то вследствие дефицитности волокон, их высокой стоимости и сложной технологии изготовления, более доступными и получившими широкое распространение являются КМ на основе алюминия, дискретно упрочненные частицами [6-10]. В качестве армирующих фаз обычно применяются керамические частицы TiB_2 , SiC , TiC , Al_2O_3 , B_4C и др. Присутствие в алюминиевой матрице таких частиц керамики, которые не растворяются в алюминии, улучшает механические характеристики материала даже при повышенных температурах (вплоть до $500^\circ C$) с сохранением небольшого веса и иных свойств матрицы. Например, такие АМКМ уместно применять в парах трения скольжения, заменяя более тяжелые антифрикционные материалы на медной или чугуновой основе [10].

Индустриальное изготовление АМКМ, упрочненных дисперсными частицами Al_2O_3 и SiC , начато заграничными компаниями DURALCAN, ALCAN и ALCOA. В частности, в производстве отливок и слитков АМКМ (фирмы DURALCAN), в качестве основы (матрицы) применяются сплавы алюминия и частицы керамики величиной 10-12 мкм с добавлением до 25 об. % [11].

Упрочнение АМКМ микронными (от 0,5 до 50 мкм) частицами керамики приводит и к нежелательным эффектам, например, к пониженной трещиностойкости, низким прочностным свойствам при повышенных температурах и т.д. [12].

Улучшить технологические и эксплуатационные характеристики АМКМ при повышенных температурах за счет увеличения объемной доли упрочняющей фазы микронных размеров не представляется возможным, так как это приведет к усилению

указанных выше недостатков. Преодолеть такие нежелательные эффекты можно, применяя при армировании матрицы алюминия керамические частицы с наноразмерностью (менее 0,1 мкм) вместо микронных частиц. В связи с этим в последние годы АМКМ, упрочняемые наночастицами, вызывают особый интерес у исследователей [13-18]. С уменьшением уровня упрочняющих частиц от микронного до наноразмерного (от 1 до 100 нм) действуют иные механизмы упрочнения, и существенного изменения характеристик АМКМ добиваются заметно меньшим содержанием упрочняющей фазы, что позволяет преодолеть при увеличенной прочности низкую пластичность и трещиностойкость АМКМ [18, 19]. Так, у композита на алюминиевой основе с матрицей (из сплава 7075), упрочненной наночастицами SiC (50 нм) в количестве 1 об. %, отмечается сниженная скорость высокотемпературной ползучести и такая же износостойкость, как и при упрочнении АМКМ частицами SiC микронного размера (13 мкм) в количестве 10 об. % [13].

МКМ, дисперсно-упрочненные частицами, при рассмотрении принципов упрочнения подразделяют на дисперсно-упрочненные КМ и КМ, упрочненные частицами [20]. Микроструктура дисперсно-упрочненных МКМ представляет собой металлическую матрицу, в которой равномерно распределены наночастицы армирующей фазы размером не более 100 нм в количестве до 15 об. %. В МКМ, упрочненных частицами, размер частиц превышает 1 мкм, а их содержание может достигать 25 об. % и более.

При упрочнении частицами с размером более 1 мкм работает механизм распределения нагрузки между матрицей и частицами. Частицы начинают оказывать упрочняющее действие, когда ограничивают деформацию матрицы посредством механического стеснения. Величина упрочнения является сложной функцией отношения расстояния между частицами к их диаметру и отношения упругих характеристик матрицы и частиц [20]. В случае жестких равноосных частиц и пластичной матрицы упрочнение по механизму передачи нагрузки (*LoadTransfer*)

можно оценить по формуле [18, 21]:

$$\Delta\sigma_{L-T} = \frac{1}{2} \nu_p \sigma_m, \quad (1.1)$$

где ν_p – объемная доля частиц, σ_m – предел текучести матрицы.

В дисперсно-упрочненных МКМ основную нагрузку получает матрица, а упрочняющие частицы результативно сопротивляются перемещению дислокаций в матрице металла. Величина упрочнения материала зависит от сопротивления: чем значительнее сопротивление, тем больше упрочнение МКМ. Существует несколько теорий, объясняющих сопротивление перемещению дислокаций действием различных механизмов [18].

В модели Е. Орована рассматривается движение дислокаций в мягкой и вязкой матрице, содержащей жесткие равноосные частицы упрочнителя. Если расстояние между частицами второй фазы достаточно велико, дислокация под действием касательного напряжения выгибается между ними, ее участки смыкаются за каждой частицей и, оставив вокруг частиц петли, дислокация скользит в прежнем направлении. Новая дислокация, проходя между частицами, оставляет вокруг каждой из них кольцо, поэтому суммарная длина дислокаций, а соответственно, и их энергия возрастают. «Ожерелья» из взаимоотталкивающихся дислокационных колец вокруг дисперсных частиц создают поле упругих напряжений, затрудняющее проталкивание новых дислокаций между частицами. Упрочнение по механизму Орована $\Delta\sigma_{OR}$ может быть описано следующим выражением [18, 22, 23]:

$$\Delta\sigma_{OR} = \frac{0,13bG}{d_p(\sqrt[3]{\frac{1}{2}\nu_p}-1)} \ln\left(\frac{d_p}{2b}\right), \quad (1.2)$$

где b – вектор Бюргерса, G – модуль сдвига матрицы, d_p – диаметр частиц, ν_p –

объемная доля частиц.

Более детальный анализ механизма Орована показывает, что для продуктивного применения этого механизма упрочнения рекомендуется параметры МКМ выбирать в таких границах: диаметр частиц не более 0,1 мкм, расстояние между частицами должно быть в пределах 0,01 – 0,3 мкм, а содержание частиц – от 1 до 15% [20].

Следующим является механизм Холла – Петча, согласно которому размер зерна сильно влияет на прочность металла, так как границы зерна препятствуют движению дислокаций из-за различной ориентации прилегающих зерен и несовпадения кристаллических решеток в этих областях. Уравнение Холла – Петча связывает прочность со средним размером зерна d и показывает, что прочность увеличивается при измельчении зерна. Чем меньше средний размер зерен, тем больше препятствий для движения дислокаций и тем выше прочность сплава. В итоге имеем следующее выражение для упрочнения по механизму Холла-Петча [18, 23, 24]:

$$\Delta\sigma_{H-P} = \frac{k}{\sqrt{d}}, \quad (1.3)$$

где k – коэффициент упрочнения (характерная величина для каждого материала).

Затруднения для движения дислокаций могут возникать и из-за различия модулей упругости (ЕМ) и коэффициентов термического расширения (СТЕ) у металлической матрицы и упрочняющих частиц. При изменении температуры и приложении внешней нагрузки такие различия способствуют возникновению геометрически нужных дислокаций и росту их плотности, что затрудняет их движение [18, 24, 25]. Плотность геометрически необходимых дислокаций, возникающих из-за этого несоответствия, определяется следующими выражениями:

$$\rho^{CTE} = \frac{A\Delta\alpha\Delta T\nu_p}{bd_p(1-\nu_p)}, \quad (1.4)$$

$$\rho^{EM} = \frac{6\nu_p}{\pi d_p^3} \varepsilon, \quad (1.5)$$

где A – геометрическая константа, $\Delta\alpha$ – разница в коэффициентах термического расширения, ΔT – разница температур, возникающая при работе с МКМ. Тогда суммарное упрочнение по механизму несоответствия коэффициентов термического расширения и модулей упругости у металла матрицы и у армирующих частиц может быть вычислено по уравнению Тейлора [18, 25]:

$$\Delta\sigma_{CTE+EM} = \sqrt{3}\beta Gb \left(\sqrt{\rho^{CTE}} + \sqrt{\rho^{EM}} \right), \quad (1.6)$$

где β – некоторая константа.

В работах [22, 26] показано, что повышение упрочнения, обусловленного моделью Е. Орована и термическим несогласованием, значительно увеличивается с уменьшением размера частиц и увеличением объемной доли армирующих наночастиц.

Конечная прочность МКМ σ_c может быть оценена путем суммирования приведенных выше результатов от действия каждого механизма упрочнения $\Delta\sigma_i$ с начальным пределом текучести неармированной матрицы σ_m [18]:

$$\sigma_c = \sigma_m + \sum_i \Delta\sigma_i, \quad (1.7)$$

Несколько альтернативных методов было предложено для расчета σ_c на основе суперпозиции результатов упрочнения по различным механизмам [18, 26, 27]. При

одном подходе [24, 27] предлагается рассчитывать конечную прочность МКМ по формуле:

$$\sigma_c = \sigma_m + \sqrt{\sum_i \Delta\sigma_i^2}, \quad (1.8)$$

а при другом подходе [24, 27] использовать формулу:

$$\sigma_c = (1 + 0,5\nu_p) \left(\sigma_m + A + B + \frac{AB}{\sigma_m} \right), \quad (1.9)$$

где A – член, связанный с несоответствием коэффициентов термического расширения, B – член, связанный с механизмом Орована:

$$A = 1,25G_m b \sqrt{\frac{12\Delta\alpha\Delta T\nu_p}{bd_p(1-\nu_p)}}, \quad (1.10)$$

$$B = \frac{0,13G_m b}{d_p \left[\left(\frac{1}{2\nu_p} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]} \ln \frac{d_p}{2b}, \quad (1.11)$$

Пока немного публикаций посвящено этой теме, что не позволяет оценить и сравнить предложенные методы. Поэтому эти подходы просто приводятся без сравнения и обсуждения [18].

Рисунок 1.2 отражает влияние вклада каждого механизма упрочнения и общее (*total*) приращение прочности, вычисленное с использованием первого подхода к суммированию вкладов, для АМКМ, армированного 2 мас. % Al_2O_3 при температуре 400°C [28]. На рисунке 1.2 представлены также данные эксперимента.

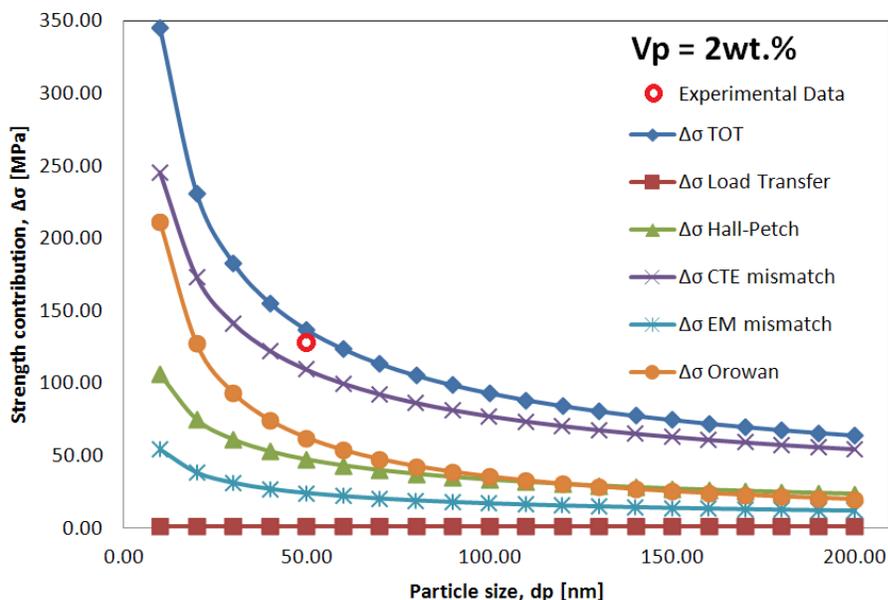


Рисунок 1.2 - Влияние вкладов различных механизмов упрочнения и общего результирующего приращения прочности для МКМ Al-2 мас. % Al₂O₃ [18]

Из рисунка 1.2 видно, что наиболее значительны вклады от механизма упрочнения из-за несоответствия коэффициентов термического расширения (КТР) металла матрицы и армирующих частиц, а также от механизма Орована, особенно когда диаметр частиц не превышает 50 нм. Так как в рассматриваемом АМКМ используются очень малые количества керамических частиц для армирования матрицы, чтобы не ухудшить вязкость разрушения и другие свойства, например, электро- и теплопроводность, очень мал вклад механизма распределения нагрузки между матрицей и частицами (механизма переноса нагрузки). Этот же рисунок 1.2 показывает, что для МКМ Al-2 мас. % Al₂O₃ предложенная модель хорошо соответствует экспериментальным данным.

Представленные результаты и выводы соответствуют работе [29], в которой исследовано упрочнение АМКМ состава Al - Al₂O₃ при различном содержании армирующих частиц Al₂O₃ различного размера (от нано до микро) и установлено, что приращение предела текучести, рассчитанное по модели несогласования КТР и по модели Е. Орована при армировании наночастицами, выше, чем значение,

рассчитанное по модели переноса нагрузки. Перенос нагрузки между матрицей и упрочняющими частицами лежит в основе механического поведения композитов с высокой объемной долей армирующих микроразмерных частиц. Механизм модели Е. Орована незначителен для частиц размером более 1 мкм, потому что для этих больших частиц межчастичные расстояния слишком велики, чтобы эффективно препятствовать движению дислокаций. В работе [24] также подтверждена важность вклада упрочнения по моделям Е. Орована и несоответствия КТР, и отмечена важность эффекта Холла - Петча в нанокompозитных материалах на основе магния.

Согласно рисунку 1.2 заметное упрочнение АМКМ достигается применением армирующих частиц керамики с наноразмерностью, причем с уменьшением размера упрочняющих частиц наблюдается рост упрочнения. Кроме того, рисунок 1.2 также наглядно показывает вклад каждого из механизмов упрочнения. Но представленные на рисунке 1.2 кривые механизмов упрочнения и общего результирующего приращения прочности достоверны при условии равномерности распределения упрочняющих фаз в объеме матрицы, а также крепкого адгезионного сцепления между частицами и матрицей. Однако при армировании матрицы наночастицами сталкиваются с рядом трудностей, в частности, предрасположенностью наночастиц к агломерированию, слабой смачиваемостью материалом матрицы и др., которые осложняют условия обеспечения равномерного распределения таких частиц в объеме матрицы и крепкого адгезионного контакта между фазами. Смачиваемость определяется краевым углом смачивания (θ) и является параметром, который может быть измерен достаточно точно. Угол смачивания не может быть равен нулю, если поверхностное натяжение жидкой фазы больше поверхностного натяжения твердой фазы. Известно, что жидкий алюминий не смачивает нитрид алюминия до температур 850...1000°C, с увеличением температуры смачиваемость улучшается (при температуре 1300°C отмечается полное растекание алюминия на межфазной границе). До температуры 1150°C алюминий не смачивает смесь нитридов $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN}$, при

более высоких температурах формируются краевые углы смачивания почти равные нулю [30]. Автор работы [31] отмечает, что значения углов смачивания SiC алюминиевым расплавом зависят от условий и методик его определения. Лучшая смачиваемость SiC алюминием достигается при 1100°C и выдержкой до 90 минут, угол смачивания при этом составляет - 35° [32]. В работе [33] отмечено, что смачиваемость, например, SiC алюминиевыми сплавами может быть улучшена легированием Al:

1) Si может ослаблять образование Al_4C_3 и существенно улучшать смачиваемость за счет адсорбционного эффекта;

2) Cu незначительно ухудшает смачиваемость, но облегчает образование Al_4C_3 за счет адсорбционного эффекта при уменьшении активности Al;

3) Ti сильно адсорбируется на границе раздела «твердая – жидкость», образуя TiC_x вместо Al_4C_3 , таким образом, значительно улучшает смачиваемость;

4) Mg может способствовать смачиваемости за счет участия в разрушении оксидной пленки, покрывающей поверхность Al, путем испарения, и его сильному сродству к кремниевой пленке на поверхности SiC; но для чистой системы Al/SiC эффект Mg незначителен.

Еще одним важным преимуществом дисперсно-упрочненных МКМ является их повышенная жаропрочность [20]. Это преимущество объясняется тем, что армирующие тугоплавкие керамические частицы не растворимы в матрице и не когерентны с ней в отличие от дисперсионно-твердеющих сплавов, которые разупрочняются при повышении температуры до $(0,6-0,7) T_{пл}$. При дисперсионном твердении упрочнение сплава происходит за счет выделения при понижении температуры из пересыщенного твердого раствора большого количества очень мелких частиц когерентных выделений вторичной фазы, которые затрудняют скольжение дислокаций и увеличивают прочность сплава. Однако при повышении температуры до $(0,6-0,7) T_{пл}$ эти когерентные выделения вторичной фазы начинают растворяться и

коагулировать, что приводит к разупрочнению дисперсионно-твердеющих сплавов [34]. В отличие от этого эффективность упрочнения керамическими частицами не зависит от повышения температуры.

Таким образом, в дисперсно-упрочненных МКМ упрочнителями являются равномерно распределенные на выбранном расстоянии наночастицы керамики, которые специально вводятся в материал матрицы в технологии получения МКМ. Эти керамические частицы не взаимодействуют активно с матрицей и плохо растворяются в ней (вплоть до температуры ее плавления) [35].

Свойства дисперсно-упрочненных КМ определяются свойствами материалов матрицы и упрочняющих частиц, характером связи между ними, размером и распределением армирующей фазы, объемным содержанием компонентов, видом последующей обработки и др.

За счет увеличения содержания дисперсной фазы отмечается повышение прочностных показателей, но также наблюдается значительное падение пластичности. Как правило, прочность при растяжении и пластичность дисперсно-упрочненных КМ ниже, чем у сплавов матрицы, что связано с образованием трещин на поверхностях раздела или в участках скопления упрочнителей.

Заметный эффект упрочнения объясняется стабилизацией частицами блочной структуры, которая образуется при деформации. На свойства дисперсно-упрочненных КМ также влияют морфология зерен и характер структуры, образующийся при термомеханической обработке под воздействием тонких дисперсных частиц.

Из-за уменьшения среднего межчастичного расстояния, увеличение объемного содержания частиц несущественно понижает скорость ползучести.

Заметное упрочнение при уменьшении размера армирующих частиц с сохранением их объемного содержания отмечается вследствие повышения напряжения сдвига дислокаций в материале. Многочисленные исследования показали, что современное развитие технологий получения дисперсно-упрочненных

КМ связано с необходимостью уменьшения требуемого объема армирующей фазы для получения предельной жаропрочности по мере увеличения их дисперсности. Таким образом, в качестве упрочняющей добавки предпочтительней применять частицы с наноразмерностью, а не частицы микронных и субмикронных размеров [36, 37].

1.2. Методы изготовления дисперсно-упрочненных КМ на алюминиевой основе

В зависимости от состояния материала матрицы различают следующие методы получения дисперсно-упрочненных КМ: жидкофазные и твердофазные, в зависимости от места образования армирующей фазы (предварительно вне КМ или непосредственно во время изготовления внутри КМ) – на *ex-situ* и *in-situ* методы или методы экзогенного и эндогенного армирования [3, 7, 9, 15, 38]. Методы порошковой металлургии, диффузионной сварки, механического легирования и т.п. являются твердофазными, а методы механического замешивания наполнителя в расплав матричного металла, пропитки пористого наполнителя расплавом, синтеза наполнителя в расплаве - жидкофазными. В случае *ex-situ* методов предварительно приготовленные армирующие частицы в виде порошка вводят в КМ и смешивают с матричным металлом в твердом или жидком состоянии (экзогенное армирование), а в случае *in-situ* методов армирующие частицы синтезируют непосредственно во время изготовления КМ за счет выполнения химических реакций в объеме твердого или жидкого матричного металла (эндогенное армирование).

Давно нашли промышленное применение хорошо известные дисперсно-упрочненные АМКМ из спеченной алюминиевой пудры (САП), в которых алюминиевая основа упрочнена частицами Al_2O_3 [1, 2]. Эти КМ марки САП получают методами порошковой металлургии из окисленной с поверхности алюминиевой пудры путем ее последовательного брикетирования, спекания и прессования. Пудру

изготавливают при измельчении алюминиевого порошка в шаровых мельницах в атмосфере азота с добавлением 2 – 3 % кислорода и около 1 % стеариновой кислоты. Кислород необходим для образования Al_2O_3 за счет окисления поверхностей, свежесформованных при размоле частиц порошка, а стеарин – для предотвращения сваривания этих частиц. (Такой in-situ метод получения армирующей фазы называется методом поверхностного окисления [4].) В конечном виде частицы пудры имеют форму чешуек толщиной меньше 1 мкм, а толщина оксидной пленки на их поверхности составляет 0,01 – 0,1 мкм. С возрастанием длительности размолки отмечается уменьшение размера частиц пудры, увеличение общей поверхности ее частиц и содержания Al_2O_3 в пудре (таблица 1.1) [1].

Таблица 1.1 – Характеристика частиц алюминиевой пудры

Марка пудры	Размер частицы, мкм	Содержание Al_2O_3 , %
АПС – 1	30...50	6...8
АПС – 2	10...15	9...12

Промышленностью освоено получение четырех марок пудры и, соответственно, САП из них (таблица 1.2), но применяются в основном САП-1, САП-2 и САП-3.

Таблица 1.2 – Механические свойства САП при 20°C [2]

Марка	Содержание Al_2O_3 , %	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	E, ГПа
САП-1	6...8	300	220	7	67
САП-2	9...12	350	280	5	71
САП-3	13...17	400	320	3	76
САП-4	18...22	450	370	1,5	80

В АМКМ марки САП дисперсные включения Al_2O_3 равномерно распределены в алюминиевой матрице и за счет высокой дисперсности Al_2O_3 и малого расстояния между частицами Al_2O_3 достигается высокая прочность этих композиционных материалов. Из таблицы 1.2 видно, что чем больше содержание оксидной фазы, тем выше прочность и жесткость (а с ними и твердость), но меньше пластичность САП. Отличительной особенностью АМКМ марки САП является их высокие механические свойства при повышенной температуре вплоть до $500^\circ C$, то есть их жаропрочность, в то время как стандартные алюминиевые сплавы разупрочняются при температурах выше $300^\circ C$. Если при $500^\circ C$ деформируемые алюминиевые сплавы Д19 и Д20 имеют прочность в пределах 1 - 5 МПа, то прочность САП-1 составляет 80 МПа, САП-2 - 90 МПа, САП-3 - 120 МПа. Такая жаропрочность объясняется высокой температурой плавления Al_2O_3 ($2043^\circ C$), нерастворимостью в алюминии и отсутствием склонности к коагуляции частиц Al_2O_3 . Эти свойства оксида алюминия обеспечивают термодинамическую стабильность армирующей фазы и сохраняют эффект упрочнения САП вплоть до температуры $0,8T_{пл}(Al)$. С увеличением содержания Al_2O_3 понижаются такие свойства САП, как коэффициент термического расширения, теплопроводность и электропроводность. Однако по сравнению с алюминиевыми сплавами Д19 и Д20 сплав САП-3 обладает значительными электропроводностью и теплопроводностью.

АМКМ марки САП неплохо деформируются в горячем состоянии (САП-1 и в холодном состоянии), также подвергаются обработке резанием и сварке. Из них изготавливаются различные полуфабрикаты (листы, профили, трубы, фольги и др.), а также детали, у которых интервал рабочих температур изменяется от 300 до $500^\circ C$ (например, лопатки компрессоров, вентиляторов, турбин, поршневые штоки и т.д.) [1].

Из порошков, полученных распылением алюминиевых сплавов, изготавливают спеченные алюминиевые сплавы (САС) по той же технологии, что и САП. Например,

САС, содержащий 25 - 30% Si, 5 - 7% Ni, остальное Al, имеет коэффициент термического линейного расширения и модуль упругости, как у стали и заменяет более тяжелые стали при производстве отдельных деталей приборов. В целом САС отличаются высокой прочностью и твердостью ($\sigma_B = 260$ МПа и 120 НВ соответственно), низкой пластичностью ($\delta = 1,5...1$ %). По сравнению с обычными алюминиевыми сплавами аналогичного состава, они имеют мелкозернистую структуру с равномерным распределением фаз, и у них отсутствуют литейные дефекты в виде ликвации, шлаковых включений и других [2].

Методом механического легирования порошка алюминия углеродом с последующими технологическими операциями - компактирования, прессования и прокатки, получают КМ на алюминиевой основе, упрочненные частицами карбида алюминия Al_4C_3 . В процессе нагрева алюминий образует с углеродом карбид Al_4C_3 , концентрация которого доходит до 20...22 об. %. АМКМ с упрочняющей фазой Al_4C_3 имеют высокие механические показатели: $\sigma_B = 450...500$ МПа, $\sigma_{0,2} = 430...470$ МПа и $\delta = 4\%$ [2].

Современные твердофазные методы порошковой металлургии для изготовления дискретно наноармированных АМКМ представлены в работах [39-44]. Разработана технология получения АМКМ с матрицами Al-4%Cu, Al-3%Ni-1%Cu, Al-4%Mg при модифицировании их керамическими наночастицами путем прессования и спекания или искро-плазменного спекания (ИПС) с высокими механическими свойствами [39-41]. В качестве наноразмерных частиц использовались: порошок бора с размером частиц 100-500 нм; нановолокна оксида алюминия марки Nafen диаметром от 7 до 40 нм и длиной до 15 см; наночастицы нитрида кремния (11-22 нм). Сначала смешиванием порошков алюминия и легирующих добавок в планетарно-центробежной мельнице в изопропиловом спирте в течение 10 мин, затем с добавлением наномодификаторов в лопастном смесителе/грануляторе также в изопропиловом спирте в течение 60 мин получали гранульные порошки

алюмокомпозитов с интегрированными керамическими наночастицами. Затем их прессовали при давлениях от 100 до 600 МПа и спекали в вакууме при температурах 450 - 625°C и времени выдержки от 15 до 120 мин. Лучшие результаты были достигнуты при ИПС с оптимальными параметрами: температура спекания 625°C, давление $P = 20$ МПа, плотность тока 250 А/см², которые позволили получить образцы АМКМ с минимальной общей пористостью 0,5 - 3,5 %. Определена оптимальная концентрация для каждой интегрируемой наноразмерной добавки в алюмокомпозиты в пределах 0,05-0,15 об. %, введение которых увеличивает прочность алюмокомпозитов на 30-50% [39-41].

В другом исследовании по применению искро-плазменного спекания для твердофазного получения АМКМ в качестве nanoармирующей добавки использовались многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) диаметром 10-200 нм и длиной до 10 мкм [41-44]. Показано, что сначала целесообразно провести функционализацию нанотрубок, заключающуюся в обработке кислотами и присоединении к поверхности МУНТ полярных групп, что позволяет достичь их наилучшего распределения в алюминиевой матрице и плотности композита 98,6 % при последующем ИПС. В связи с интенсивным агломерированием МУНТ, приготовление смеси компонентов АМКМ проводилось в несколько этапов:

1. Подготовка дисперсии матричного алюминиевого порошка ПАД-6 со средним размером частиц 3 мкм при ультразвуковой (УЗ) обработке в этаноле в течение 30 мин.
2. Подготовка дисперсии МУНТ под воздействием УЗ в этаноле в течение 3 часов.
3. Смешивание в этаноле дисперсий компонентов при воздействии УЗ в течение ~ 1 часа.
4. Сушка смеси при 100°C в течение 3 часов.

Оптимальным режимом ИПС оказался следующий: давление 50 МПа на всем этапе спекания и нагрев со скоростью 40°C/мин до температуры 600°C с временем

выдержки 20 мин при этой температуре. Исследование свойств АМКМ, полученных при содержании от 0 до 1,0 мас. % МУНТ, показало, что для улучшения механических характеристик алюмоматричных композитов с МУНТ, получаемых методом ИПС, не требуется введение значительных количеств нанотрубок (оптимальная концентрация составляет порядка 0,1 мас. %). При этом достигается повышение микротвердости на 20%, предела прочности и условного предела текучести на 36% и 11% соответственно, с сохранением пластичности на уровне 30%. При дальнейшем увеличении концентрации МУНТ происходит падение механических характеристик композитов [42-44].

Таким образом, современные твердофазные методы порошковой металлургии с применением искро-плазменного спекания для изготовления дискретно наноармированных АМКМ сложны и дороги, показывают эффективность применения наноразмерных армирующих добавок при очень малом их содержании, не превышающем 0,1%, а достигнутое увеличение прочности на 30-50% значительно меньше теоретически возможного для идеальных наноармированных АМКМ.

Твердофазный метод механического легирования в последние годы получил большое развитие для изготовления дисперсно-упрочненных АМКМ в высокоэнергетических размольных агрегатах: планетарно-центробежных шаровых мельницах, SPEX встряхивающих мельницах, фрикционных (коллоидных) мельницах [9, 18, 45, 46]. Частицы порошков в них в течение длительного времени (от нескольких часов до 100 часов) подвергаются высокоэнергетическим ударам, в результате которых частицы последовательно многократно свариваются и разрушаются, измельчаются и перемешиваются до нанокompозитного состояния. Тесный контакт свежесформированных чистых поверхностей компонентов способствует диффузии и образованию сплавов, то есть легированию, а также *in-situ* твердофазным реакциям образования армирующих наночастиц. Этот метод позволяет получать метастабильные структуры как аморфных, так и нанокристаллических материалов с

высокой термической стабильностью. Важным достоинством метода механического легирования является достижение более равномерного распределения армирующих наночастиц в КМ за счет разрушения агломератов керамических наночастиц как в случае введения готовых наночастиц в КМ (*ex-situ*), так и в случае синтеза наночастиц внутри КМ (*in-situ*). Присутствие наночастиц ускоряет процесс размола, способствуя пластической деформации, холодной сварке, фрагментации частиц и, в конечном счете, измельчению зерна КМ. Другим достоинством твердофазного метода механического легирования считается отсутствие образования нежелательных хрупких фаз, в первую очередь, Al_4C_3 и Si, которые возникают при использовании жидкофазных методов получения АМКМ за счет взаимодействия армирующих частиц с расплавленным алюминием. Чтобы уменьшить слипание частиц порошков и их прилипание к шарам и стенкам мельниц, используются добавки органических соединений, чаще всего 1,5% стеариновой кислоты, которые за рубежом называют «ProcessControllingAgents (PCA)», то есть «процесс контролирующими агентами (ПКА)» [18, 35, 36]. Эти добавки адсорбируются на поверхности частиц, снижая их поверхностную энергию и существенно влияя на эволюцию морфологии и размера частиц во время измельчения, а, в конечном счете, на улучшение механических свойств КМ. Однако надо учесть, что их применение приводит к образованию включений примеси Al_4C_3 . Скорость и время размола, масса шаров и порошка, диаметр шаров, степень заполнения размольной камеры, температура и газовая среда в ней определяют конечный достижимый размер зерна и степень легирования, то есть состав, структуру и свойства КМ.

Методом механического легирования изготавливают *ex-situ* и *in-situ* АМКМ, армированные наночастицами Al_2O_3 , Al_4C_3 , AlN, AlB_2 , SiC, TiN, TiB_2 , TiO_2 , TiC, C, УНТ (углеродные нанотрубки) и BN, наиболее важными среди которых являются Al_2O_3 , SiC, УНТ [18, 45-60]. Механические свойства КМ зависят от морфологии, размера, распределения и объемной доли армирующих частиц в КМ. В АМКМ,

изготовленных методом механического легирования, объемная доля армирующих наночастиц может быть очень большой – достигать 50% при равномерном их распределении. К недостаткам метода механического легирования следует отнести длительность и энергозатратность процесса, загрязненность КМ материалом размольных тел, относительно небольшую производительность из-за малой степени заполнения размольной камеры мельниц порошковым материалом.

С недавнего времени внимание стал привлекать еще один новый твердофазный метод получения дискретно-упрочненных АМКМ – метод трения с перемешиванием (FrictionStirProcessing – FSP) [9, 61]. В основе метода лежит тот же подход, что при сварке трением с перемешиванием [62]. Быстро вращающийся инструмент в виде цилиндрического стержня с выступающим наконечником и заплечиком утолщенной части погружается в алюминиевую заготовку до касания заплечика поверхности заготовки, и перемещается вдоль поверхности. Из-за тепловыделения трения металл заготовки нагревается до пластического состояния, перемешивается вращающимся инструментом и вытесняется в освобождающееся пространство позади движущегося инструмента, ограниченное сверху заплечиком. В работе [61] этот процесс был использован для введения частиц нанопорошка Al_2O_3 в алюминиевый сплав 6082 и получения композиционного поверхностного слоя. Образец сплава подвергался различному числу проходов (от 1 до 4) вращающимся инструментом с порошком Al_2O_3 и без него. Увеличение числа проходов приводило к более равномерному распределению наночастиц Al_2O_3 . Было достигнуто повышение микротвердости наноконпозиционного поверхностного слоя в три раза по сравнению с исходным алюминиевым сплавом и соответствующее повышение износостойкости.

По сравнению с жидкофазными методами, твердофазные - дают возможность заметного увеличения объема упрочняющей фазы, даже если эта фаза практически не смачивается алюминиевым расплавом, а также позволяют достигать равномерного распределения упрочняющих частиц в матрице. Однако КМ, полученные

твердофазными методами, как правило, обладают явной остаточной пористостью и малой адгезией матрицы и наночастиц. Вследствие высокой стоимости (энергозатратности и многостадийности) технологии изготовления заготовок из АМКМ, а также простоты их конфигурации, применение твердофазных методов ограничено [9, 38].

Сегодня жидкофазные методы изготовления дисперсно-упрочненных АМКМ считаются более экономически эффективными для производства, так как они позволяют применять имеющееся малобюджетное оборудования литейного производства и изготавливать отливки, как простых, так и сложных форм [3, 7, 9]. Для получения высоких механических характеристик КМ требуется обеспечение более сильной адгезии между матрицей и упрочняющими частицами. КМ, полученные жидкофазными методами, могут обладать более сильной адгезионной связью между фазами, по сравнению с КМ, изготовленными другими методами [63, 64]. Самый распространенный жидкофазный *ex-situ* метод – механическое замешивание дисперсных частиц в алюминиевый расплав алюминия (StirCastingMethod). Постоянное перемешивание расплава мешалкой (импеллером) способствует разбиванию агломератов упрочняющих частиц, их более тесному контакту с материалом матрицы и более однородному распределению в расплаве. При высокой температуре плавки, чтобы избежать окисления расплава и наночастиц, ввод последних осуществляется с применением струи инертного газа.

Этот метод был использован, например, для изготовления и сравнительного исследования структуры и свойств АМКМ Al-10%TiC, Al-10%B₄CandAl-5%TiC-5%B₄C (объемные %) со средним размером армирующих частиц 30 мкм [65]. Было показано, что для усвоения и равномерного распределения частиц в расплаве необходимо обеспечить смачивание их расплавом за счет удаления оксидной пленки на поверхности контакта путем добавки 5-10% фторсодержащего флюса Na₃AlF₆ в расплав, предварительной прокалки частиц B₄C при 800°C в течение 1 часа,

использования повышенных температур расплава 900-1000°C и повышенных скоростей и времен перемешивания: соответственно 800-1200 оборотов мешалки в минуту в течение 20 минут. Кристаллизация приготовленного таким образом расплава АМКМ при давлении 100 МПа позволила получить образцы АМКМ с равномерной структурой и повышенными механическими свойствами: $\sigma_{0,2} = 66-75$ МПа, $\sigma_B = 115-132$ МПа, $\delta = 19-27\%$, $HV = 44-55$ по сравнению с неармированным алюминием (28 МПа, 59 МПа, 41%, 24 HV соответственно). Эти образцы АМКМ показали также повышенную износостойкость. При заниженных временах и скоростях замешивания наблюдается неравномерное распределение частиц B_4C с областями агломерации частиц.

Метод замешивания с помощью импеллера был предложен в 1968 году для ввода частиц Al_2O_3 и на рубеже 90-х годов стал основным в промышленном производстве дисперсно-упрочненных АМКМ [9, 11, 66]. В качестве упрочнителя используются керамические частицы Al_2O_3 и SiC размером 10-12 мкм и их объемная доля может достигать до 25%. Этим методом получают детали сложной конфигурации и больших габаритов, так как он является простым и экономичным [67]. Но при использовании данного метода сталкиваются с такими трудностями, как низкая смачиваемость частиц расплавом, неравномерность распределения упрочняющей фазы, пористость отливок и др. Несмачиваемость вводимого порошка, наличие оксидов, адсорбированных газов и влаги на его поверхности приводит к образованию тончайших газовых прослоек между частицами порошка и матрицей, нарушает сплошность контакта фаз и прочность их связи, значительно снижает свойства КМ.

Одним из подходов в решении указанных проблем является применение двухстадийного замешивания с использованием твердожидкого (полутвердого) состояния матричного сплава (Semi-SolidProcess) [68]. Температура расплава сначала поднимается выше температуры ликвидуса на 50-70°C для полного расплавления, а затем расплав охлаждается до температуры между температурами солидуса и

ликвидуса и держится в полутвердом состоянии. Предварительно подогретые частицы SiC добавляются к этому расплаву и механически замешиваются, что облегчается высокой вязкостью полутвердого состояния, которая также затрудняет гравитационное оседание частиц и уменьшает их агломерацию. Кроме того, высокая вязкость оказывает абразивное воздействие на тонкий слой газа, адсорбированного на поверхности частиц и препятствующего смачиванию расплавом, и удаляет этот газовый слой [9]. На второй стадии композиционный расплав (суспензия) подогревается до полностью жидкого состояния и тщательно перемешивается. Чтобы минимизировать химические реакции между частицами SiC и жидким Al, температура расплава на второй стадии удерживается в интервале 750-770°C, а, чтобы уменьшить захват газа расплавом во время перемешивания, используется пониженная скорость мешалки 100-600 об/мин. Количество вводимых частиц SiC с размером менее 40 мкм варьировалось от 5 до 25% по объему. Полученные образцы АМКМ показали лучшую равномерность распределения армирующих частиц, чем при обычном замешивании в жидком состоянии, и хорошие механические свойства (прочность на растяжение и твердость). Твердость возрастала с увеличением доли SiC и достигла 45 НВ при 25% SiC [68]. Аналогичные положительные выводы были получены при изготовлении АМКМ с введением армирующих частиц SiC размером 3-8 мкм механическим замешиванием в полутвердом состоянии [69].

Отдельно следует отметить, что в работе [68] для улучшения смачивания частиц SiC в расплав добавлялся 1% мас. такого поверхностно-активного вещества, как магний.

Применение метода механического замешивания (ex-situ метода) при вводе в алюминиевый расплав наночастиц в качестве упрочнителя является нецелесообразным. Нанопорошки не усваиваются расплавом, остаются на его поверхности в виде конгломерата окисленных металлизированных наночастиц, так как у них большая удельная поверхность и окисление их начинается при небольших

температурах [15-17, 70]. Поэтому для ввода в алюминиевый расплав наночастиц применяются различные нанопорошковые псевдолигатуры (композиции порошков материалов – носителей и наночастиц, например, прессованные), что подробно анализируется в следующем разделе настоящего обзора, а также специальные методы ввода нанопорошков.

В случае использования твердожидкого состояния перемешивание проводится в двухвинтовой машине, состоящей из пары винтов совместного вращения, обеспечивающей высокую скорость сдвига и перемешивания материала между винтами [71, 72]. Интенсивный сдвиг создает высокие напряжения сдвига в агломератах наночастиц, достаточные для преодоления когезионных сил в агломератах, разрушению их на отдельные несвязанные наночастицы и перемешиванию с жидкой матрицей. Так удалось получить АМКМ, упрочненный наночастицами синтетического графита или SiC с размером 20 нм [72].

В методе разбрызгивания (OspreyProcess) струя расплава металла диспергируется высокоскоростной струей холодного инертного газа с одновременным вводом армирующего порошка [73]. Поток капель расплава и частиц попадает на подложку коллектора и совместно отверждается в виде слоя КМ с равномерным распределением мелких зерен матрицы. Так как армирующие частицы вводятся холодными, то их деградация вследствие химического взаимодействия с матрицей является минимальной. Далее отвержденный КМ подвергается процессам горячей обработки давлением. В целом метод разбрызгивания может быть высокопроизводительным.

При получении КМ методом спиннингования из расплава струя жидкой суспензии армирующих частиц в расплаве падает под давлением на вращающееся охлаждаемое медное колесо и быстро кристаллизуется, образуя ленты КМ [74]. Этим методом были получены композиционные ленты на основе алюминия с добавлением до 5 мас. % наночастиц и нанотрубок нитрида бора BN [75]. Прессованные таблетки

из порошков состава Al - BN расплавлялись за счет индукционного нагрева, далее расплав выдавливался на быстровращающийся медный барабан-холодильник под действием избыточного давления инертного газа Ar. При вводе BN отмечалось уменьшение размера зерен Al с 10 до 1-2 мкм. Структурные исследования показали, что наноструктуры относительно равномерно распределены по объему композиционных лент.

Образцы с нанотрубками оказались более жесткими и прочными по сравнению с их аналогами, армированными наночастицами. Максимальный предел прочности на растяжение (150 МПа) наблюдался в образце с 3 мас. % нанотрубок BN, что выше в 3 раза, чем у полученного методом спиннингования чистого Al.

Для обеспечения ввода нанопорошков приходится применять также специальные методы физического воздействия на алюминиевый расплав, например, наложение ультразвуковых колебаний (UltrasonicAssistedCasting) [9, 18, 76, 77]. Наложение ультразвуковых колебаний приводит к образованию кавитационных микрополостей в расплаве, при схлопывании которых возникают локальные скачки высоких давлений. Эти скачки давлений разбивают агломераты наночастиц, очищают их поверхности, способствуют смачиванию, равномерному распределению наночастиц и измельчению зерна матрицы. Ультразвуковую обработку часто проводят в защитной атмосфере аргона, чтобы не допустить окисления частиц и зеркала расплава. Важное значение имеют параметры ультразвуковой обработки, температура расплава во время обработки и ввода частиц [78]. Оптимальная температура расплава - перегрев на 50-100⁰С выше температуры плавления. Такая температура позволяет получить нужную вязкость расплава, затрудняющую всплывание наночастиц и обеспечивающую надежный контакт твердой и жидкой фаз. Для улучшения смачивания наночастиц расплавом применяются предварительный нагрев частиц; ввод в материал матрицы поверхностно активного элемента (например, Mg или Ti) для уменьшения межфазной энергии и увеличения сцепления наночастиц

SiC с матрицей; формирование барьерного покрытия на поверхности частиц [79]. Лучшие результаты наблюдаются при модифицировании наночастицами SiC алюминиевых сплавов Al-Si (силуминов) [80], так как доэвтектические сплавы этой группы имеют нужный интервал кристаллизации для поддержания их в твердожидком состоянии. А кремний, входящий в состав матричного сплава, затрудняет образование нежелательной фазы Al_4C_3 .

Ультразвуковая обработка влияет на свойства (вязкость, поверхностное натяжение, диффузию) расплава, кроме того, при такой обработке отмечается интенсификация процессов растворения частиц кремния. Под воздействием упругой волны в расплаве наблюдается перемещение твердых частиц кремния, что приводит к перераспределению и выравниванию их концентрации по объему расплава. Поверхностное натяжение на межфазной границе «тугоплавкая частица - дисперсионная среда» понижается, а площадь поверхности контакта увеличивается. За счет снижения поверхностного натяжения и вязкости расплав проникает по границам дефектов внутрь частиц кремния, вызывая их интенсивное диспергирование и эволюционирование в элементы структуры расплава коллоидных и кластерных масштабов. После ультразвуковой обработки наблюдается формирование мелкодисперсной кристаллической структуры сплава. Аналогичные эффекты отмечены при ультразвуковой обработке алюминиевого расплава ультразвуком для улучшения смачивания графитовых частиц матричным расплавом [81].

К методам физического воздействия на расплав относится также поле центробежных сил, которое успешно применено для получения АМКМ при введении в расплав алюминия наночастиц SiC и ZrO_2 , а также микрометровых частиц SiC и обеспечения их заданного распределения путем применения высокоскоростных центрифуг [6, 37].

К современным способам электромагнитных воздействий, применяемым в литейных технологиях, относятся магнитогидродинамическое перемешивание

композиционного расплава [82], облучение расплавов наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) [83], обработка расплавов электромагнитными акустическими полями (ЭМАП) [84], магнитная (МО) [85], магнитно-импульсная (МИО) [86] и электрогидроимпульсная (ЭГИО) [87] обработки. Высокоэнергетические виды воздействий (например, лазером или плазмой) на металлические сплавы в твердом, жидком и кристаллизующемся состояниях также относятся к современным способам [88, 89]. Перечисленные современные методы электромагнитных и высокоэнергетических воздействий применены в основном в литейных технологиях традиционных алюминиевых сплавов для управления процессом кристаллизации металлов, так как изменяют внутреннее состояние расплава и кинетику кристаллизации [85, 90]. Но эти методы воздействия различными физическими полями недостаточно исследованы для применения в жидкофазных технологиях (как *ex-situ*, так и *in-situ*) получения дискретно армированных наноструктурных АМКМ. В качестве исключения можно отметить только работу [91], в которой низкочастотное электромагнитное воздействие на расплав использовано для получения АМКМ, армированного наночастицами SiC со средним размером 40 нм в количестве 1 % мас.

При реализации больших потенциальных возможностей экономически эффективных для промышленного производства жидкофазных технологий получения АМКМ, дискретно армированных керамическими наночастицами, сталкиваются с рядом проблем, главной из которых является плохая смачиваемость керамических наночастиц расплавом алюминия, что приводит к неравномерному распределению наночастиц в матрице, нахождению их там в виде агломератов, особенно при повышенном объемном содержании армирующей фазы. Такие агломераты не создают эффективного препятствия движению дислокаций в матрице по сравнению со случаем равномерного распределения наночастиц, не образуют прочную физико-химическую связь между каждой наночастицей и матрицей, что существенно снижает

возможности реализации механизмов упрочнения матрицы наночастицами. Для преодоления этих проблем исследователям пришлось использовать разнообразные приемы и разработать достаточно большое число жидкофазных методов получения дисперсно-упрочненных АМКМ, как вводом готовых упрочняющих частиц в матричный расплав (ex-situ методы экзогенного армирования), так и за счет проведения химической реакции синтеза упрочняющих частиц в расплаве (in-situ методы эндогенного армирования) [7, 9, 18, 64].

При проведении химических реакций синтеза упрочняющих частиц непосредственно в расплаве (метод in-situ) обеспечиваются высокая термодинамическая стабильность, плотный контакт и хорошая связь между фазами композиционного сплава, так как эти фазы формируются в объеме расплава, не взаимодействуют с атмосферой, не содержат влаги и отличаются чистой поверхностью [9, 38, 92-95].

В жидкофазном методе получения композита Al-AlN применялся синтез (in-situ) AlN при продувке расплава алюминиевого сплава газообразным азотом и/или аммиаком [12, 96, 97]. Содержание упрочняющей фазы AlN достигало 7-17 % мас., размер керамических частиц AlN зависел от продолжительности продувки и составлял 1-3 мкм при 6 часах продувки и примерно 0,4 мкм при 8 часах. При продувке расплава силумина Al-Si газовой смесью метана с аргоном $\text{CH}_4\text{-Ar}$ при температуре 950-1150°C получен АМКМ, армированный частицами SiC размером 10-20 мкм [98]. Продолжительная выдержка расплава при высокой температуре, трудности контроля количества упрочняющей фазы, неравномерное распределение армирующих частиц в расплаве являются недостатками метода продувки газами [99].

Многочисленны жидкофазные in-situ методы с применением твердых реагентов для синтеза упрочняющих частиц в расплаве алюминия. В качестве реагентов в расплав алюминия вводились порошки металлов Ni, Ti, Zr, Cr, Fe, Mo, W, которые вводились на поверхность расплава при перемешивании [100]. Замечено образование

частиц интерметаллидных фаз Al_3Ni , Al_3Ti , Al_3Zr , Al_7Cr , Al_{12}Mo с равномерным распределением в матрице, размер которых уменьшался при понижении температуры расплава и времени перемешивания. В расплав вводились порошки оксидов металлов MnO_2 , TiO_2 , MoO_2 , которые восстанавливались жидким алюминием по реакции $3\text{MeO} + 2\text{Al} = \text{Me} + \text{Al}_2\text{O}_3$ с образованием алюминидов металлов и формированием АМКМ, армированных интерметаллидными частицами алюминидов металлов и керамическими частицами оксида алюминия Al_2O_3 [101-103]. В расплав вводились соли с реакционно-активными элементами. Композит $\text{Al}-(\text{ZrB}_2 + \text{TiB}_2)$ со средним размером частиц TiB_2 1,1 мкм и ZrB_2 0,3 мкм получен замешиванием смеси солей $\text{KBF}_4 + \text{K}_2\text{ZrF}_6 + \text{K}_2\text{TiF}_6$ в расплав алюминия при температуре 860°C и выдержке в 10-15 минут [104]. При замешивании смеси солей $\text{KBF}_4 + \text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$ получен in-situ композит $\text{Al}(4,5\text{Cu})-(\text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti})$ [105]. Путем реакции между графитом и расплавом $\text{Al}-\text{Ti}$ синтезирован композит $\text{Al}-\text{TiC}$ со средним размером частиц TiC 3 мкм [106]. Синтез частиц TiC в алюминиевом расплаве проводился при замешивании порошка титана в смеси с порошком углерода ($\text{Ti} + \text{C}$) и с применением порошков солей: ($\text{TiO}_2 + \text{C}$; $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{C}$) [107-110]. Основные трудности in-situ методов связаны с неравномерным распределением синтезированных упрочняющих частиц в матрице, которые образуют агломераты по границам зерен сплава матрицы [107-110]. Чтобы преодолеть эти трудности применяется ультразвуковая обработка расплава при синтезе АМКМ или последующее пластическое деформирование полученного слитка АМКМ [109, 111, 112].

Несколько по-другому получали in-situ АМКМ, дискретно армированные субмикронными и микроразмерными частицами карбидов и боридов, в работах [113, 114]. Технический алюминий загружали в разогретую до 500°C печь, расплавляли и нагревали под слоем криолита (Na_3AlF_6) до температуры $950-1000^\circ\text{C}$. Затем вводили легирующий элемент (Ti , B , Zr) или его соль (KBF_4 , K_2ZrF_6 , K_2TiF_6). После полного растворения легирующего компонента и перемешивания расплава графитовой

мешалкой осуществляли порционный ввод с помощью колокольчика алмазграфитового наноразмерного порошка НП-АГ, завернутого в алюминиевую фольгу в количестве, необходимом для получения заданной концентрации армирующих дискретных керамических частиц от 0,63 до 5 %. Снова тщательно перемешивали и давали выдержку для протекания синтеза (процесса in-situ) армирующих керамических частиц карбидов титана TiC и циркония ZrC, а также углеродсодержащего борида алюминия $C_2Al_3B_{48}$. После выдержки снижали температуру расплава до 750°C и разливали в металлические формы. Исследование микроструктуры полученных образцов АМКМ показало, что наряду с карбидами и боридами образуются алюминиды циркония и титана, и диборид титана, игольчатой формы с длиной игл 50-300 мкм и шириной 2,5-10 мкм. Субмикронные и микроразмерные включения TiC, ZrC и $C_2Al_3B_{48}$ преимущественно размером менее 1-2 мкм были равномерно распределены в матрице композиционного сплава. С повышением скорости охлаждения (водоохлаждаемый медный кокиль) размеры алюминидов Ti и Zr, а также диборида титана уменьшались в 5-10 раз [113, 114]. Но наноразмерные армирующие частицы в расплаве алюминия таким образом получить не удалось.

Еще одним недостатком литейных in-situ методов получения АМКМ является ограниченное количество армирующей фазы в композитах, так как при высоком содержании упрочняющей фазы теряется текучесть расплава. В связи с этим для получения АМКМ с повышенным содержанием армирующей фазы используется такой in-situ метод порошковой металлургии как реакционное спекание. Например, горячее изостатическое прессование при температуре 1000°C и давлении 100 МПа смеси порошков Al-10 мас.%TiO₂ позволило получить композит с мелкими частицами Al₂O₃ и крупными пластинами интерметаллида Al₃Ti [115]. Добавление 1,5 мас. % углерода в исходную смесь Al-10 мас.%TiO₂ привело к устранению крупных интерметаллидов и формированию субмикронных частиц Al₂O₃ и TiC.

Согласно работам [116-123] добавление в алюминиевый расплав соединений карбидов и нитридов в качестве упрочняющих фаз, повышает механические свойства образцов композиционных материалов.

В работе [116] описано введение в матричный сплав 7075 частиц SiC (10...30 масс. %) со средним размером 29 мкм в жидком состоянии перед вертикальным литьем под давлением. Композиты обрабатывались с помощью машины вертикального литья под давлением/сжатием (под давлением 80 МПа). У композитов с алюминиевой матрицей, содержащих 10 масс. % SiC_p) максимальная прочность на изгиб в литом виде составила 450 МПа, максимальная прочность на изгиб увеличивается на почти 40 МПа (10%) для литого материала, значения твердости увеличились со 133 до 188 Виккерсов (10 кг) с увеличением содержания SiC_p с 0 до 30 масс. %.

Армирование алюминиевого сплава АА6082 частицами Si₃N₄ размером 50 мкм позволяет повысить твердость при содержании упрочняющей фазы до 12%. Шихту из 1000 г алюминиевого сплава расплавляли при температуре 900°C в графитовом тигле с помощью электропечи. Расплав перемешивали с помощью механической мешалки с образованием небольшого вихря. Для окисления поверхности армирующих частиц керамический порошок Si₃N₄ предварительно нагревали. Этот предварительно нагретый порошок Si₃N₄ подавали с постоянной скоростью в вихрь расплава алюминия. Газ аргон вводился в расплавленную смесь в течение всего процесса для создания инертной атмосферы. После перемешивания расплавленную смесь заливали в предварительно нагретую постоянную форму. Газ аргон подавался до тех пор, пока весь расплав не заливался в предварительно нагретую форму. Изготовленный композит затвердевал в атмосферном воздухе [117].

В работе [118] в качестве матрицы применялся алюминиевый сплав 6063, а армирующей добавкой были 13% Si₃N₄ и В₄С с размером частиц 16...20 мкм. Температура процесса плавления - 950°C, механическое перемешивание при 450

об/мин. Армирующие частицы (Si_3N_4 и B_4C) предварительно нагревали при температуре 450°C . После армирования алюминиевого сплава 6063 частицами Si_3N_4 и B_4C , наблюдается увеличение твердости.

В работе [119] описан способ получения композитов А359, содержащих различный масс. % частиц ($\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$), перемешиванием с последующим литьем под давлением. Частицы SiC и Si_3N_4 размером 35 и 3 мкм соответственно добавлялись в сплав А359 в количестве 5, 10 и 15 мас. % и в соотношении 2:1. Частицы термически активировались, затем их вручную добавляли в расплав при скорости перемешивания 850 об/мин. Иногда частицы добавляли постепенно в процессе перемешивания, чтобы избежать снижения температуры расплава и обеспечить равномерное введение частиц в расплав. Когда температура достигла 685°C , расплав снова перемешивали в течение 1 мин и отливали в графитовую форму. Температура разливки расплавленных композитов на основе А359 составила 620°C . Предел прочности увеличивается с увеличением содержания частиц SiC и Si_3N_4 . Это связано с тем, что композиты обладают достаточной пластичностью для достижения предельной прочности на сжатие.

Значительное место среди in-situ методов получения АМКМ занимает простой, энергосберегающий процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких химических соединений (интерметаллидов, боридов, карбидов, нитридов, оксидов и других) на основе проведения высокоэкзотермических реакций синтеза в режиме горения исходных порошковых реагентов [124]. К твердофазным порошковым in-situ методам можно отнести осуществленное в начале 90-х годов прошлого столетия применение СВС для получения композита с большим количеством керамической фазы 30 об. % TiC , TiB_2 и $\text{TiC}+\text{TiB}_2$ из смесей порошков Ti , C , B и Al с последующим компактированием горячего продукта СВС высоким давлением [125]. Аналогичное исследование получения композита Al-TiC из смесей порошков Al-Ti-C с различным содержанием порошка Al методом СВС в режиме

теплового взрыва с последующим быстрым компактированием показало, что плотный АМКМ получается при содержании упрочняющей фазы TiC 50-70 % об. с относительно равномерным распределением частиц TiC размером 1-5 мкм [126]. Прочностные свойства и твердость АМКМ увеличивались, а пластичность падала при увеличении количества TiC и при 70 % об. TiC имели следующие значения: $\sigma_B = 744$ МПа, $\sigma_{0,2} = 576$ МПа, $HV = 253$, $\delta = 3\%$, возрастание износостойкости в 4 раза по сравнению со сплавом матрицы. Но в дальнейшем большее развитие получили жидкофазные методы получения АМКМ с меньшим содержанием армирующей фазы, синтезируемой процессом СВС в расплаве алюминия, которые характеризуются более простым оборудованием, возможностью получения литых заготовок более сложной формы и больших габаритов [127-129]. В последнее время особое внимание уделяется разработке применения процесса СВС для получения in-situ АМКМ с наноразмерной армирующей фазой [38].

В 1991 году на I Международном симпозиуме по СВС были доложены первые результаты по получению литых АМКМ методом СВС в расплаве алюминия [127]. Смеси порошков алюминия и переходных металлов ($3Al+Ti$) или ($3Al+Zr$) прессовались в брикеты и вводились в расплав. Нагрев в расплаве приводил к возникновению процесса СВС в брикетах с искро- и газовыделением из расплава и образованием интерметаллидов $TiAl_3$ или $ZrAl_3$, которые интенсивным размешиванием распределялись по объему расплава в виде частиц интерметаллидов с размером от 5 до 20 мкм (in-situ получение композитов $Al-TiAl_3$ и $Al-ZrAl_3$). Позднее были получены АМКМ более сложного состава $Al-TiAl_3-TiB_2$: порошки алюминия, титана и бора смешивались в стехиометрическом соотношении и в насыпном виде в алюминиевой фольге вводились в расплав алюминия для осуществления СВС-реакции $3Al + 2Ti + 2B = TiAl_3 + TiB_2$ [127]. С 2001 года в СамГТУ проводятся исследования по применению процесса СВС для получения in-situ алюмоматричных композитов $Al-TiC$ [128-130]. Ввод в расплав с температурой $900^\circ C$ смеси порошков

Ti+C с добавлением флюса Na_3AlF_6 в количестве 0,1% от массы плавки позволил реализовать процесс СВС и получить in-situ композит Al-TiC с массовой долей до 20% упрочняющей фазы в виде включений TiC размером 2-4 мкм. У АМКМ, содержащих 10% TiC, отмечено лучшее сочетание механических характеристик, дальнейшие исследования проводились в направлении применения классических приемов нанотехнологии СВС для увеличения дисперсности карбидной фазы в композите Al-10%TiC. Применялись следующие приемы: разбавление шихты инертными добавками, замена порошков чистых элементов на их химические соединения, применение флюсов и т.д. [131].

Добавление порошка алюминия в количестве 5%, флюса из смеси солей NaCl, KCl и Na_2SiF_6 в количестве 0,1%, использование крупной фракции 100-240 мкм порошка титана позволило достичь уровня ультрадисперсной армирующей фазы в литом композите Al-10%TiC, а замена 20% порошка чистого титана в составе исходной СВС-смеси на титансодержащую соль Na_2TiF_6 позволила достичь уровня нанодисперсной армирующей фазы в этом композите [38, 132]. Однако ультрадисперсные и наноразмерные частицы TiC распределены неравномерно по объему композита [130-133]. В таблице 1.3 показаны механические свойства композитов Al-10%TiC. Образцы, синтезированные на основе шихты (Ti+C+5%Al+0,1% Na_3AlF_6), в таблице обозначены (1), а образцы, синтезированные на основе шихты (80%Ti+C+20% Na_2TiF_6), – (2). Свойства указанных выше образцов показаны в сравнении со свойствами образцов из алюминия марки А7.

Таблица 1.3 - Механические свойства исходного алюминия и сплавов Al-10%TiC

Состав	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
А7	81	67	9,4	20
Al-10%TiC (1)	233	172	3,3	2,8
Al-10%TiC (2)	206	155	3,8	2,4

Из таблицы 1.3 видно, что армирование ультрадисперсными и наноразмерными частицами карбида титана повышает прочностные характеристики композита Al-10%TiC почти в 3 раза по сравнению с чистым алюминием, а армирование СВС-композита Al-10%TiC частицами карбида титана размером 2-4 мкм - почти в 2 раза по сравнению с чистым алюминием [130]. Характеристики пластичности снижаются.

Другое направление применения in-situ процесса СВС эндогенных армирующих частиц – для ввода готовых керамических наночастиц в матричный расплав (ex-situ). СВС способствует смачиванию и равномерному распределению наночастиц [133]. Такое гибридное армирование (in-situ и ex-situ) активно развивается во Владимирском государственном университете, где оно называется комплексным армированием, и основано на комбинации эндогенного и экзогенного армирования матричного алюминиевого сплава частицами различной природы и размеров [94, 134-137]. Для реализации in-situ реакций образования интерметаллидов в расплав алюминиевого сплава вводились порошки активных металлов Ti или Ni, а вместе с ними вводились (ex-situ) нанопорошки SiC или Al₂O₃. Ввод осуществлялся в виде прессованных брикетов из смеси порошков активных металлов и нанопорошков, подробнее рассматривается в следующем разделе. Полученные гибридные АМКМ, армированные одновременно частицами интерметаллидов (6-8 мкм) и наночастицами (40 нм SiC или 15 нм Al₂O₃) отличаются повышенной твердостью и износостойкостью.

1.3. Применение нанопорошковых псевдолигатур для получения литых наноструктурных АМКМ

Как уже отмечалось, такой простой и экономичный ex-situ метод как механическое замешивание армирующих нанопорошков в насыпном виде в расплав алюминия или его сплавов не приводит к положительному результату. Нанопорошки не усваиваются расплавом, остаются плавать на поверхности расплава в виде

пористого конгломерата окисленных металлизированных наночастиц. Наночастицы плохо смачиваются расплавом алюминия, имеют значительную удельную поверхность, могут находиться в виде прочных агломератов, способны окисляться при низких температурах [16, 17, 70]. Поэтому для обеспечения ввода нанопорошков требуется применение специальных методов их ввода, которые анализировались в предыдущем разделе настоящего обзора. Технологии на основе этих методов требуют специального оборудования, малопроизводительны и энергозатратны. Для ввода нанопорошков в расплав алюминия и его сплавов можно применять более простые технологии, основанные на использовании разных нанопорошковых псевдолигатур (смесей нанопорошков с порошками-носителями, например, прессованных), чему посвящен настоящий раздел обзора литературы.

Под псевдолигатурой понимается механическая смесь порошков тугоплавких и легкоплавких элементов в определенном соотношении, спрессованная в брикет, который добавляется в расплав для легирования труднорастворимыми элементами (титан, хром и др.), поэтому псевдолигатуры часто называют легирующими таблетками [137]. Нанопорошковые псевдолигатуры применяются для ввода нанопорошков в расплавы. Нанопорошок смешивается с порошком-носителем (например, алюминием, титаном, никелем, медью и др.), прессуется в брикеты, которые затем и вводятся в расплав алюминия [16, 17, 135]. Брикетты чаще всего имеют плотность больше плотности расплава алюминия, они сразу уходят под поверхность расплава, поэтому активное постоянное механическое перемешивание расплава не требуется. Применение нанопорошковых псевдолигатур позволяет ввести в матрицу АМКМ наночастицы армирующих фаз, которые невозможно ввести механическим замешиванием.

Естественно, что в качестве первого порошка-носителя следует рассмотреть порошок алюминия и его сплавов. В работах [16, 137] было предложено вводить нанопорошки в расплав алюминия в виде прутков или проволоки диаметром 5-9,5 мм,

прессованных из смеси частиц алюминия (сечки, порошка, крупки и др.) и частиц нанопорошков. В процессе введения в расплав полученных прутков или проволок их алюминиевая матрица расплавлялась, и частицы нанопорошков оказывались в объёме жидкого металла, минуя контакт с атмосферой. Сечка представляла собой фрагменты длиной 1-4 мм, полученные нарезанием алюминиевой проволоки диаметром 2 мм, частицы алюминиевого порошка, полученного распылением расплава, имели размеры в интервале 0,5-0,7 мкм, у алюминиевой крупки АКП размер распыленных частиц находился в диапазоне 0,18...0,24 мкм. Применялось около 30 видов нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза: оксидов, нитридов, карбидов и их смесей. Средний размер частиц нанопорошков, например, TiN составлял 40 нм. Прессование проводилось с существенным уменьшением площади сечения прессуемого материала: с диаметра 165 мм в контейнере до диаметра 5,0-9,5 мм в фильере, где возникали большие давления 300-800 МПа. Содержание нанопорошков в прессованных прутках зависит от крупности используемых частиц алюминия и их суммарной поверхности. В случае сечки содержание любого из нанопорошков в прутках не превышало 1,9%, поэтому при их растворении в расплаве удавалось вводить в алюминиевые сплавы не более 0,05% нанопорошка, а в отдельных случаях даже всего до тысячных долей процента. В случае значительно более мелкой крупки суммарная поверхность алюминиевых частиц была в 21 раз больше, чем в случае сечки, и содержание нанопорошков в прутках достигало 4-5%, то есть увеличивалось в 2,0-2,5 раза. Если же до прессования смесь алюминиевых порошков и нанопорошков подвергали механической активации в планетарной мельнице в течение 5 минут при 400 об/мин, то содержание нанопорошков в прессованных прутках можно было увеличить еще на 30-50%.

Исследования микроструктуры и механических свойств литых композитов, полученных с использованием указанных псевдолигатур, позволили установить оптимальное содержание нанопорошков в композитах, обеспечивающее

максимальное измельчение микроструктуры и наибольший уровень свойств. Для разных АМКМ с матрицами из литых и деформируемых алюминиевых сплавов оптимальное содержание нанопорошков разного вида оказалось почти одинаковым и очень малым: 0,004-0,05% [16]. Исследование модифицирующего воздействия на алюминиевые сплавы прутков с нанопорошками показало, что, по сравнению с обычным модифицированием лигатурой Al-Ti, зерно алюминиевых сплавов получается мельче в 1,3-2,6 раза при модифицировании прутками из сечки с нанопорошками, и в 3-9 раз мельче при модифицировании прутками из крупки с нанопорошками [138]. Если перед прессованием образец со смесью алюминиевого порошка с нанопорошком нагревали до 633 – 693 К, то макрозерно алюминиевого сплава измельчалось в большей степени в результате введения в него прутка, отпрессованного в нагретом контейнере, чем от введения прутка, отпрессованного без нагрева. В результате введения нанопорошков в литейные алюминиевые сплавы отмечалось измельчение макро- и микроструктуры отливок, получаемых разными способами (литьем в песчаные и металлические формы, жидкой штамповкой и др.), что приводило к повышению предела прочности на 2,5...19,3% и относительного удлинения при разрушении в 1,5 – 7,3 раза.

Для изготовления нанопорошковых псевдолигатур применялся также метод ударно-волнового прессования [139]. Нанопорошок оксида алюминия, приготовленный методом электрического взрыва алюминиевого проводника, смешивался с порошком чистого алюминия (средний размер частиц 20 мкм) в соотношении 1:9, помещался в алюминиевую трубку (диаметр 20 мм, длина 400 мм) и компактировался ударной волной до плотности 2600-2700 кг/м³, близкой к теоретической плотности алюминия. Полученный брикет псевдолигатуры вводился в расплав алюминиевого сплава Al-4 мас. % Cu (750 г, 730°C), подвергался ультразвуковой обработке в течение 2 минут, далее выливался в металлическую форму для получения образца АМКМ диаметром 30 мм и длиной 110 мм. Номинальное

содержание наночастиц Al_2O_3 в АМКМ составляло 0,1 мас. %, они располагались в матрице не равномерно, а в виде агломератов. Наблюдалась пористость образца до 2 об. % с размером пор до 10 мкм. Однако и при таком малом содержании наночастиц и несовершенной микроструктуре АМКМ имел значительно улучшенные механические свойства по сравнению с чистым алюминием (твердость возросла с 57 до 71 НВ, прочность на растяжение – с 77 до 142 МПа).

Алюминий применялся в качестве порошка-носителя для ввода в расплав алюминия наночастиц SiC и ZrO_2 , микрометровых частиц SiC и для получения их равномерного распределения в нем, с последующим созданием градиентных АМКМ в поле высокоскоростной центрифуги [6]. Для приготовления прессованных образцов применяли порошки алюминия марки АСД-1 с диаметром частиц 20 мкм; нанопорошки SiC с размером частиц 10 нм; нанопорошки ZrO_2 с диаметром частиц 10...20 нм; дисперсные порошки SiC с частицами 40 мкм. Смеси порошков алюминия и тугоплавких соединений готовили в лабораторной ступке в соотношении 8:1 и прессовали в брикеты диаметром 20 мм и высотой 10 мм. В расплав алюминия их вводили при температуре 850°C и выдерживали в течение 10 минут. Количество введенных в алюминиевую матрицу наночастиц SiC и ZrO_2 составляло при этом 1, 3, 5 об. %. После удаления оксидной пленки расплав заливали в центрифугу, вращающуюся со скоростью 1500 об/мин, и после кристаллизации в поле центрифуги получали кольцевые образцы АМКМ для материаловедческих исследований. Применение наночастиц тугоплавких соединений позволяет получить заметный эффект упрочнения пластичной матрицы без потери пластичности при содержании армирующей добавки 1...2,5 об. %. Такое содержание нанопорошков в АМКМ намного больше, чем оптимальное содержание нанопорошков в АМКМ 0,004-0,05% при использовании прутковой псевдолигатуры [16, 138].

Сравнительное исследование введения псевдолигатур на основе двух различных порошков-носителей: алюминия и титана, в матричный расплав алюминия

показало их существенное отличие [140]. Основными компонентами при изготовлении псевдолигатур были порошки алюминиевого сплава АМгЗ с размером частиц 25 мкм, титана 100 мкм, карбида кремния 14 мкм, графита 15 мкм. Порошок АМгЗ травили в NaOH, промывали водой и высушивали при 200°C. Порошок SiC высушивали при 200°C и четыре часа прокаливали при 600°C. В атриторе в течение 2 минут готовили порошковые смеси пяти видов: АМгЗ-30%SiC; АМгЗ-30%SiC-5%Ti; АМгЗ-30%SiC-5%Ti-1%C; Ti-30%SiC и Ti-20%C. Затем односторонним прессованием смесей в капсулах из алюминиевой фольги получали цилиндрические брикеты диаметром 15 мм и высотой 5 мм с относительной плотностью 0,49-0,95. Брикеты вводили в расплав алюминия А99 при температуре 780 - 800°C для составов 1, 2, 4 без графита (такая температура достаточна для получения интерметаллида Al_3Ti) и при температуре 900 - 950°C для составов 3, 5 с графитом (при этой температуре возможно образование карбида титана TiC). Брикеты погружались на 10 мм под поверхность расплава и выдерживались 30 минут. Затем тигли с расплавом вынимались из индукционной печи, охлаждались на воздухе, и из отливок вырезались образцы для металлографических исследований. Оказалось, что брикеты только на основе алюминиевого порошка АМгЗ (состав 1) не растворились в расплаве, сохранили свою исходную форму; при добавлении в брикет 5% титана (составы 2 и 3) брикеты растворились частично; и только брикеты на основе титанового порошка (составы 4 и 5) растворились полностью. Поэтому для получения АМКМ следует использовать псевдолигатуры, в составе которых отсутствуют алюминиевые порошки, а содержание титановых порошков составляет не менее 70%. Этот вывод соответствует известному факту, что если в составе брикета псевдолигатуры есть компонент, способный к образованию интерметаллических соединений с расплавленным алюминием, то после введения брикета в расплав происходит образование интерметаллидов, которые разрывают брикет на части [137]. В рассматриваемом случае титан и является таким компонентом в псевдолигатуре,

который приводит к образованию интерметаллических соединений в виде алюминидов титана.

Этот вывод о положительной роли титана соответствует также результатам работ владимирской школы литейщиков алюминиевых сплавов, где еще в 1992 году при получении АМКМ системы Al-Ti-C было выявлено, что мелкодисперсный углерод не удается ввести в алюминиевую матрицу методом механического замешивания, поэтому было предложено использовать титановый порошок в качестве транспортирующего агента для углерода [141]. Для этого сажу смешивали с порошком титана и прессовали. Брикет ввели в расплав алюминия и периодически перемешивали, выдерживая определенное время. После охлаждения АМКМ представлял собой алюминиевую матрицу, армированную эндогенными включениями алюминидов титана и карбида титана. В дальнейших работах порошок титана стал широко использоваться в качестве порошка-носителя в псевдолигатурах как для получения в расплаве алюминия *in-situ* разнообразных упрочняющих эндогенных интерметаллических и керамических фаз, так и для ввода *ex-situ* экзогенных упрочняющих керамических фаз (карбидов и боридов), выполняя в последнем случае транспортную функцию для ввода в расплав частиц экзогенных фаз [7, 94, 137-140]. Вследствие экзотермических реакций между расплавленным алюминием и введенным титаном, и образованием эндогенных фаз происходит разрушение брикета псевдолигатуры, а из-за повышенной температуры образовавшихся эндогенных фаз возникают конвективные потоки теплового движения расплава, вовлекающие в свое движение и экзогенные частицы, в результате чего частицы эндогенных и экзогенных фаз более равномерно распределяются в объеме расплава. Кроме того, экзотермические реакции повышают температуру расплава, улучшая смачивание частиц экзогенных армирующих фаз. По окончании протекания реакций достаточно незначительного механического перемешивания для равномерного распределения армирующих частиц.

Порошок никеля в качестве порошка-носителя в псевдолигатурах может играть роль, аналогичную порошку титана, так как тоже может вступать в экзотермическую реакцию с расплавленным алюминием, образуя алюминиды никеля, и действуя как транспортный агент. Но эти функции выражены слабее, хотя тепловой эффект образования алюминидов никеля сравним с образованием алюминидов титана, но никель не образует керамические эндогенные фазы (карбиды и бориды) с большим тепловым эффектом в расплаве алюминия, как титан.

На основе обобщения перечисленных результатов владимирской школы литейщиков по использованию прессованных порошковых псевдолигатур был сформулирован новый концептуальный подход к созданию литых АМКМ – комплексное полиармирование, основанное на комбинации эндогенного (*in-situ*) и экзогенного (*ex-situ*) армирования матричного сплава частицами различной природы и размеров [7, 94, 137-140, 142]. В этом случае АМКМ содержат эндогенные фазы: интерметаллические (Al_3Ti , $AlTi$, $AlTi_3$, Al_3Ni , $AlNi$) и керамические (TiC , TiB_2 и др.), синтезируемые *in-situ* в результате реакций между порошками-носителями и расплавленным алюминием, а также другими компонентами псевдолигатуры, и армирующие фазы (SiC , Al_2O_3 и др.), вводимые в расплав *ex-situ* в виде микро- и наноразмерных частиц, условия для усвоения которых создаются при протекании экзотермических реакций синтеза эндогенных фаз. Такой подход расширил возможности формирования свойств АМКМ, обеспечивая более высокую эффективность их применения.

Рассмотрим применение подхода комплексного полиармирования для получения литых АМКМ, армированных наночастицами [135, 136]. Для изготовления псевдолигатур использовались два порошка-носителя: титана марки ПТХ или никеля марки Н-1 с размером частиц до 315 мкм, керамический микропорошок карбида кремния SiC с размером частиц 14 мкм, керамические нанопорошки SiC с размером частиц 40 нм и оксида алюминия Al_2O_3 с размером 15 нм. Нанопорошки SiC и Al_2O_3

прокаливали при 450 - 500°C и микропорошок SiC при 550 - 600°C в течение 1,5-2,0 часов для удаления адсорбированных примесей, а порошки Ti и Ni просушивали 50-60 минут при 120°C. Подготовленные смеси порошков разного состава в течение 1,0-1,5 часов подвергали механической активации в атриторе, после чего прессовали в брикеты с различной остаточной пористостью. Подогретые до 150 - 200°C брикеты вводили в матричные расплавы алюминия А99 и сплава АК12 при температурах 750 - 900°C. Опытные образцы АМКМ для исследования структуры и свойств получали при заливке в металлическую форму.

При отработке технологии прессования брикетов установлено, что необходимо обеспечить их оптимальную плотность и пористость для осуществления экзотермических реакций взаимодействия брикетов с расплавом, без которого брикеты не растворяются, не разделяются и не усваиваются расплавом. При недостаточной плотности брикеты преждевременно разрушались и окислялись. При высокой плотности, особенно при содержании наночастиц, соответствующем более 0,2% в АМКМ, взаимодействие не происходило даже при больших временах выдержки брикетов в расплаве. Экзотермические реакции осуществлялись только при пористости брикетов 30-35%, когда плотность составляла 6300-5800 кг/м³ для брикетов из никеля и 3100-2900 кг/м³ для брикетов из титана с наночастицами, содержание которых соответствовало 0,1% наночастиц в АМКМ. Попытки ввести в расплав брикеты с никелем и наночастицами, например, для получения АМКМ состава А99+3%Ti+3%Ni+0,1%нано, оказались неудачными – такие брикеты не приводили к экзотермическому взаимодействию и не растворялись. Причина этого заключается в большей пластичности никеля по сравнению с титаном, вследствие чего при механической активации частицы никеля покрываются сплошным слоем керамических наночастиц, препятствующим контакту никеля с расплавленным алюминием и началу экзотермической реакции образования алюминидов никеля. Поэтому синтез АМКМ состава А99+3%Ti+3%Ni+0,1%нано проводили в два этапа:

сначала вводили брикет никеля для получения 3%Ni в АМКМ, а затем брикет титана с нанопорошком на получение 3%Ti+0,1%нано в АМКМ. В результате исследований найдены оптимальные температурно-временные режимы получения отливок АМКМ с 0,1% наночастиц: температура брикетов 100 - 120°C, температура расплава 790 - 810°C, время выдержки брикетов в расплаве не менее 15 минут. При меньших температурах расплава не обеспечивалось полное протекание экзотермических реакций образования интерметаллических фаз, а при больших температурах увеличивалась окисляемость расплава и нежелательное химическое взаимодействие расплава с керамическими фазами, приводящее к частичной деградации последних. Определенное время выдержки брикета в расплаве необходимо для удаления оксидов с поверхности компонентов брикета, начала их растворения и химического взаимодействия с расплавом, по возможности полного завершения этих процессов. Перемешивание расплава, хотя бы периодическое, также способствует этим процессам. В итоге, проведенное армирование АМКМ наночастицами даже в небольшом количестве 0,1% способствовало повышению их твердости: при 300°C твердость АМКМ на основе сплава АК12 повышалась в среднем на 30 МПа по сравнению с матричным сплавом.

Необходимо отметить положительную роль от введения флюсов в состав псевдолигатур [138]. Флюсы, особенно с низкой температурой плавления (порядка 560°C), способствуют быстрому разрушению брикета псевдолигатуры в расплаве и растворению порошковых компонентов, в том числе за счет удаления оксида алюминия с поверхности порошков.

Таким образом, нанопорошковые псевдолигатуры позволяют достаточно просто вводить нанопорошки в расплав алюминия и его сплавов и создавать наноразмерную армирующую фазу в алюмоматричных композитах. Выбор металлического порошка-носителя (например, алюминий, титан, никель и медь) для псевдолигатуры определяется, в первую очередь, заданным конечным составом

АМКМ. Содержание упрочняющего керамического порошка в псевдолигатуре обычно не превышает нескольких процентов и ограничено возможностью растворения брикета псевдолигатуры в расплаве алюминия. Имеющиеся данные по усвоенному расплавом содержанию наноразмерной армирующей фазы достаточно противоречивы, но в большинстве случаев это содержание в полученных таким образом наноструктурных литых АМКМ невелико и не превышает 0,1%.

По другому направлению идут разработки нанопорошковых псевдолигатур за рубежом, где они также применяются с использованием пластичных металлических порошков-носителей алюминия, меди, магния в виде прессованных брикетов и в порошкообразном виде [70]. В последнем случае керамический нанопорошок Al_2O_3 или SiC в смеси с порошком-носителем с содержанием нанопорошка в смеси от 25 до 63,5% иногда с добавлением 1% стеариновой кислоты подвергается длительной механической активации в планетарно-центробежной или шаровой мельнице в течение 5 - 24 часов в атмосфере инертного газа. Полученный композиционный порошок в холодном состоянии прессуется, затем размалывается и отсеивается на сите 60 меш. Изготовленная таким образом нанопорошковая лигатура в порошковом виде небольшими порциями порядка 1 г заворачивается в алюминиевую фольгу и вводится в расплав алюминия в тигле с мешалкой. После механической активации композиционный порошок из смеси нанопорошка с порошком-носителем может не прессоваться, а сразу вводиться в расплав, в том числе струей инертного газа. Для повышения степени усвоения нанопорошка расплавом и равномерности распределения применяется обработка расплава ультразвуком или используется ввод в твердожидком состоянии. Так удастся получить АМКМ с содержанием армирующих керамических наночастиц от 0,5 до 5%, но в случае 5% наблюдается неравномерное распределение наночастиц по объему композита. Кроме того, отмечается, что степень усвоения керамических наночастиц расплавом при использовании композиционного порошка нанопорошковой псевдолигатуры

значительно выше, чем при вводе чистого нанопорошка, а однородность распределения наночастиц в случае медного порошка-носителя больше, чем в случае алюминиевого порошка-носителя [70, 143]. Данные результаты объясняются тем, что в случае длительной механической активации металлического порошка-носителя со значительным количеством керамического нанопорошка происходит намазывание на керамические наночастицы пластичного порошка-носителя, который хорошо смачивается раплавом алюминия и растворяется в нем. Таким образом, усложнение технологий изготовления нанопорошковых псевдолигатур и их ввода в алюминиевый расплав позволяет заметно увеличить количество усвоенных расплавом керамических наночастиц и довести содержание армирующей наноразмерной керамической фазы до 5 %.

1.4. Нанопорошки для армирования дисперсно-упрочненных КМ на алюминиевой основе

Различные виды наноразмерных керамических частиц используются для армирования дисперсно-упрочненных КМ на алюминиевой основе, среди которых наиболее распространенными являются оксиды (Al_2O_3), карбиды (SiC , TiC), нитриды (AlN , Si_3N_4) и бориды (TiB_2) [18, 144]. Порошковые наночастицы могут иметь различную форму: равноосную, в виде нановолокон и нанопластин [145].

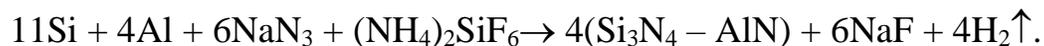
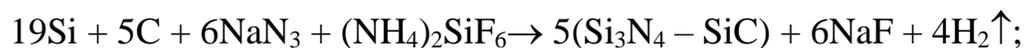
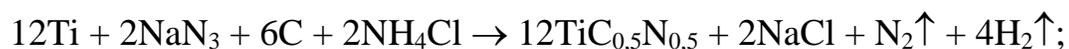
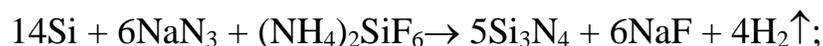
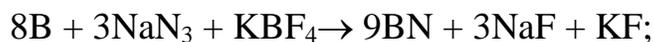
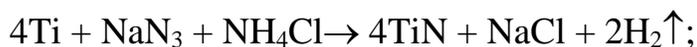
Известно много методов получения керамических нанопорошков: газофазных, жидкофазных и твердофазных [146-148]. Наибольшее развитие и промышленное применение получил метод плазмохимического синтеза (ПХС). На рынке за рубежом и в России представлены в основном именно керамические нанопорошки ПХС [149, 150]. За рубежом цена керамических неоксидных нанопорошков (нитридов, карбидов и боридов) составляет от 1000 до 3000 евро за 1 кг, в России цены аналогичные и доходят до 250 тысяч рублей за 1 кг [149, 150]. Поэтому актуальной является задача исследования возможности применения для изготовления АМКМ, дисперсно-

упрочненных наночастицами, керамических нанопорошков, более дешевых, чем предлагаемые на рынке керамические нанопорошки ПХС.

Дороговизна керамических нанопорошков, получаемых методом ПХС и многими другими методами, в большой степени связана со значительной энергоемкостью процесса получения и сложностью управления им, дороговизной используемого оборудования и исходных реагентов. Поэтому очевидный интерес представляют нанопорошки, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который отличается энергосбережением, простотой и малогабаритностью применяемого оборудования, возможностью получения нанопорошков разнообразных керамических соединений (нитридов, карбидов, боридов, оксидов и других) [124, 131, 133]. Большие возможности для получения нанопорошков предоставляет азидная технология СВС [124, 151-153].

Азидная технология СВС, обозначаемая как СВС-Аз, разрабатывается с 1970 года в Самарском государственном техническом университете и позволяет в режиме горения получать большое число микро- и нанопорошков нитридов, карбонитридов, карбидов и композиций на их основе при использовании порошка азид натрия NaN_3 в качестве азотирующего реагента, который разлагается в волне горения с выделением активного азота. В качестве азотируемого реагента использовались чистые элементные порошки кремния, титана, алюминия и бора. К ним добавлялась как вспомогательная добавка определенная галоидная соль, связывающая пожароопасный атомарный натрий, выделяющийся при разложении NaN_3 . Поэтому технология СВС-Аз основана на сжигании исходной смеси порошков «элемент+азид натрия+галоидная соль». При разложении галоидной соли в процессе горения образовывалось большое количество паро- и газообразных продуктов реакций, которые разрыхляли реакционную массу, не позволяя ей спекаться, вследствие чего конечный продукт синтезировался в виде порошка, не требующего дополнительного измельчения после синтеза. Низкие температуры горения, образование побочных конденсированных и

газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых нитридов, являлись отличительными особенностями азидного СВС и приводили к синтезу высокодисперсных порошков нитридов, карбонитридов, карбидов и композиций на их основе. Ниже представлены типичные реакции СВС-Аз:



Согласно этим примерам, азидная технология СВС позволила получать керамические порошки, которые могут применяться для армирования АМКМ. Побочными конденсированными продуктами являются галоидные соли - хлориды и фториды натрия и калия NaCl, NaF, KF, которые легко отделяются от целевого продукта водной промывкой. Но на первом этапе развития технологии СВС-Аз получить наноразмерные керамические порошки не удалось.

Второй этап развития технологии СВС-Аз наступил, когда в исходной смеси реагентов чистые порошки азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) заменили на их прекурсоры – галоидные соли данных элементов. Эти галоидные соли разлагаются в волне горения и азотируемый элемент вступает в реакцию в виде отдельных атомов, а не частиц микронных размеров конденсированного вещества, причем при заметно меньших температурах, чем в случае горения порошков азотируемых элементов [154, 155]. В результате синтезируемые по азидному СВС керамические порошки удалось значительно уменьшить по размеру и получить их в наноструктурном и наноразмерном виде. Так галоидная соль из вспомогательного реагента превратилась

в основной реагент – прекурсор азотируемого элемента в исходной смеси порошков для проведения СВС-Аз «галюидная соль азотируемого элемента + азид натрия»:



В результате приведенных реакций СВС-Аз были получены наноструктурные порошки TiN с частицами нановолокнистого строения с диаметром волокон 50-100 нм и нанокристаллической структурой со средним размером кристаллитов 100-200 нм, нанопорошки Si₃N₄ и AlN в виде волокон диаметром 50-100 нм, порошки BN в виде смеси нано- и микроразмерных частиц [154,155]. Однако в продуктах горения галюидных солей наряду с продуктами, указанными в приведенных реакциях СВС-Аз, содержались нежелательные побочные продукты-соли, которые не удалялись водной промывкой. Например, при сжигании смеси AlF₃ + 3NaN₃ образовывалась побочная соль Na₃AlF₆ (криолита), поэтому после водной промывки продукта горения смеси AlF₃ + 3NaN₃ конечный продукт СВС-Аз состоял из двух фаз: AlN – 65% и Na₃AlF₆ – 35% [155].

Для уменьшения содержания нежелательных побочных солей и получения более чистого целевого продукта СВС-Аз, в дальнейшем к галюидной соли азотируемого элемента добавлялось некоторое количество порошка чистого азотируемого элемента и алюминия в качестве энергетической добавки, то есть для сжигания использовалась смесь порошков «азотируемый элемент + алюминий + галюидная соль азотируемого элемента + азид натрия» [156]. Это несколько увеличивало температуру горения, размер синтезируемых целевых порошков и их чистоту. Так, для получения композиции наноразмерных частиц карбида и нитрида кремния сжигалась смесь порошков 14Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+15C+Al [156]. Рентгенофазовый анализ продуктов горения этой смеси после водной промывки

показал следующий состав: β -SiC - 48,6%, α -Si₃N₄ - 27,0%, β -Si₃N₄ - 5,8% и Na₃AlF₆ - 18,6%. Карбид кремния представлял собой наночастицы сферической формы размером 70-130 нм, нитрид кремния – нановолокна диаметром около 100 нм. Целевой продукт СВС-Аз содержал побочную соль криолита Na₃AlF₆.

Таким образом, при получении керамических нанопорошков по азидной технологии СВС одновременно с нанопорошками образуются побочные соли, как водорастворимые хлориды и фториды натрия и калия NaCl, NaF, KF, которые легко отделяются от целевого продукта водной промывкой, так и не растворимые в воде, например, криолит Na₃AlF₆. Но указанные соли являются типичными флюсами для рафинирования и модифицирования расплавов алюминиевых сплавов [144], и применяются для улучшения смачивания керамических частиц при жидкофазном изготовлении АМКМ. На основании этого можно предположить, что при использовании наноразмерного продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования этот продукт не следует отмывать от побочных солей, которые могут играть положительную роль флюсов и способствовать вводу керамических микро- и нанопорошков в расплав алюминия и их равномерному распределению при получении алюмоматричных композитов. Из-за простоты технологии и оборудования нанопорошки марки СВС-Аз могут быть на порядок дешевле аналогичных нанопорошков плазмохимического синтеза. Самым дорогим компонентом в азидном СВС является азид натрия со стоимостью 7-10 тысяч рублей, поэтому при минимальных затратах электроэнергии и простом малогабаритном оборудовании такого же порядка должна быть и цена синтезируемых керамических нанопорошков, в то время, как показано выше, цена керамических нанопорошков плазмохимического синтеза нитридов составляет в среднем 150 тыс. руб.

Таким образом, применение нанопорошков азидной технологии СВС может внести существенный вклад в решение проблемы дороговизны керамических

нанопорошков и создания основы для организации экономически обоснованного промышленного производства АМКМ, дисперсно-упрочненных наночастицами.

1.5 Выводы

Выше изложенное показывает, какими большими перспективами увеличения прочности при достаточной пластичности обладают новые алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ), дискретно армированные керамическими наночастицами оксидов, нитридов, карбидов и других тугоплавких соединений с размером частиц 1-100 нм. Однако до сих пор отсутствует экономически обоснованное промышленное производство этих новых перспективных нанокompозитов. Такое положение объясняется дороговизной керамических нанопорошков, которые можно применять в производстве алюмоматричных нанокompозитов, и отсутствием простых недорогих технологий их производства, которые бы обеспечивали равномерное распределение наночастиц в матрице и сильную адгезионную связь с матрицей. Предпринимаются большие усилия для решения этих проблем. Дороговизна керамических нанопорошков, получаемых известными методами, в большой степени связана со значительной энергоемкостью процессов получения и сложностью управления ими, дороговизной используемого оборудования и исходных реагентов. В этом отношении особый интерес представляют нанопорошки, получаемые методом СВС-Аз, который отличается энергосбережением, простотой и малогабаритностью применяемого оборудования, возможностью получения нанопорошков нитридов, карбидов, карбонитридов, которые могут быть дешевле аналогичных нанопорошков плазмохимического синтеза, представленных на рынке России и за рубежом. Однако отсутствует систематическое исследование возможности использования керамических нанопорошков марки СВС-Аз для дискретного армирования АМКМ.

Разрабатываются различные твердофазные и жидкофазные методы получения АМКМ, упрочненных наночастицами. Твердофазные методы по сравнению с жидкофазными позволяют использовать сравнительно большие объемы армирующей фазы, которая к тому же может быть плохо смачиваема расплавом алюминия, избежать образования нежелательных хрупких фаз при реагировании наполнителя с расплавом, добиться равномерного распределения армирующих частиц в матрице. Однако этим методам присуща заметная остаточная пористость КМ, невысокая адгезия матрицы с наночастицами. Применение твердофазных методов ограничено дороговизной, связанной с многостадийностью и энергозатратностью процесса получения заготовок из дисперсно-упрочненных АМКМ, и простыми формами заготовок, которые необходимо дополнительно обрабатывать, чтобы получить деталь нужной формы и размеров. Жидкофазные методы экономически более эффективны для промышленного производства из-за возможности использования имеющегося недорогого оборудования литейного производства и получения литых заготовок и деталей сложной формы. Однако такой простой и экономичный *ex-situ* метод, как механическое замешивание армирующих нанопорошков в насыпном виде в расплав алюминия или его сплавов, не приводит к успеху, так как нанопорошки не тонут в расплаве, не усваиваются расплавом. В связи с этим для обеспечения ввода нанопорошков приходится применять специальные *ex-situ* методы ввода нанопорошков: замешивание в твердожидком состоянии в двухвинтовой машине, разбрызгивание или спиннингование расплава, физические воздействия на расплав, в первую очередь, ультразвуком и другие. Технологии на основе этих методов сложны, требуют специального оборудования, малопроизводительны, энергозатратны. Наиболее просты и доступны технологии, основанные на использовании разнообразных нанопорошковых псевдоолигатур - смесей керамических нанопорошков с металлическими порошками-носителями, чаще всего в виде прессованных брикетов, которые вводятся в расплав матричного металла. Поэтому

актуальной задачей в области материаловедения является проведение исследований по использованию нанопорошков азидной технологии СВС для дискретного армирования алюмоматричных композиционных материалов на основе применения наиболее простых методов изготовления таких nanoармированных АМКМ, что и определило цель и задачи настоящей диссертационной работы.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор исходных материалов для изготовления алюмоматричных КМ

2.1.1 Выбор алюминиевой матрицы КМ

В качестве матричных материалов при жидкофазном способе изготовления АМКМ в работе использовались алюминий технической чистоты А7 [157] для исследования армирования чистого алюминия и алюминиевый сплав (силумин – эвтектический) АК12 [158] для исследования армирования типового литейного сплава. Химический состав матричных материалов представлен в таблице 2.1 [157, 158].

Таблица 2.1 – Химический состав применяемых матричных сплавов, %

Марка алюминия	Al	Примеси, не более									
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Mn	Zr	Mg	Ga	Прочие примеси
А7	не менее 99,7	0,16	0,15	0,01	0,04	0,01	0,03	-	0,02	0,03	0,02
АК12	84,3-90	0,7	10-13	0,6	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1	-	-

Для получения композиционного материала на алюминиевой основе твердофазным способом в качестве материала – основы использовался алюминиевый порошок марки ПА-4 ($Al \geq 98,0\%$) [159], обладающий средним размером частиц 70...80 мкм.

2.1.2 Выбор нанопорошков азидной технологии СВС

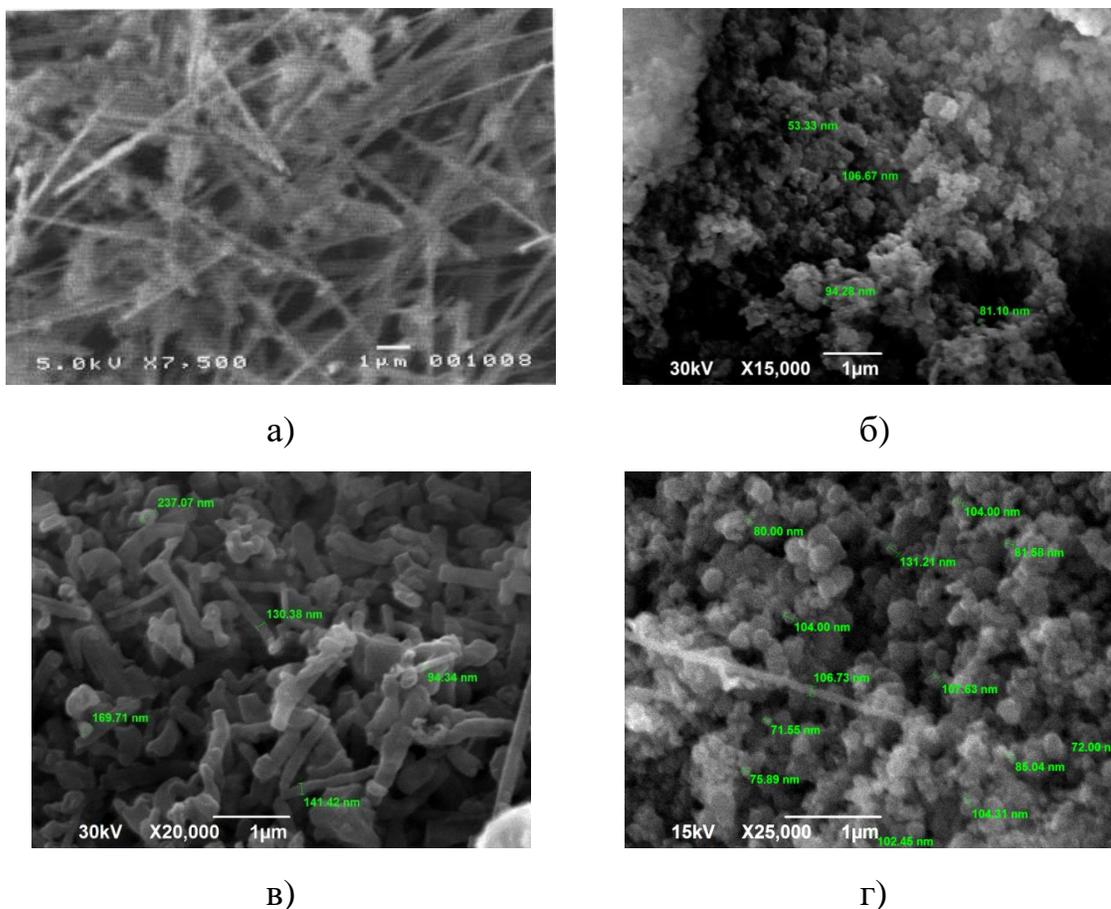
Для получения АМКМ были выбраны порошки, содержащие наночастицы, полученные по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» СамГТУ:

- порошок нитрида кремния (Si_3N_4) чистотой 94-97% с содержанием в своем составе от 40 % до 95 % α -нитридной фазы в виде нановолокон диаметром 50-100 нм, представленный на рисунке 2.1, а [152, 153];

- композиция порошков нитрида алюминия (AlN) - 65% и побочной соли криолита (Na_3AlF_6) - 35% с размером равноосных наночастиц AlN от 50 до 100 нм, представленная на рисунке 2.1, б [155, 160];

- композиция порошков нитрида алюминия (AlN) - 95% и криолита (Na_3AlF_6) - 5% с нановолокнами AlN диаметром 100-300 нм и длиной до 3 мкм, представленная на рисунке 2.1, в [161];

- композиция порошков карбида и нитрида кремния с криолитом (Na_3AlF_6) состава: β - SiC - 48,6%, α - Si_3N_4 - 27,0%, β - Si_3N_4 - 5,8% и Na_3AlF_6 - 18,6%; представленная на рисунке 2.1, г [156, 163]. У карбида кремния наночастицы сферической формы и размером 70-130 нм, у нитрида кремния – нановолокна диаметром около 100 нм.



а) - Si_3N_4 ; б) - $(\text{AlN}+35\% \text{Na}_3\text{AlF}_6)$; в) - $(\text{AlN}+5\% \text{Na}_3\text{AlF}_6)$;
 г) - $\beta\text{-SiC}$ -48,6%, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -27,0%, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -5,8% и Na_3AlF_6 -18,6%

Рисунок 2.1 - Морфология и размер частиц

2.1.3 Выбор порошков-носителей для нанопорошковых псевдолигатур

Упрочняющие частицы керамических нанопорошков азидной технологии СВС вводили в матрицу в виде порошковой псевдолигатуры, для изготовления которой использовались металлические порошки – носители: алюминиевый порошок марки АКП ($\text{Al} \geq 98,0\%$) [162] со средним размером частиц 75...250 мкм, медный порошок марки ПМС-1 ($\text{Cu} \geq 99,5\%$) [164] со средним размером частиц 20...100 мкм и никелевый порошок марки ПНЭ-1 ($\text{Ni} \geq 99,5\%$) [165] со средним размером частиц 30...75 мкм. Эти порошки-носители хорошо растворяются в расплаве алюминия и обладают достаточной пластичностью для изготовления прессованных порошковых

брикетов псевдолигатур. Выбор алюминиевого порошка в качестве порошка – носителя псевдолигатур связан с тем, что такие псевдолигатуры предназначены для последующего ввода в расплавы алюминиевых сплавов без легирования их какими-то элементами. Медный и никелевый порошки использовались, поскольку медь является основным легирующим элементом алюминиевых сплавов, в частности, сплава АМ5 с высокой прочностью при обычных и повышенных температурах, а никель рассматривается как основной легирующий элемент в перспективных алюминиевых сплавах с повышенной жаропрочностью группы никалинов [2, 166, 167].

2.1.4 Методы определения свойств порошков

Физические и технологические свойства исследуемых порошков определялись на оборудовании в лабораториях кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета. Для каждого образца было выполнено от 5 до 7 измерений.

1. Размер частиц порошков, их форму и структуру определяли с помощью микроскопического метода, используя растровую электронную микроскопию. Изображение частиц в этом случае отличается большой глубиной резкости и объемностью. Даже при образовании агломерата можно распознать и измерить первичные частицы. Для исследования частиц порошков их насыпали на специальную подложку на сканирующем электронном микроскопе TESCANVegaSB, измеряли частицы и подсчитывали их количество на фотографиях.

2. Химический состав порошков определяли методом картирования всей поверхности образцов с помощью приставки энергодисперсионного детектора микрорентгеноспектрального анализа INCAx-act на микроскопе TESCANVegaSB. При обработке данных результаты об элементном составе образца приводятся к 100%. Данный метод ограничен пределом детектирования элементов ~0,5 масс. %.

3. Однородность смешивания порошков оценивали произвольно взятыми (в количестве пяти штук) пробами на химический и гранулометрический составы, а также исследованием морфологии порошковых частиц. Качество смеси оценивали по стандартному отклонению (s), характеризующему колебание состава исследуемых проб от некоторой заданной величины (q). Чтобы исключить зависимость этого отклонения от самой заданной величины, брали их отношение - вариационный коэффициент, который определяется по формуле:

$$V = \frac{s}{q} = q^{-1} [n^{-1} \sum_{i=1}^n (q_i - q)^2]^{0,5}, \quad (2.1)$$

где q – заданная концентрация исследуемого компонента, q_i – его концентрация в i -той пробе, n – число проб. Чем меньше вариационный коэффициент, тем выше качество смеси.

4. Удельную поверхность порошков определяли по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) с помощью анализатора удельной поверхности дисперсных и пористых материалов серии СОРБТОМЕТР. Для измерений по методу БЭТ применялся азот. Метод основан на адсорбции газов частицами порошка с образованием на их поверхностях мономолекулярного газового слоя. Зная необходимый для этого объем газа и занимаемую одной молекулой адсорбированного газа площадь, вычисляется поверхность (S_0) исследуемой пробы:

$$S_0 = m_s \times N_L \times A_m \times G_p^{-1}, \quad (2.2)$$

где m_s – объем газа; N_L – число молекул в 1 м^3 газа при нормальных условиях; G_p – масса порошка.

5. Текучесть порошков оценивали временем истечения через отверстие нормированной конической воронки (угол воронки 60° , внутренний диаметр насадки – 2,5 мм) 50 граммов порошка.

6. Насыпную плотность порошков определяли с помощью волюмометра (емкостью 25 см^3), который заполняли порошком через воронку. Масса порошка, умноженная на 0,04, дает насыпную плотность в г/см^3 , т.е. массу единицы объема.

7. Плотность псевдолигатур определяли по формуле:

$$\theta = 100\% \times (\gamma_{\text{прессовки}}/\gamma_{\text{компакт.}}), \quad (2.3)$$

где $\gamma_{\text{прессовки}}$ – расчетная плотность прессовки, г/см^3 ; $\gamma_{\text{компакт.}}$ – плотность компактного материала, г/см^3 .

Расчетную плотность прессовок определяли методом гидростатического взвешивания по формуле:

$$\gamma_{\text{прессовки}} = \rho_{\text{в}} \times (G_{\text{воз}}/(G_{\text{воз}} - G_{\text{в}})), \quad (2.4)$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды при комнатной температуре, г/см^3 ; $G_{\text{воз}}$ – вес прессовки на воздухе, г; $G_{\text{в}}$ – вес прессовки в воде, г.

Компактную плотность смеси нескольких порошков определяли по формуле:

$$\gamma_{\text{компакт.}} = 100/((c_1/\gamma_1) + (c_2/\gamma_2) + \dots + (c_n/\gamma_n)), \quad (2.5)$$

где c_1, c_2, \dots, c_n – весовые концентрации элементов в порошковой смеси, %; $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ – компактная плотность элементов в порошковой смеси, г/см^3 .

Пористость приготовленных брикетов определяли по формуле:

$$P = 100 - \theta \quad (2.6)$$

где P – пористость материала, %; θ – относительная плотность, %.

2.2 Технология изготовления композиционных материалов

С целью равномерного распределения частиц в матрице композиционного материала были использованы жидкофазный метод с расплавлением матричного металла в тигле, введением в расплав нанопорошковой псевдолигатуры и заливкой в кокиль – разборную форму для литья, а также твердофазный метод, сочетающий в себе такие технологические операции, как смешивание и механоактивация порошка алюминия с керамическим нанопорошком, их прессование и спекание. Технологическая схема жидкофазного процесса получения литых АМКМ в общем виде представлена на рисунке 2.2.

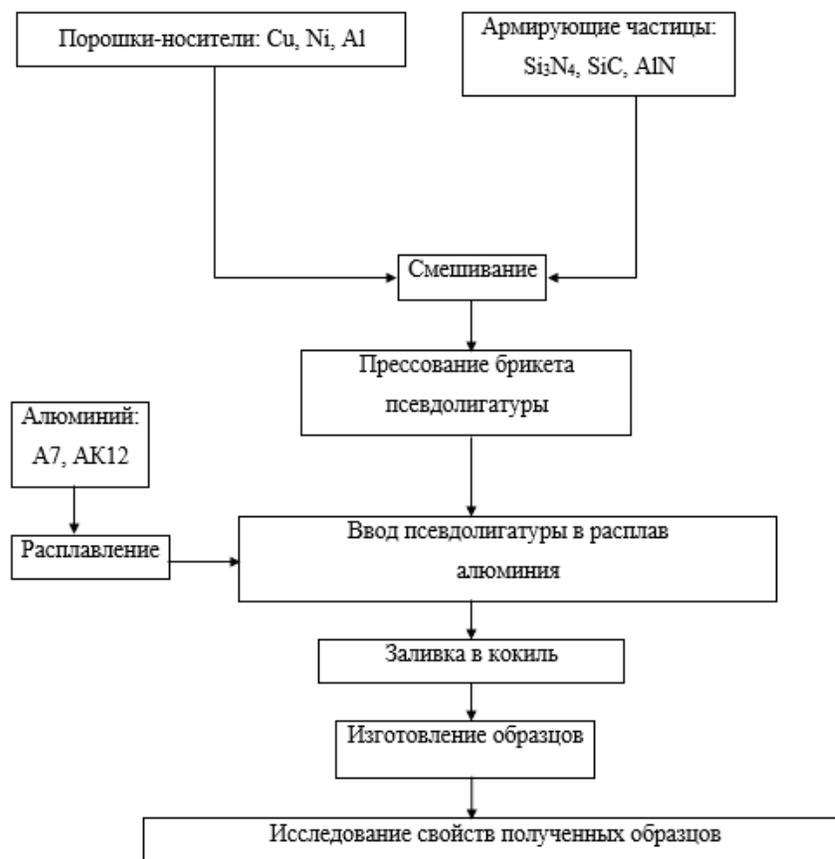


Рисунок 2.2 - Технологическая схема получения КМ с алюминиевой матрицей жидкофазным методом

При жидкофазном способе получения АМКМ важное значение имеет операция механического смешивания порошка-носителя и порошка армирующей фазы. Однако медь и никель имеют плотность на порядок выше, чем плотность исследуемых армирующих наноразмерных керамических фаз. Смешивание исходных порошковых компонентов проводилось в шаровой мельнице и планетарной мельнице. Далее полученные порошковые композиции подвергались одноосному прессованию на гидравлическом прессе ПСУ-50. Ввод армирующих наночастиц в составе полученных псевдолигатур в расплавы алюминиевых сплавов проводился в печи сопротивления GRAFICARBO с цифровым терморегулятором модели GF 1100 DD 2 kg в стальном

тигле объемом 0,1...0,2 кг. Технически характеристики печи сопротивления представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Технические характеристики печи GRAFICARBO модели GF 1100 DD
2 kg

Технические характеристики	Значение характеристики
Напряжение питания, В	220
Потребляемая мощность, Вт	1300
Максимальная загрузка тигля, г	550
Максимальная температура нагрева, °С	1120
Точность поддержки температуры, °С	±5
Габариты, мм	215×228×390
Вес, кг	6

Температура алюминиевого расплава варьировалась от 850 до 1000°С. Как следует из литературного обзора, такие повышенные значения температуры расплавов алюминиевых сплавов общеприняты для ввода армирующих керамических частиц как в виде порошка, так и в виде прессованных псевдолигатур, так как при меньших температурах расплава не обеспечивается смачивание керамических частиц расплавом, а также достаточно быстрое растворение металлического порошка-носителя (меди и никеля с температурами плавления 1083°С и 1453°С) в расплаве, что затрудняет и делает даже невозможным растворение псевдолигатур в расплаве и усвоение керамических частиц расплавом.

Однородное распределение армирующей фазы в расплаве обеспечивалось периодическим перемешиванием. Перемешивание расплавов проводилось вручную при открытой печи с помощью стального прутка диаметром 10 мм. Средняя скорость

перемешивания расплава составила 5 об/мин в течение 1 – 2 минут с интервалом в 5 минут, общее время перемешивания - 6 минут.

При твердофазном способе упрочняющие наночастицы (AlN) смешивались с материалом – основой (порошком ПА-4), далее полученная порошковая композиция подвергалась одноосному прессованию и спеканию. Технологическая схема данного процесса представлена на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 - Технологическая схема получения АМКМ твердофазным методом

Получение порошковых смесей Al-AlN (при твердофазном методе) проводилось механическим смешиванием исходных порошков с добавлением в качестве связующего 1% парафина марки Т-1 и без добавления парафина в планетарной центробежной мельнице «Пульверизетте – 5» в течение 1 минуты со скоростью вращения 250 об/мин размольных шаров диаметром 10 мм. Получены порошковые смеси, содержащие армирующую фазу AlN в количестве 5...75%. Прессование приготовленных порошков проводилось на гидравлическом прессе ПСУ-50 одноосным холодным формованием с давлением 200...300 МПа в пресс-форме с внутренним диаметром $16,5 \pm 0,5$ мм. Спекание прессованных образцов Al-AlN проводилось в разных печах: в вакуумно-компрессионной печи модели VKPGT

при температурах 580°C и 650°C в вакууме $2 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. с изотермической выдержкой в течение 40 минут; в печи GRAFICARBO модели GF 1100 DD 2 kg с применением защитной среды в виде коллоидного графита и в печи СНЗ-8,5.2 с принудительной циркуляцией воздуха при температуре 600°C и выдержкой в течение 5, 15 и 30 минут.

2.2.1 Методика изготовления нанопорошковых псевдолигатур

Изготовление брикетов, состоящих только из армирующих керамических нанопорошков, нецелесообразно, так как они практически не прессуются в брикет и не растворяются в расплавах. Поэтому для ввода армирующих частиц изготавливались брикеты, состоящие из порошка – носителя псевдолигатуры (алюминиевый порошок, медный порошок, никелевый порошок) и армирующих наночастиц (нанопорошки марки СВС-Аз).

Взвешивание компонентов шихты проводилось на весах PVM-100 с точностью до 0,01 г.

Основной целью смешивания является получение порошковой смеси на основе порошка – носителя с однородным распределением армирующих наночастиц марки СВС-Аз. Получение исследуемых порошковых смесей проводилось сухим смешиванием в шаровой и центробежной планетарной мельницах. В качестве мелющих тел при смешивании порошков в шаровой мельнице использовались стальные шары диаметром 20 мм. Соотношение массы шаров к массе порошковой смеси составляло 10:1. Механическое смешивание порошков в центробежной планетарной мельнице проводилось в твердосплавных размольных стаканах с максимальным заполнением до 30 мл мелющими твердосплавными шарами диаметром 10 мм. Внешний вид установок для смешивания приведен на рисунках 2.4 и 2.5.

Равномерность смешивания оценивали произвольно взятыми пробами на химический и гранулометрический составы.



Рисунок 2.4 – Шаровая мельница



Рисунок 2.5 - Планетарная центробежная мельница «Пульверизетте-5»

Механоактивацию порошковых смесей на основе алюминиевого порошка, предназначенных для получения образцов КМ твердофазными методами классической порошковой металлургии, осуществляли с добавлением смазки – парафина марки Т-1 в количестве 1%.

Для экспериментального определения оптимальной массы брикетов псевдолигатур была изготовлена партия прессованных образцов исследуемых

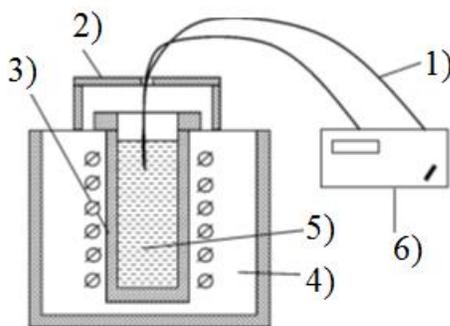
композиций с различной массой. Результаты проведенных исследований представлены ниже (см. главы 3 – 5).

Известны различные методы формования порошковых смесей: гидростатическое формование, горячее прессование, прокатка, вибрационное формование, шликерное формование, мундштучное формование, литье под давлением, прессование в пресс-формах, сварка спеканием и т.д. [168-170]. Большинство указанных выше методов является довольно трудоемким, что увеличивает и себестоимость изготавливаемых образцов. Поэтому в данной работе изготовление брикетов осуществлялось односторонним прессованием механической смеси порошка – носителя и армирующих добавок в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе с максимальным усилием 50 тонн. Достоинства применяемого метода являются очевидными: простая и надежная конструкция используемого оборудования, не требуется дополнительных технологических операций, низкая энергоемкость и невысокая трудоемкость процесса. Недостатками данного метода являются: трудности в получении габаритных и сложных по конфигурации изделий. Однако в данной работе этот недостаток не сказывался, поскольку осуществляется изготовление небольших по габаритам и простых по конфигурации брикетов. Брикет псевдолигатур является полуфабрикатом, который будет вводиться в расплавы алюминиевых сплавов А7 и АК12, поэтому принципиального значения их форма не имеет. Поэтому была выбрана самая простая для получения брикетов псевдолигатур форма – цилиндрическая. Для изготовления брикетов псевдолигатур использовались стальные пресс-формы диаметром от 18 до 25 мм.

Прессование полученных порошковых смесей проводилось для получения брикетов псевдолигатур с различной плотностью (пористостью).

2.2.2 Изготовление литых образцов алюмоматричных КМ с воздействием на расплав электромагнитных акустических полей (ЭМАП)

Обработку осуществляли аналогично работе [84] с помощью генератора «Сонар», который генерирует электромагнитные волны радиочастотного диапазона. Излучатель электромагнитных волн погружался в расплав алюминиевых сплавов после ввода брикетов псевдолигатур. В качестве излучателя электромагнитных волн использовалась проволока в виде петлеобразной антенны диаметром до 3 мм. Схема воздействия ЭМАП на расплавы алюминиевых сплавов приведена на рисунке 2.6.



- 1) – излучатель; 2) – теплоизоляционная крышка;
3) – тигель; 4) – печь; 5) - расплав; 6) – генератор «Сонар»

Рисунок 2.6 – Схема воздействия ЭМАП на расплавы алюминиевых сплавов после ввода брикетов псевдолигатур [84]

Масса плавок составляла 0,1...0,2 кг. В ходе экспериментов изменялась частота электромагнитного поля от 500 до 1000 кГц. Обработку алюминиевого расплава ЭМАП после ввода брикетов псевдолигатур осуществляли от нескольких минут до 45 минут. После указанного времени воздействия ЭМАП, петлеобразную антенну извлекали из расплава в кокиле, осуществлялась заливка расплава алюминиевого сплава в стальной кокиль диаметром 20 мм, высотой 120 мм, далее проводилось охлаждение полученной отливки на воздухе до комнатной температуры.

2.3 Исследование структуры и фазового состава изготовленных образцов АМКМ

2.3.1 Металлографические исследования образцов

Микрошлиф представляет собой образец небольших размеров, вырезанный из детали или полуфабриката без разогрева во избежание изменений исходной структуры. Поэтому процесс приготовления микрошлифов включает такие операции, как резка, шлифование и полирование. Выравнивание поверхности среза осуществлялось напильником. После получения относительно плоской поверхности образец шлифовался наждачной бумагой с постепенным переходом от бумаги с зернистостью от 125 до 25 мкм к бумаге с микронной зернистостью от 28 до 3,5 мкм. При переходе от одного номера зернистости к другому образец очищался от абразива промывкой в проточной воде и менялось направление шлифовки на 90° (поворотом образца). После окончательной шлифовки образец тщательно промывался струей воды для полного удаления частиц металла и абразива. Далее проводилось механическое полирование образцов. Полированием удаляются оставшиеся после шлифования мелкие дефекты типа рисок и т.д. Механическое полирование проводилось на специальном полировальном станке, диск которого обтянут фетром, на который периодически наносили абразивное вещество с частицами очень малых размеров (окись хрома – паста ГОИ). Процесс полировки заканчивался, когда поверхность образца приобретала зеркальный блеск и не просматривались риски и царапины. Для выявления микроструктуры образцов применялось травление в травителе состава: HF - 2%, HNO₃ - 3%, H₂O - 95%.

Для исследования и анализа микроструктуры полученных образцов применялся растровый электронный микроскоп (РЭМ) TESCANVegaSB. Основные параметры установки: разрешение - 3,0 нм при 30 кВ; рабочий вакуум – более 1×10^2 Па; увеличение - от 4х до 1000000х. Данный РЭМ позволяет провести электронно-зондовый микроанализ, снабжен рентгеноспектральным микроанализатором

дисперсией по энергии системы INCAEnergy фирмы OXFORDinstruments с определением элементов от Be до U. Размеры исследуемых образцов ограничены габаритами шлюзовой камеры микроскопа и геометрическими параметрами объектодержателя. Для исследования в РЭМ каких-либо дополнительных методик препарирования металлических образцов не требуется, но наличие загрязнений и окислов отрицательно влияет на качество изображения.

2.3.2 Рентгенофазовый анализ образцов

Задачей качественного фазового анализа является определение состава фаз, присутствующих в исследуемом материале. Если в исследуемом образце присутствуют несколько фаз, то рентгенограмма является результатом наложения дифракционных картин от всех этих фаз, а интенсивность линий каждой фазы зависит от ее объемной доли. Идентификация фаз при расшифровке дифрактограмм достигается путем нахождения в базе данных таких же рентгеновских пиков, как на рентгенограмме исследуемого образца [171]. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-5». Параметры процесса: излучение – CuK_α ; анодное напряжение – 30 кВ; проходящий через трубку ток – 20 мА; угол съёмки (2θ) – 20...100°.

Оценка количественного состава исследуемых образцов проводилась с использованием метода корундовых чисел (RIR) (метод Чанга) [172, 173]. Корундовое число определяется отношением интенсивностей 100% линий вещества и корунда (α – Al_2O_3) в смеси, содержащей по 50% (вес.) компонентов.

2.3.3 Исследование механических свойств литых образцов

Механические характеристики металлов и сплавов являются важнейшими, так как часто такие материалы используются в качестве конструкционных. Механические свойства материалов сильно зависят от условий проведения испытаний.

Механические испытания должны имитировать поведение материала в реальных условиях обработки и эксплуатации. В большинстве случаев металлические материалы в деталях машин и конструкциях работают под статическими нагрузками, поэтому для определения механических характеристик широко применяются статические испытания, проводящиеся с применением разнообразных схем напряженного состояния в образце, например, испытания на растяжение. Большинство испытаний на твердость относятся к статическим.

1. Испытания на растяжение являются основным и наиболее распространенным методом исследования и контроля механических свойств металлов. Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Р-5 [174]. Для испытаний на одноосное растяжение применялись цилиндрические образцы, представленные на рисунке 2.7, головки которых вставлялись в захваты разрывной машины.



Рисунок 2.7 – Внешний вид образцов для испытаний на растяжение

Характеристикой пластичности при растяжении является относительное удлинение (δ), которое определяется по формуле:

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \times 100\%, \quad (2.7)$$

где l_k – длина образца после разрушения, мм; l_0 – длина образца до разрушения, мм.

Результатом испытаний на растяжение является диаграмма растяжения. По этой диаграмме рассчитывались все основные характеристики сопротивления деформации и разрушению.

Прочность – это способность материала выдерживать нагрузки, не разрушаясь. К характеристикам прочности относятся условный предел текучести и предел прочности.

Условный предел текучести – условное напряжение, при котором остаточная деформация равна 0,2%, определяется по формуле:

$$\sigma_{0,2} = \frac{F_{0,2}}{S_0}, \quad (2.8)$$

где $F_{0,2}$ – нагрузка, при которой образец получает остаточное удлинение, равное 0,2%, Н; S_0 – площадь поперечного сечения образца, м².

Предел прочности – напряжение, соответствующее максимальной нагрузке, предшествующей разрушению образца, определяется по формуле:

$$\sigma_B = \frac{F_{max}}{S_0}, \quad (2.9)$$

где F_{max} – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н.

2. Испытания на ударную вязкость [175] проводились на маятниковом копре типа ОИ 5003-0,3 с максимальной запасенной потенциальной энергией 300 Дж, скорость движения маятника в момент удара - $5 \pm 0,5$ м/с. Испытания на удар

проводились для определения способности металла сопротивляться ударным нагрузкам, которым конструкционные детали часто подвергаются в процессе работы. Для испытаний на удар были изготовлены стандартные образцы (тип Менаже) размером $10 \times 10 \times 55$ мм с надрезом посередине в виде буквы U. Вид образцов для испытаний на ударную вязкость представлен на рисунке 2.8.

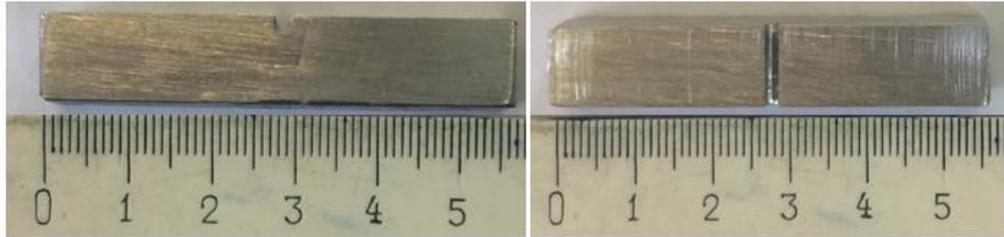


Рисунок 2.8 - Вид образцов для испытаний на ударную вязкость

Ударная вязкость определяется по формуле:

$$KC = \frac{W}{S_0}, \quad (2.10)$$

где W – работа маятника, затраченная на ударный изгиб образца, Дж; S_0 – площадь поперечного сечения образца в месте надреза, м^2 .

3. Измерение твердости и микротвердости представляет собой распространенный способ определения механических характеристик материалов за счёт простоты и быстроты их проведения, отсутствия разрушения исследуемых образцов, а также возможностью проведения испытаний материалов различной пластичности.

Твердость – свойства материала оказывать сопротивление пластической деформации при контактном воздействии в поверхностном слое. Измерение твердости проводили на твердомере типа ИТБРВ.000.001РЭ, позволяющем

осуществить измерение твердости металлов по методам Бринелля [176] и Роквелла [177].

Твердость по Бринеллю [176] определялась вдавливанием стального закаленного шарика диаметром 5 мм в испытуемый материал. Условия испытания (диаметр шарика, нагрузка, выдержка под нагрузкой) назначались в зависимости от твердости материала и толщины испытываемого образца. Значение твердости представляет собой среднее напряжение, приходящееся условно на единицу поверхности шарового отпечатка и определяется по формуле:

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (2.11)$$

где P – нагрузка, кгс; D – диаметр шарика, мм; d – диаметр отпечатка, мм.

Микротвердость – сопротивление материала пластическому вдавливанию твердого наконечника (индентора). Для измерения микротвердости использовался прибор HV – 1000. Испытания микротвердости дают возможность косвенно оценить хрупкость поверхностных слоев и некоторых материалов путем сопоставления длин диагоналей отпечатков, при которых в углах отпечатков начинают появляться трещины. Для измерений микротвердости применялась алмазная квадратная пирамида с углом в вершине 136° . Испытания на микротвердость отличаются от обычных измерений твердости величиной вдавливающих нагрузок и соответственно малыми размерами отпечатка. Глубина отпечатка h зависит от формы индентора, индентор в виде квадратной пирамиды с углом в вершине 136° даёт отпечаток глубиной $h = d/7$. Микротвердость определяется по формуле:

$$H_\mu = \frac{P}{F_{\text{опт}}} = 2 \sin \frac{\alpha}{2} \times \frac{P}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}, \quad (2.12)$$

где P – нагрузка на индентор; α – угол при вершине алмазной пирамиды.

Отпечаток должен быть правильной квадратной формы с четкими прямыми углами, без рванин и скруглений, диагональ отпечатка не должна иметь раздвоений и искривлений. Нагрузка на индентор выбиралась таким образом, чтобы диагональ отпечатка была в несколько раз меньше размера измеряемого элемента структуры, и составила 0,1 Н (10 грамм). На каждом образце выполнено не менее 5 измерений микротвердости, расстояние между отпечатками – 2 диагонали отпечатка.

2.4 Определение пористости литых образцов

Пористость литых образцов определяли методом гидростатического взвешивания, описанным в разделе 2.1.4.

2.5 Выводы

1. Выбраны керамические нанопорошки нитридов и карбидов Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз для армирования алюминиевых сплавов.

2. Выбраны металлические порошки - носители для изготовления нанопорошковых псевдолигатур: меди марки ПМС-1, никеля марки ПНЭ-1, алюминия марки АКП.

3. Выбраны методы изготовления нанопорошковых псевдолигатур, включающие смешивание керамических нанопорошков с металлическими порошками – носителями с последующим прессованием порошковых смесей в брикеты.

4. Выбран жидкофазный метод изготовления КМ с алюминиевой матрицей путем ввода нанопорошковой псевдолигатуры в алюминиевый расплав с растворением металлического порошка-носителя и распределением керамического нанопорошка по объему расплава.

5. Выбран твердофазный метод порошковой металлургии изготовления КМ с алюминиевой матрицей, включающий: смешивание порошка матричного металла с

армирующим керамическим нанопорошком, прессование смеси и спекание прессовки.

6. Выбраны материалы алюминиевой матрицы для жидкофазного и твердофазного методов изготовления КМ: чистый алюминий А7 и типовой литейный алюминиевый сплав АК12 – для жидкофазного метода изготовления КМ; порошок марки ПА-4 - для твердофазного метода изготовления КМ.

5. Выбраны методы и оборудование для изготовления нанопорошковых псевдолигатур, образцов АМКМ, проведения экспериментальных исследований структуры и свойств АМКМ.

3 ПОЛУЧЕНИЕ ПСЕВДОЛИГАТУР С НАНОПОРОШКАМИ АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

Технологическая схема получения нанопорошковых псевдолигатур, как уже отмечалось в главе 2, включает такие операции, как механическое смешивание и прессование полученных смесей металлических порошков-носителей с керамическими нанопорошками, синтезированными по азидной технологии СВС. Результаты этих операций зависят от физических и технологических свойств используемых порошковых материалов.

Упрощенно эти, используемые для изготовления псевдолигатур, нанопорошки марки СВС-Аз, описанные в главе 2, будем обозначать в главах 3 - 5 следующим образом:

- « Si_3N_4 » - порошок нитрида кремния чистотой 94-97% с содержанием в своем составе от 40 % до 95 % α -нитридной фазы в виде нановолокон диаметром 50-100 нм;

- « AlN » - композиция равноосных наночастиц нитрида алюминия (65%) с размером от 50 до 100 нм и криолита Na_3AlF_6 (35%);

- « $\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$ » - композиция порошков карбида и нитрида кремния с криолитом: β - SiC - 48,6%, α - Si_3N_4 - 27,0%, β - Si_3N_4 - 5,8% и Na_3AlF_6 - 18,6%, в которой карбид кремния представляет собой наночастицы сферической формы размером 70-130 нм, а нитрид кремния – нановолокна диаметром около 100 нм.

3.1 Определение физических и технологических свойств порошков

Исследование физических и технологических свойств исходных керамических нанопорошков и металлических порошков-носителей показало результаты, представленные в таблицах 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1 – Физические и технологические свойства нанопорошков марки СВС-Аз

Нанопорошок	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
Si ₃ N ₄	3,2	1,05	5,37
AlN	3,01	0,6	12,19
SiC+Si ₃ N ₄	3,15	0,95	19,16

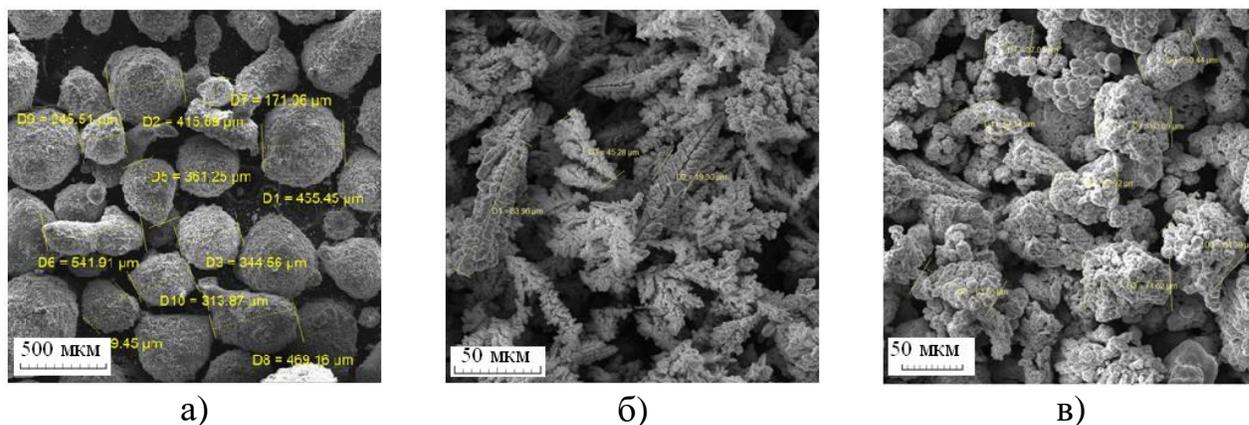
Как видно из таблицы 3.1, керамические нанопорошки марки СВС-Аз обладают близкими значениями компактной плотности (Si₃N₄, AlN, SiC+Si₃N₄) и насыпной плотности (Si₃N₄ и SiC+Si₃N₄), но заметно различаются по удельной поверхности. Все керамические нанопорошки марки СВС-Аз не обладают текучестью

Таблица 3.2 – Физические и технологические свойства порошков, применяемых в качестве материалов – носителей псевдолигатур

Порошок	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, г/с	Удельная поверхность, м ² /г
АКП	2,7	1,65	1,5	2,27
ПМС-1	8,92	2,22	0,5	0,28
ПНЭ-1	8,8	3,8	4,5	0,63

Согласно таблице 3.2, насыпная плотность металлических порошков заметно больше, чем керамических нанопорошков. Максимальная насыпная плотность отмечается у порошка никеля марки ПНЭ-1, минимальная насыпная плотность – у порошка алюминия марки АКП. Порошок меди марки ПМС-1 практически не обладает текучестью. Лучшая текучесть отмечается у порошка никеля марки ПНЭ-1. У порошка алюминия марки АКП текучесть удовлетворительная. Максимальная удельная поверхность порошковых частиц наблюдается у порошка алюминия марки АКП, минимальная – у порошка меди марки ПМС-1. Удельная поверхность металлических порошков меньше, чем керамических нанопорошков.

Микрофотографии выбранных металлических порошков-носителей представлены на рисунке 3.1.



- а) – алюминиевый порошок марки АКП;
 б) – медный порошок марки ПМС-1;
 в) – никелевый порошок марки ПНЭ-1

Рисунок 3.1 – Микрофотографии порошков-носителей

Согласно рисунку 3.1, морфологический тип частиц порошка алюминия марки АКП – частицы сферической и равноосной неправильной форм, порошка меди марки ПМС-1 – частицы дендритной формы; порошка никеля марки ПНЭ-1 – агломераты мелких частиц равноосной формы.

3.2 Механическое смешивание порошков

Исследовались режимы смешивания исходных порошковых материалов, результаты проведенных исследований представлены ниже.

3.2.1 Приготовление смесей керамического нанопорошка ($\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$) с различными металлическими порошками-носителями

Механическое смешивание порошков проводилось в течение 15...60 минут в шаровой мельнице со скоростью 50 об/мин и в планетарной мельнице

«Пульверизетте-5» со скоростью 150 об/мин. В таблицах 3.3 - 3.6 представлены средний химический состав, физические и технологические свойства полученных порошковых композиций Cu-(SiC+Si₃N₄), Ni-(SiC+Si₃N₄) и Al-(SiC+Si₃N₄) по результатам пяти измерений.

Таблица 3.3 - Химический состав полученных порошков при смешивании в шаровой мельнице со скоростью 50 об/мин

Порошковая композиция	Состав порошковых смесей, % (вес.)								
	C	O	Al	Si	Cu	Ni	F	Fe	Na
Смешивание в течение 15 минут									
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,33	1,22	-	1,11	96,34	-	-	-	-
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,08	1,41	-	1,88	94,12	-	0,12	0,22	0,17
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,91	2,25	-	2,33	91,85	-	0,15	0,28	0,23
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,93	1,18	-	1,03	-	96,86	-	-	-
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,83	2,05	-	1,19	-	93,92	0,16	0,34	0,51
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,28	2,31	-	1,44	-	92,66	0,21	0,48	0,62
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,12	1,58	96,23	1,07	-	-	-	-	-
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,88	2,63	93,83	1,27	-	-	0,1	0,12	0,17
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,07	2,78	93,93	1,34	-	-	0,22	0,17	0,49
Смешивание в течение 30 минут									
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,41	1,63	-	0,77	96,19	-	-	-	-
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,17	1,78	-	1,33	94,25	-	0,17	0,17	0,13
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,44	2,28	-	1,62	92,9	-	0,26	0,31	0,19
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,77	1,71	-	0,92	-	96,6	-	-	-
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,63	2,27	-	1,02	-	94,25	0,14	0,22	0,47
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,19	2,43	-	1,37	-	94,24	0,19	0,27	0,31
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,69	1,97	95,22	1,12	-	-	-	-	-
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,72	2,88	93,5	1,34	-	-	0,1	0,18	0,28
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,33	2,97	91,86	1,33	-	-	0,18	0,94	0,39

Продолжение таблицы 3.3

Смешивание в течение 60 минут									
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,05	2,08	-	0,97	95,9	-	-	-	-
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,74	2,19	-	1,08	94,69	-	0,12	0,07	0,11
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,89	2,34	-	1,24	94,04	-	0,18	0,18	0,13
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,75	2,11	-	0,95	-	96,19	-	-	-
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,13	2,29	-	1,16	-	94,79	0,17	0,22	0,24
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,74	2,55	-	1,25	-	93,4	0,21	0,34	0,51
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,67	2,18	95,96	1,19	-	-	-	-	-
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,94	2,34	94,74	1,26	-	-	0,11	0,15	0,46
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,83	3,05	92,39	1,67	-	-	0,3	0,29	0,47

Таблица 3.4 - Химический состав полученных порошков при смешивании в планетарной мельнице со скоростью 150 об/мин

Порошковая композиция	Состав порошковых смесей, % (вес.)								
	C	O	Al	Si	Cu	Ni	F	N	Na
Смешивание в течение 15 минут									
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,11	0,63	-	1,01	97,23	-	-	-	0,02
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,79	1,25	-	2,14	92,96	-	0,48	1,32	0,06
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,97	1,73	-	2,98	88,97	-	1,04	2,19	0,12
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,67	0,75	-	1,17	-	97,38	-	-	0,03
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,58	0,81	-	1,69	-	93,95	0,81	1,09	0,07
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,03	0,97	-	2,12	-	91,5	1,15	2,15	0,08
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,68	1,17	96,17	1,91	-	-	-	-	0,07
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,49	1,37	93,6	1,63	-	-	0,69	1,13	0,09
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,77	1,49	91,62	1,77	-	-	1,18	1,94	0,23
Смешивание в течение 30 минут									
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,14	0,57	-	1,05	97,17	-	-	-	0,07
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,04	1,19	-	2,26	92,25	-	0,68	1,49	0,09
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,76	1,79	-	3,27	88,7	-	1,11	2,27	0,1
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,98	0,75	-	1,1	-	97,13	-	-	0,04

Продолжение таблицы 3.4

Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,96	0,64	-	1,84	-	93,42	0,79	1,27	0,08
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,18	1,05	-	2,19	-	91,31	1,21	1,91	0,15
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,57	0,97	97,36	1,07	-	-	-	-	0,03
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,73	1,22	93,26	1,63	-	-	0,73	1,37	0,06
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,19	1,97	90,3	2,06	-	-	1,16	2,13	0,19
Смешивание в течение 60 минут									
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,92	0,63	-	1,09	97,32	-	-	-	0,04
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,84	1,26	-	2,18	92,4	-	0,74	1,52	0,06
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,63	1,87	-	2,74	90,01	-	0,94	1,67	0,14
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,87	0,9	-	1,05	-	97,15	-	-	0,03
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,73	0,49	-	1,97	-	93,6	0,83	1,33	0,05
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,78	1,14	-	1,83	-	92,43	0,97	1,64	0,21
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,76	1,02	97,15	1,02	-	-	-	-	0,05
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,82	1,33	92,78	1,87	-	-	0,69	1,44	0,07
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,03	2,06	90,65	1,77	-	-	1,31	2,07	0,11

Согласно таблицам 3.3 и 3.4, при одинаковых режимах (длительности) смешивания в порошковых композициях, полученных в планетарной мельнице, отмечается меньшее содержание кислорода по сравнению с порошками тех же составов, полученных в шаровой мельнице. Так максимальное содержание кислорода наблюдается в порошках, полученных в шаровой мельнице, Cu+7,5%(SiC+Si₃N₄) и составляет 2,34% (вес.); Ni+7,5%(SiC+Si₃N₄) и составляет 2,55%(вес.); Al+7,5%(SiC+Si₃N₄) и составляет 3,05% (вес.). В порошках тех же составов, полученных в планетарной мельнице, содержание кислорода составляет 1,87% (вес.) – Cu+7,5%(SiC+Si₃N₄); 1,14% (вес.) - Ni+7,5%(SiC+Si₃N₄) и 2,06% - Al+7,5%(SiC+Si₃N₄). Максимальное содержание кислорода в исследуемых порошковых композициях наблюдается при смешивании в течение 60 минут, т.е. увеличение времени смешивания при повышенном содержании армирующих фаз

порошков марки СВС приводит к газонасыщению (кислородом воздуха) полученных порошков. В порошковых композициях, содержащих 5% и 7,5% (SiC+Si₃N₄) и полученных в шаровой мельнице, отмечается наличие фтора и натрия, входящих в состав криолита (Na₃AlF₆), который присутствует в исходной порошковой композиции SiC+Si₃N₄+Na₃AlF₆, также отмечается наличие железа, которое, по-видимому, попало в состав приготовленных порошков из-за загрязнения их в процессе смешивания стальной размольной гарнитурой. Однако азот в порошковых композициях, приготовленных смешиванием в шаровой мельнице, не обнаружен. В порошковых композициях, полученных смешиванием в планетарной мельнице, присутствуют следы фтора, натрия и азота, а железо не обнаружено, поскольку использовалась размольная гарнитура из твердосплавного материала.

Таблица 3.5 – Физические и технологические свойства полученных в шаровой мельнице порошков

Порошковая композиция	Средний размер порошковых частиц, мкм	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
Смешивание в течение 15 минут				
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	60...90	8,54	2,17	1,42
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	55...93	8,19	1,76	1,68
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	53...97	7,8	1,68	1,73
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	40...80	8,43	2,16	1,15
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	40...75	8,09	2,37	1,34
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	35...75	7,77	2,39	1,75
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	80...255	2,71	0,69	2,67
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	80...250	2,72	0,65	3,97
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	80...240	2,73	0,63	4,73
Смешивание в течение 30 минут				

Продолжение таблицы 3.5

Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	55...90	8,54	2,19	1,13
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	50...90	8,19	1,83	1,47
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	45...95	7,8	1,74	1,53
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	45...75	8,43	2,7	1,37
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	40...70	8,09	2,63	1,44
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	35...65	7,77	2,58	1,71
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	77...253	2,71	0,69	2,23
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	75...245	2,72	0,67	3,46
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	73...233	2,73	0,57	4,78
Смешивание в течение 60 минут				
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	50...85	8,54	2,24	1,16
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	47...90	8,19	1,92	1,54
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	45...90	7,8	1,84	1,61
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	30...65	8,43	2,47	1,39
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	30...63	8,09	2,34	2,67
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	25...55	7,77	2,19	2,74
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	75...250	2,71	0,64	1,57
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	73...243	2,72	0,62	2,12
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	70...230	2,73	0,57	3,67

Таблица 3.6 – Физические и технологические свойства полученных в планетарной мельнице порошков

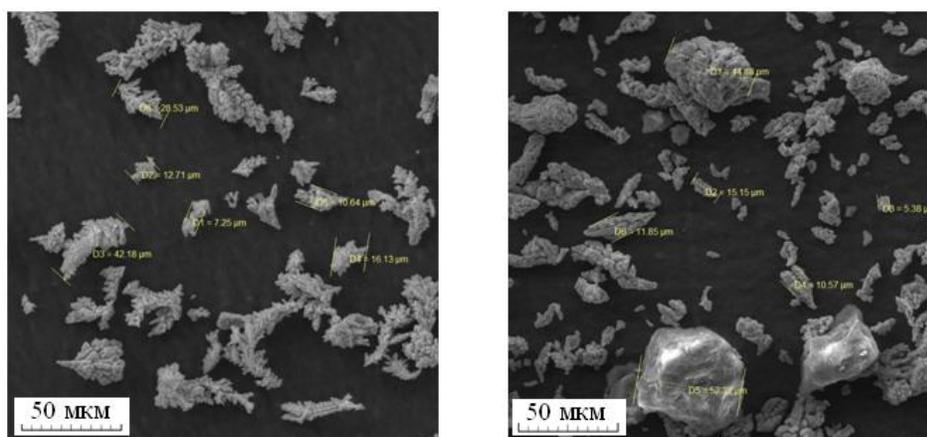
Порошковая композиция	Средний размер порошковых частиц, мкм	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
Смешивание в течение 15 минут				
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	55...90	8,54	2,11	1,24
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	50...95	8,19	1,76	1,46
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	45...95	7,8	1,64	1,62

Продолжение таблицы 3.6

Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	35...75	8,43	2,23	0,84
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	35...70	8,09	2,37	1,77
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	30...65	7,77	2,54	2,73
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	78...253	2,71	0,67	2,36
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	75...243	2,72	0,64	3,44
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	75...235	2,73	0,62	4,57
Смешивание в течение 30 минут				
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	50...85	8,54	2,08	1,05
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	45...85	8,19	1,78	1,09
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	40...90	7,8	1,69	1,27
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	35...70	8,43	2,49	0,93
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	30...65	8,09	2,39	1,59
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	30...63	7,77	2,33	2,56
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	75...250	2,71	0,63	2,14
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	73...240	2,72	0,61	3,03
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	70...230	2,73	0,59	4,18
Смешивание в течение 60 минут				
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	45...80	8,54	2,06	0,98
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	41...80	8,19	1,72	1,36
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	35...70	7,8	1,62	2,04
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	27...63	8,43	2,53	0,85
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	25...60	8,09	2,4	1,67
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	23...53	7,77	2,01	2,44
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	73...244	2,71	0,59	2,19
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	71...238	2,72	0,55	3,24
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	68...225	2,73	0,57	4,06

Согласно таблицам 3.5 и 3.6, наименьший размер порошковых частиц отмечается в композициях, полученных в планетарной мельнице, с увеличением содержания армирующих фаз размер частиц исследуемых порошков уменьшается. В

порошковых композициях на основе порошков меди и никеля с увеличением содержания армирующих фаз наблюдается уменьшение компактной плотности и насыпной плотности, а удельная поверхность, наоборот, увеличивается. В порошковых композициях на основе алюминиевого порошка с увеличением содержания армирующих фаз наблюдается увеличение компактной плотности и удельной поверхности, а насыпная плотность, наоборот, уменьшается. Все порошковые композиции не обладают текучестью. На прессуемость порошковых смесей влияют свойства материала порошка: чем он пластичнее, тем лучше его уплотняемость. Порошки с широким спектром размеров в области крупных частиц уплотняются лучше. Из-за межчастичного трения грубые порошки прессуются лучше тонких. К физическим свойствам относятся также морфология и размеры порошков. Результаты исследования этих свойств представлены на рисунках 3.2 – 3.19 для порошковых композиций Cu-(SiC+Si₃N₄), Ni-(SiC+Si₃N₄) и Al-(SiC+Si₃N₄) с максимальным и минимальным содержанием армирующих фаз азидной технологии СВС.

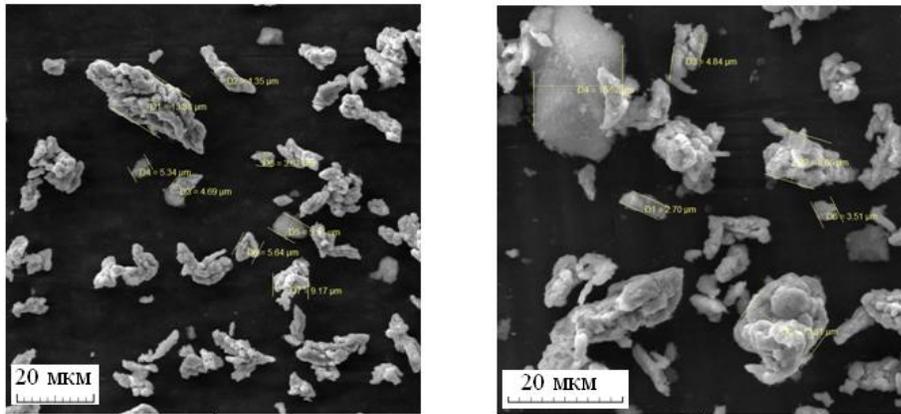


а)

б)

а) – Cu+2,5%(SiC+Si₃N₄); б) – Cu+7,5%(SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.2 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в шаровой мельнице в течение 15 минут

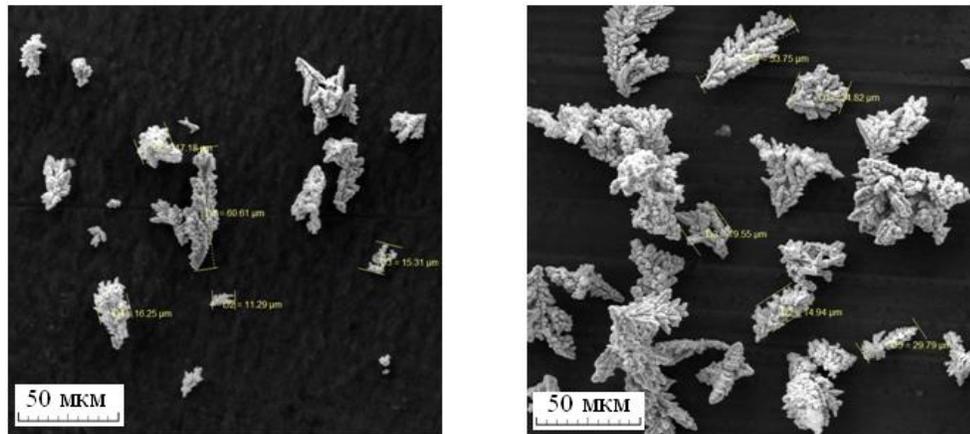


а)

б)

а – $\text{Cu}+2,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$; б – $\text{Cu}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$

Рисунок 3.3 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в шаровой мельнице в течение 30 минут

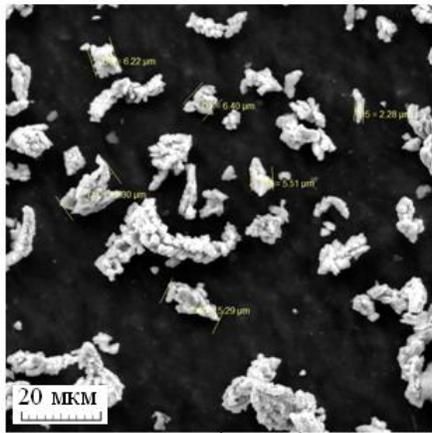


а)

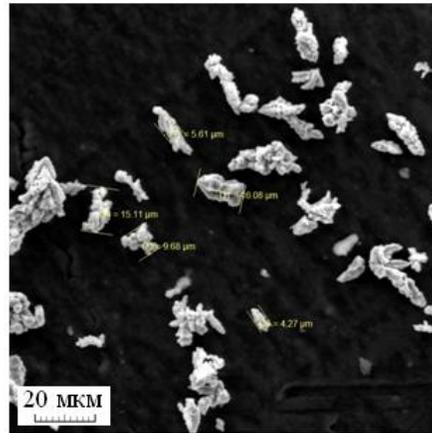
б)

а) – $\text{Cu}+2,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$; б) – $\text{Cu}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$

Рисунок 3.4 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в шаровой мельнице в течение 60 минут



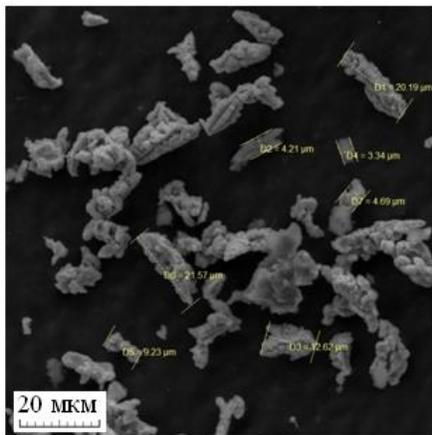
а)



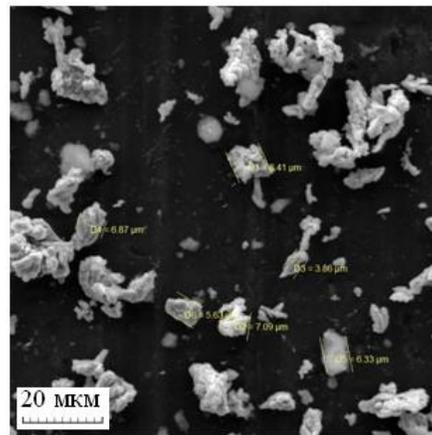
б)

а) – $\text{Cu}+2,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$; б) – $\text{Cu}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$

Рисунок 3.5 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 15 минут



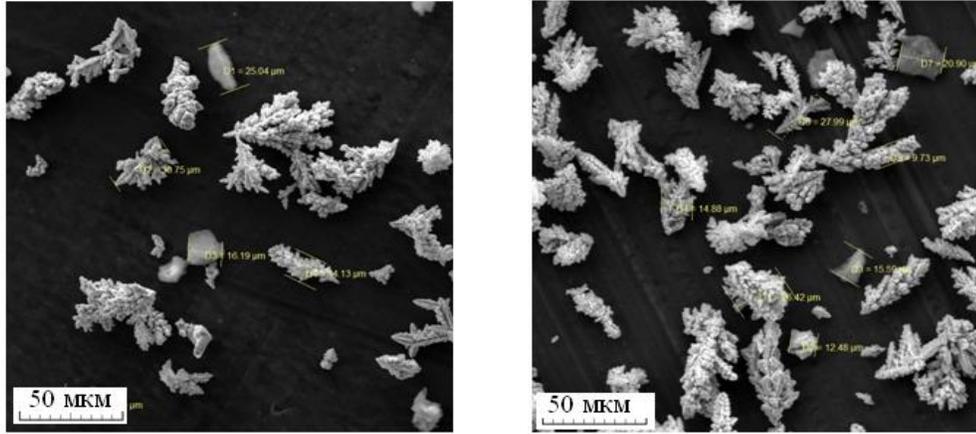
а)



б)

а) – $\text{Cu}+2,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$; б) – $\text{Cu}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$

Рисунок 3.6 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 30 минут

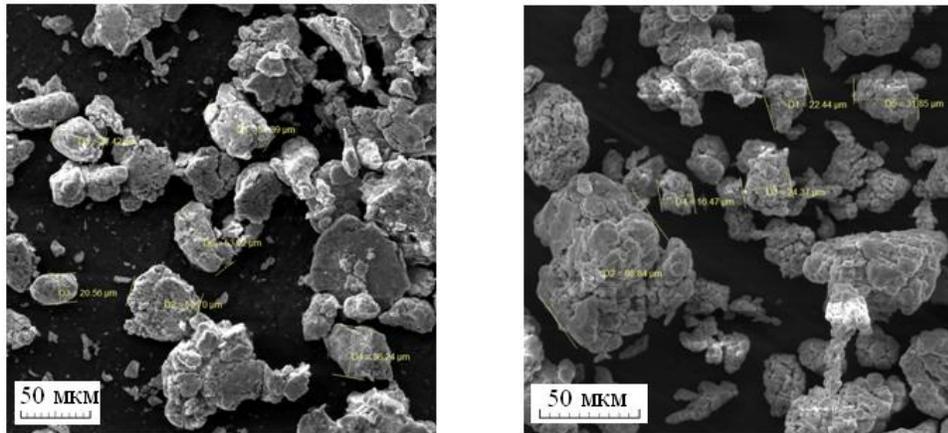


а)

б)

а) – $\text{Cu}+2,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$; б) – $\text{Cu}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$

Рисунок 3.7 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 60 минут

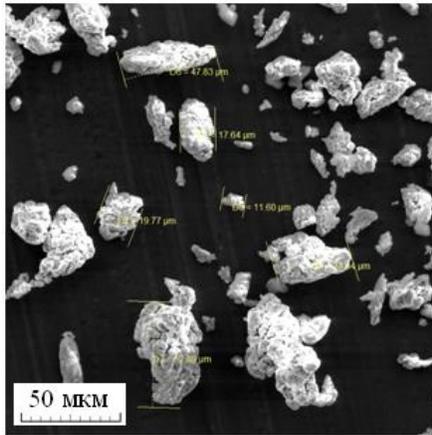


а)

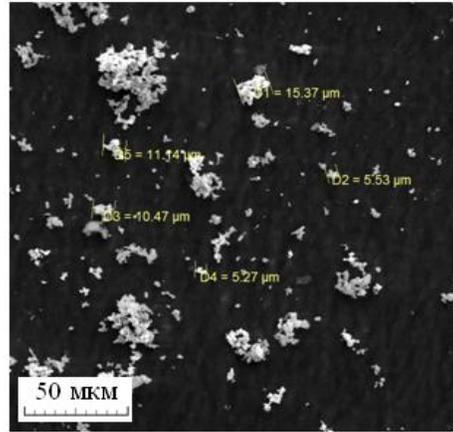
б)

а) – $\text{Ni}+2,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$; б) – $\text{Ni}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$

Рисунок 3.8 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в шаровой мельнице в течение 15 минут



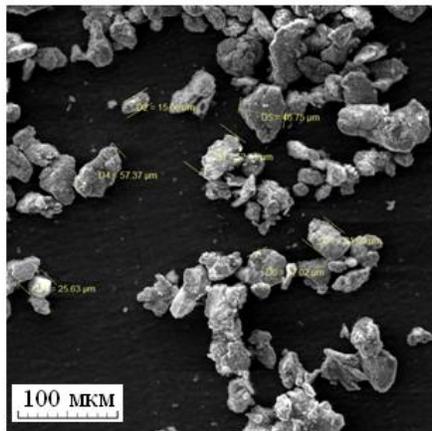
а)



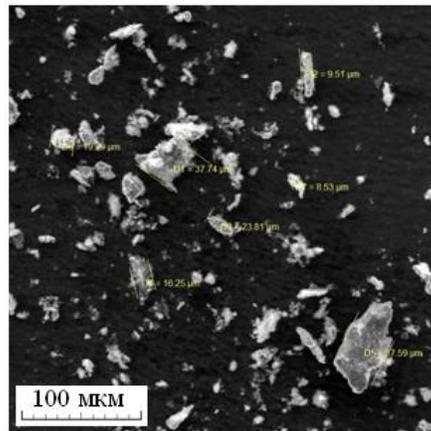
б)

а) – Ni+2,5%(SiC+Si₃N₄); б) – Ni+7,5%(SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.9 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в шаровой мельнице в течение 30 минут



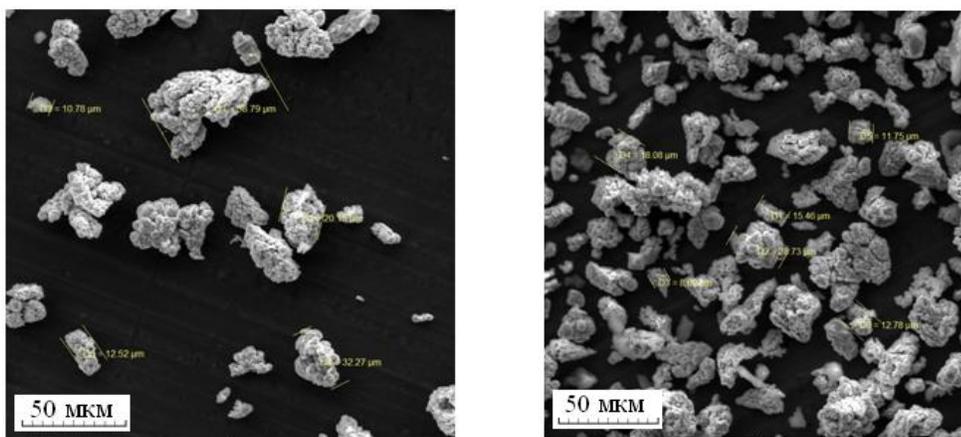
а)



б)

а) – Ni+2,5%(SiC+Si₃N₄); б) – Ni+7,5%(SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.10 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в шаровой мельнице в течение 60 минут

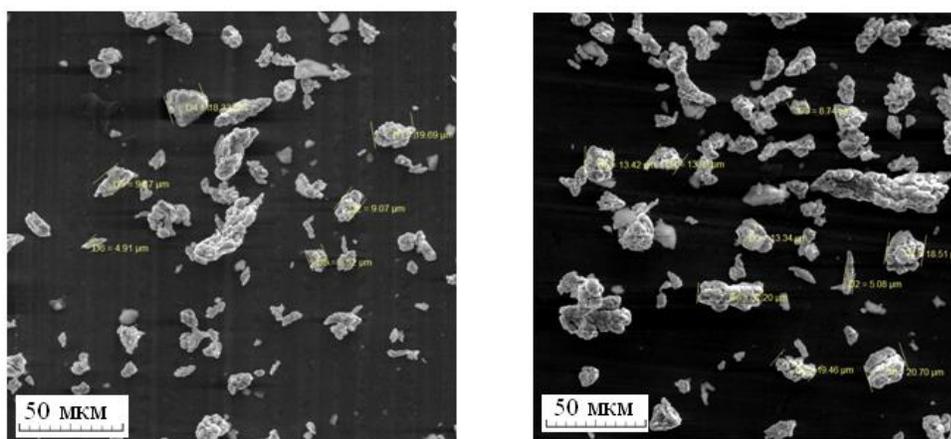


а)

б)

а) – Ni+2,5%(SiC+Si₃N₄); б) – Ni+7,5%(SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.11 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 15 минут

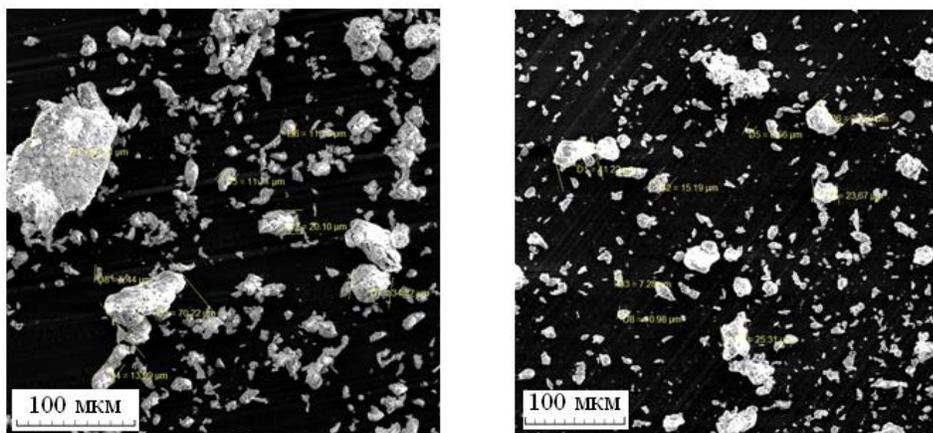


а)

б)

а) – Ni+2,5%(SiC+Si₃N₄); б) – Ni+7,5%(SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.12 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 30 минут

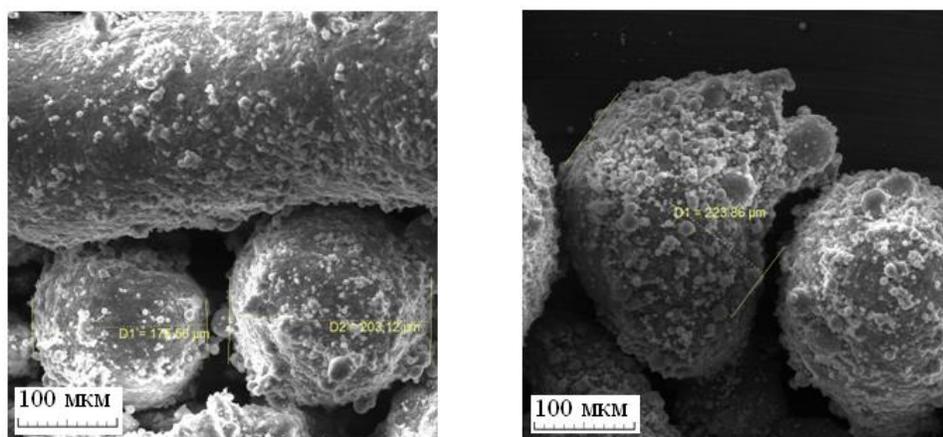


а)

б)

а) – Ni+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Ni+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.13 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 60 минут

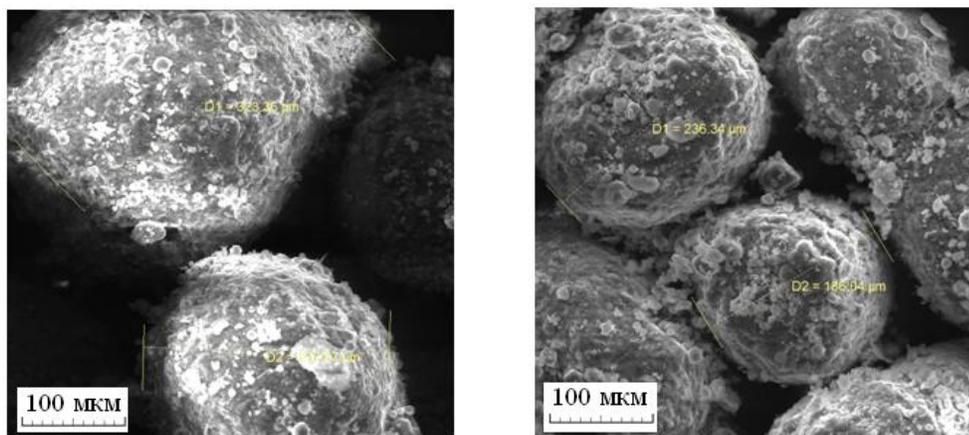


а)

б)

а) – Al+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Al+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.14 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в шаровой мельнице в течение 15 минут

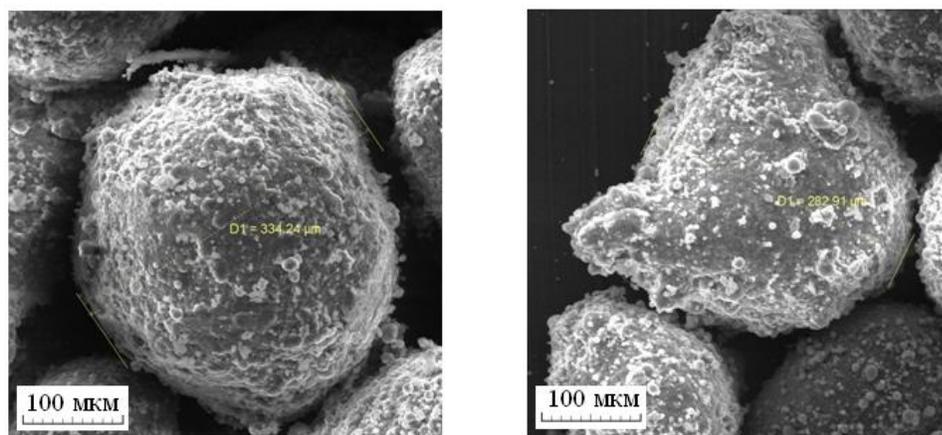


а)

б)

а) – Al+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Al+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.15 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в шаровой мельнице в течение 30 минут

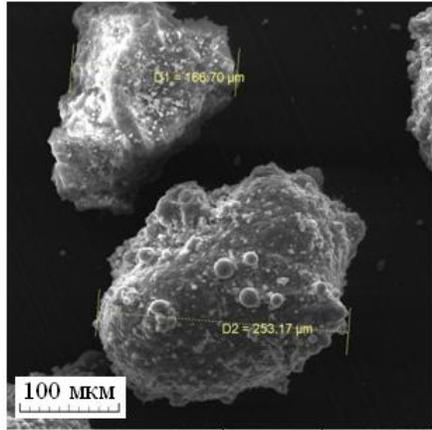


а)

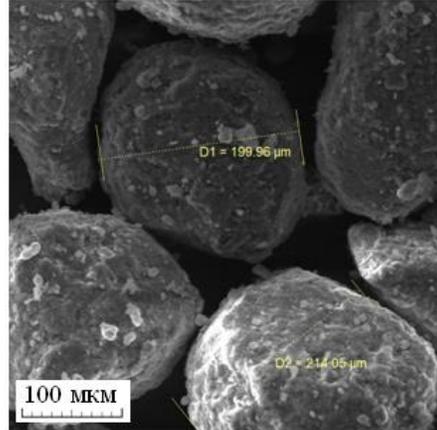
б)

а) – Al+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Al+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.16 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в шаровой мельнице в течение 60 минут



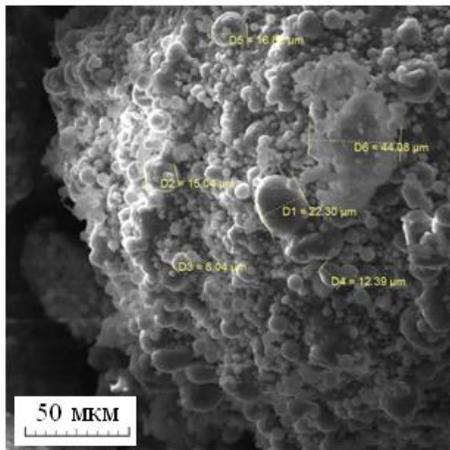
а)



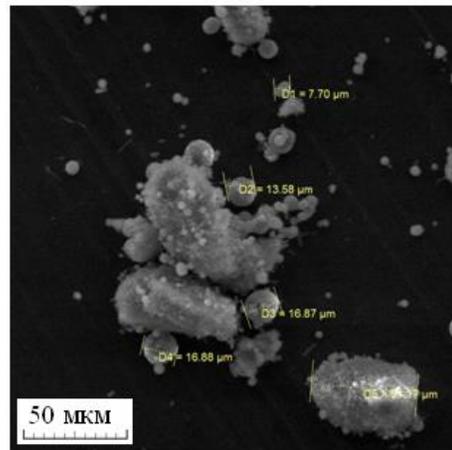
б)

а) – Al+2,5%(SiC+Si₃N₄); б) – Al+7,5%(SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.17 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 15 минут



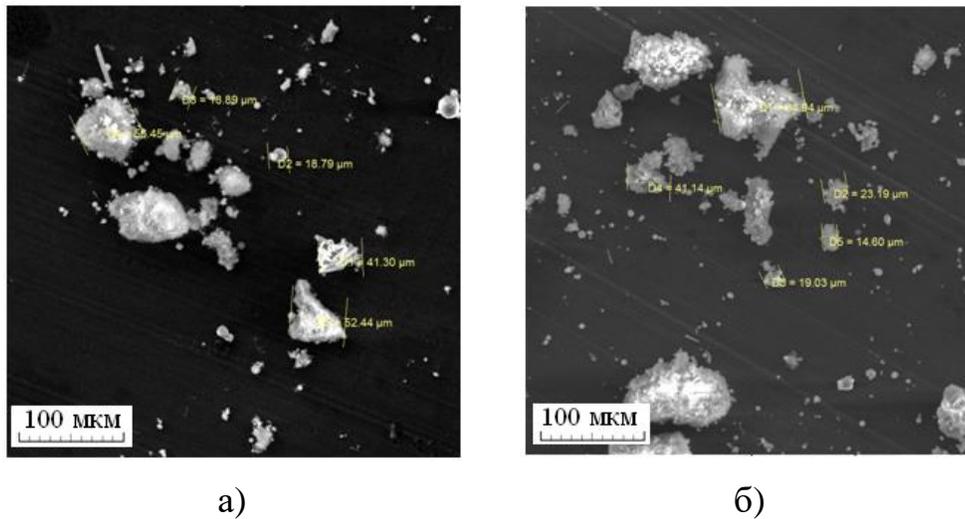
а)



б)

а) – Al+2,5%(SiC+Si₃N₄); б) – Al+7,5%(SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.18 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 30 минут



а) – Al+2,5%(SiC+Si₃N₄); б) – Al+7,5%(SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.19 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 60 минут

Согласно рисункам 3.2 – 3.19, в порошковых композициях Cu+(SiC+Si₃N₄), полученных смешиванием в шаровой и в планетарной мельницах, наблюдаются частицы дендритной (частицы порошка меди) и осколочной форм; в порошках Ni+(SiC+Si₃N₄) – частицы почкообразной (частицы порошка никеля), пластинчатой и осколочной форм; в порошках Al+(SiC+Si₃N₄) – частицы сферической, каплевидной (частицы порошка алюминия) и осколочной форм. Во всех полученных порошках присутствуют частицы иррегулярных очертаний. При смешивании в шаровой мельнице видны большие конгломераты и частицы малых размеров, особенно это отмечается в порошках на основе меди и никеля, что свидетельствует о неоднородности смешивания из-за большой разности в плотности исходных порошков.

Определено, из рассмотренных режимов смешивания лучшая однородность порошков наблюдается при смешивании в планетарной мельнице в течение 60 минут, что подтверждается и результатами измерений вариационного коэффициента при различных режимах смешивания. Так, значения вариационного коэффициента при

получении порошковых смесей в шаровой мельнице изменяются: от 8 до 12% - для составов $\text{Cu}+(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$ и $\text{Ni}+(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$; от 7 до 11% - для состава $\text{Al}+(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$. При смешивании порошков в планетарной мельнице вариационный коэффициент варьируется: от 6 до 9% - для составов $\text{Cu}+(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$ и $\text{Ni}+(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$; от 5 до 8% - для состава $\text{Al}+(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$. Отмечено, что с повышением содержания нанопорошка марки СВС-Аз в полученных порошковых смесях вариационный коэффициент увеличивается, минимальным значением вариационного коэффициента обладают порошковые смеси, полученные в планетарной мельнице при смешивании в течение 60 минут. Однако такое длительное смешивание, как уже ранее было сказано, ведет к насыщению кислородом, поэтому целесообразно сократить время смешивания, но увеличить скорость размола порошков. Так как в проведенных исследованиях применялась шаровая мельница с максимально возможной скоростью вращения – 50 об/мин, то это не позволило увеличить скорость и уменьшить время смешивания порошков. Поэтому дальнейшие исследования проводились в планетарной мельнице при повышенных скоростях и уменьшенном времени смешивания.

Механическое смешивание смесей на порошках – носителях меди и никеля проводилось в планетарной мельнице в течение 1...5 минут со скоростью 300 об/мин. Механическое смешивание смесей на порошке – носителе алюминий проводилось в течение 1...5 минут со скоростью 250 об/мин. Скорость смешивания композиций на порошке – носителе алюминий была выбрана меньше в 1,2 раза, так как высокие скорости смешивания приводили к деформации и наклепу частиц алюминия, что затрудняло последующее прессование таких порошков.

В таблицах 3.7 и 3.8 представлены средний химический состав, физические и технологические свойства порошковых композиций $\text{Cu}-(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$, $\text{Ni}-(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$ и $\text{Al}-(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$, полученных с минимальным (в течение 1 минуты) и максимальным (в течение 5 минут) временем при повышенных скоростях смешивания в планетарной мельнице, по результатам пяти измерений.

Таблица 3.7 – Химический состав полученных порошковых смесей при смешивании в планетарной мельнице с повышенными скоростями

Порошковая композиция	Состав порошковых смесей, % (вес.)								
	C	O	Al	Si	Cu	Ni	F	N	Na
Смешивание в течение 1 минуты со скоростью 300 об/мин									
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,84	0,57	-	1,04	97,28	-	0,11	0,13	0,03
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,68	0,84	-	2,08	94,56	-	0,32	0,36	0,16
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,54	0,92	-	3,15	92,41	-	0,37	0,41	0,2
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,77	0,63	-	1,08	-	96,14	0,19	0,17	0,02
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,9	0,71	-	2,22	-	93,09	0,44	0,42	0,22
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	3,57	0,84	-	3,31	-	91,07	0,47	0,47	0,27
Смешивание в течение 1 минуты со скоростью 250 об/мин									
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,69	0,78	97,11	1,12	-	-	0,12	0,14	0,04
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,38	1,12	95,02	1,62	-	-	0,43	0,38	0,05
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,96	1,15	92,44	1,96	-	-	0,72	0,59	0,18
Смешивание в течение 5 минут со скоростью 300 об/мин									
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,96	0,24	-	1,12	97,35	-	0,17	0,14	0,02
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,92	0,48	-	2,24	94,7	-	0,34	0,28	0,04
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,9	0,62	-	3,39	92,04	-	0,53	0,42	0,1
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,84	0,29	-	1,15	-	97,38	0,15	0,17	0,02
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,74	0,56	-	2,27	-	94,72	0,37	0,31	0,03
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	2,76	0,67	-	3,19	-	92,33	0,49	0,38	0,18
Смешивание в течение 5 минут со скоростью 250 об/мин									
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	0,82	0,74	96,66	1,27	-	-	0,22	0,27	0,02
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	1,73	1,09	94,64	1,44	-	-	0,64	0,29	0,17
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	3,07	1,19	92,41	2,09	-	-	0,69	0,32	0,23

Таблица 3.8 – Физические и технологические свойства порошковых смесей, полученных в планетарной мельнице при повышенных скоростях смешивания

Порошковая композиция	Средний размер порошковых частиц, мкм	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
Смешивание в течение 1 минуты со скоростью 300 об/мин				
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	45...75	8,54	2,09	0,92
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	40...70	8,19	1,75	1,12
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	35...65	7,8	1,68	1,76
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	25...65	8,43	2,59	0,78
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	20...60	8,09	2,48	1,44
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	20...55	7,77	2,27	1,71
Смешивание в течение 1 минуты со скоростью 250 об/мин				
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	70...240	2,71	0,67	1,77
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	65...235	2,72	0,84	2,03
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	60...230	2,73	0,96	2,94
Смешивание в течение 5 минут со скоростью 300 об/мин				
Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	40...75	8,54	2,11	0,84
Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	35...70	8,19	1,89	1,27
Cu+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	30...65	7,8	1,74	1,63
Ni+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	25...60	8,43	2,67	0,73
Ni+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	20...55	8,09	2,59	1,17
Ni+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	20...50	7,77	2,33	1,31
Смешивание в течение 5 минут со скоростью 250 об/мин				
Al+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	65...235	2,71	0,73	1,62
Al+5%(SiC+Si ₃ N ₄)	60...230	2,72	0,86	1,87
Al+7,5%(SiC+Si ₃ N ₄)	55...225	2,73	1,04	2,33

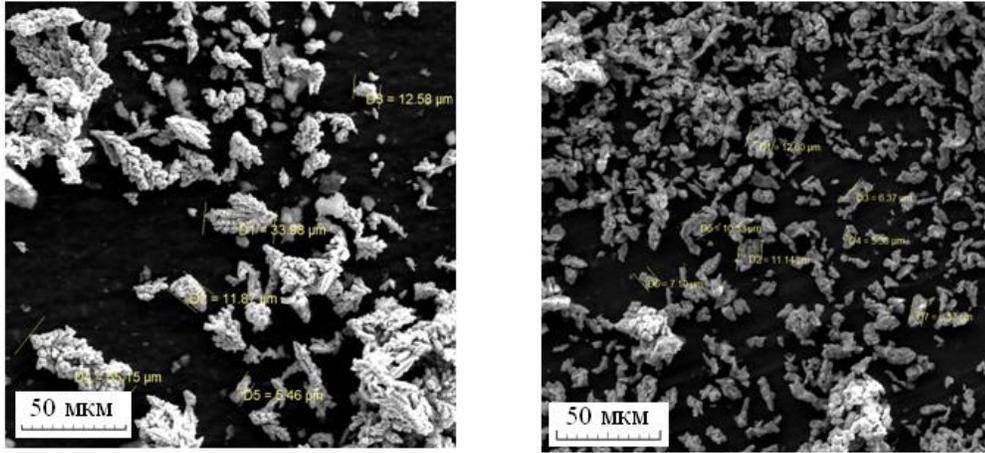
Согласно таблицам 3.7 и 3.8, с увеличением времени смешивания в исследуемых порошках наблюдается уменьшение среднего размера частиц. С

увеличением содержания армирующей фазы в рассматриваемых композициях на порошках – носителях медь и никель наблюдается уменьшение компактной плотности и насыпной плотности, и увеличение удельной поверхности. А в приготовленных смесях на порошке – носителе алюминий отмечается увеличение компактной плотности, удельной поверхности и насыпной плотности с увеличением содержания армирующей фазы. Все порошковые композиции не обладают текучестью. Из рассмотренных режимов смешивания лучшая однородность смеси на порошках – носителях медь и никель, плотности которых превосходят плотности порошков марки СВС-Аз почти в 3 раза, наблюдается при смешивании в планетарной мельнице в течение максимального времени - 5 минут со скоростью 300 об/мин. Смешивание композиций на порошке – носителе алюминий, плотность которого и плотность порошков марки СВС-Аз отличаются незначительно, целесообразно проводить в планетарной мельнице в течение минимального времени - 1 минуты со скоростью 250 об/мин, чтобы исключить наклеп порошка. Кроме того, значения вариационного коэффициента при получении порошковых смесей в планетарной мельнице изменяются:

- при смешивании в течение 1 минуты: от 5 до 7% - для составов Cu-(SiC+Si₃N₄) и Ni-(SiC+Si₃N₄); от 3 до 5% - для состава Al-(SiC+Si₃N₄);

- при смешивании в течение 5 минуты: от 3 до 5% - для составов Cu-(SiC+Si₃N₄) и Ni-(SiC+Si₃N₄); от ~ 3 до 5% - для состава Al-(SiC+Si₃N₄).

На рисунках 3.20 – 3.25 представлены полученные при повышенных скоростях смешивания порошковые композиции Cu-(SiC+Si₃N₄), Ni-(SiC+Si₃N₄) и Al-(SiC+Si₃N₄) с максимальным и минимальным содержанием армирующих фаз азидной технологии СВС.

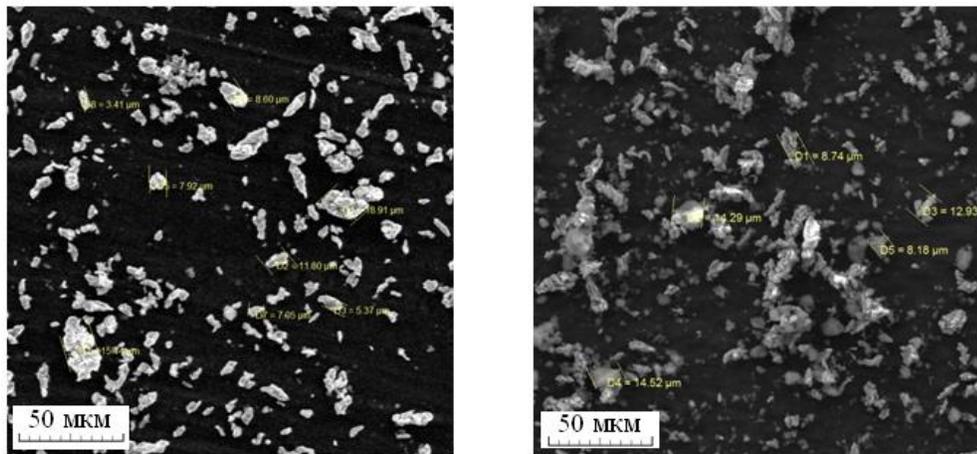


а)

б)

а) – Cu+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Cu+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.20 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 1 минуты

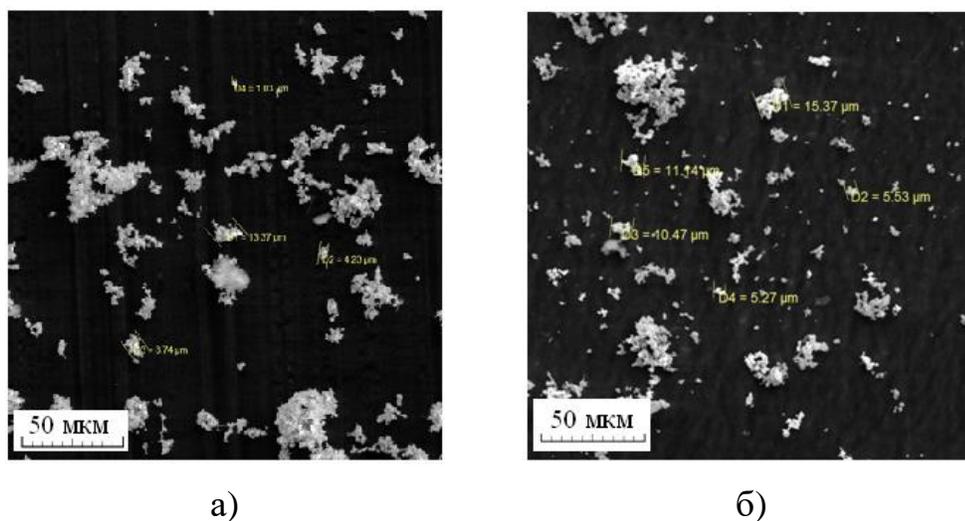


а)

б)

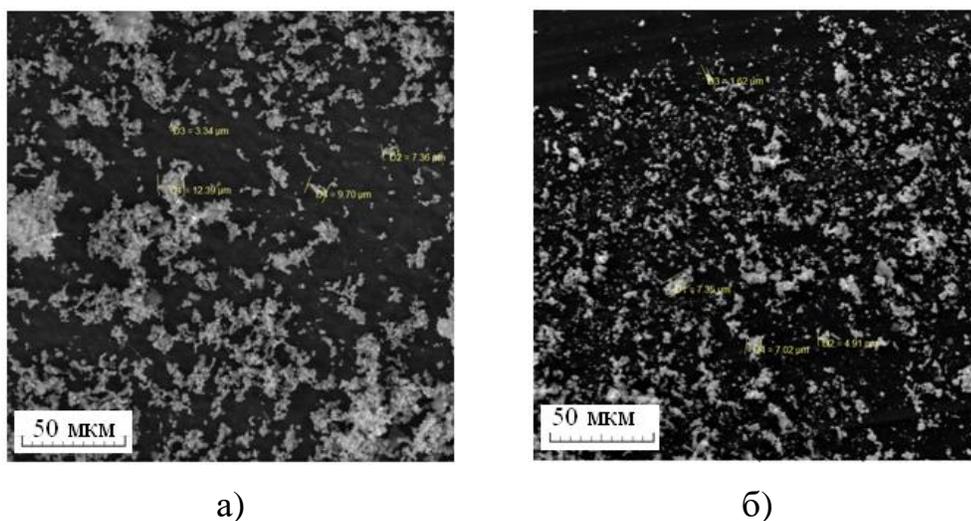
а) – Cu+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Cu+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.21 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 5 минут



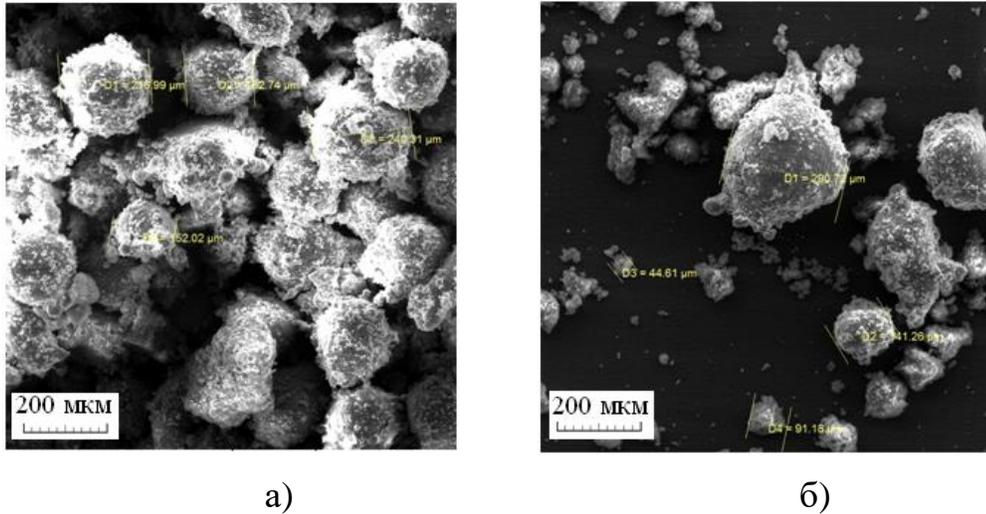
a) – Ni+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Ni+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.22 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 1 минуты



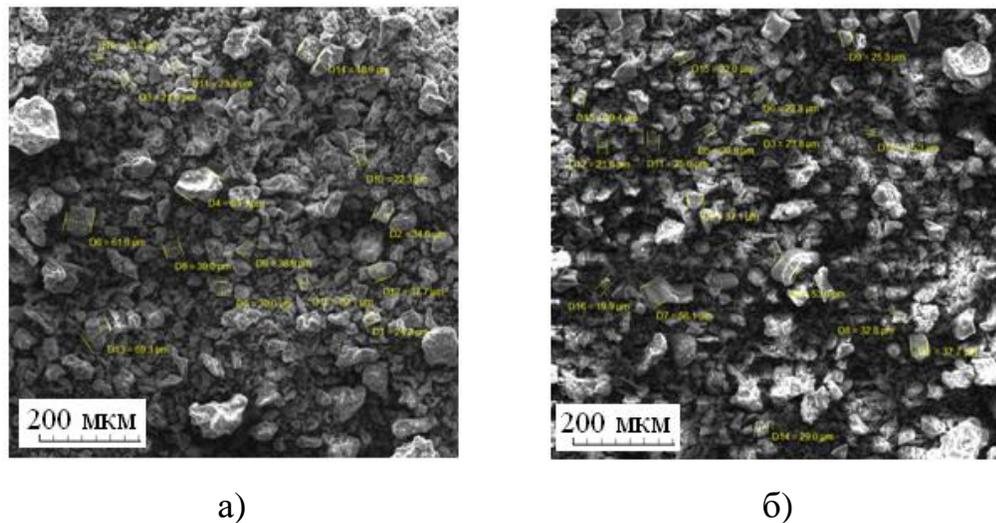
a) – Ni+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Ni+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.23 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 5 минуты



а) – Al+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Al+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.24 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 1 минуты



а) – Al+2,5% (SiC+Si₃N₄); б) – Al+7,5% (SiC+Si₃N₄)

Рисунок 3.25 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 5 минуты

Согласно рисункам 3.20 – 3.25, с увеличением времени смешивания порошков в исследуемых композициях увеличивается количество частиц иррегулярных очертаний, а также частиц осколочной формы. Однако в порошках на основе меди

видны частицы дендритной формы, в порошках на основе никеля частицы пластинчатой формы не наблюдаются, а частицы каплевидной формы в порошках на основе алюминия присутствуют в композициях, полученных смешиванием в течение 1 минуты.

Проведенные исследования показали, что для приготовления порошковых смесей для изготовления нанопорошковых псевдолигатур составов Cu-(SiC+Si₃N₄) и Ni-(SiC+Si₃N₄) целесообразно проводить механическое смешивание в планетарной мельнице в течение максимального времени (5 минут) с повышенной скоростью 300 об/мин, а состава Al-(SiC+Si₃N₄) – в течение минимального времени (1 минуты) с несколько меньшей скоростью 250 об/мин. Очевидно, такие интенсивные режимы смешивания в планетарной мельнице сопровождаются механоактивацией порошков [178]. Поэтому дальнейшие исследования по получению порошковых композиций на порошках – носителях медь, никель и алюминий, содержащих нанопорошки марки СВС-Аз Si₃N₄ и AlN, проводились по указанным режимам механического смешивания с механоактивацией. Полученные результаты представлены ниже.

3.2.2 Приготовление смесей керамического нанопорошка Si₃N₄ с различными металлическими порошками-носителями

В таблицах 3.9 и 3.10 представлены средний химический состав, физические и технологические свойства полученных порошковых композиций Cu-Si₃N₄, Ni-Si₃N₄ и Al-Si₃N₄ по результатам пяти измерений.

Таблица 3.9 - Химический состав полученных порошков при смешивании в планетарной мельнице

Порошковая композиция	Состав порошковых смесей, % (вес.)					
	Cu	Ni	Al	O	Si	N
Смешивание в течение 5 минут со скоростью 300 об/мин						
Cu+2,5%Si ₃ N ₄	97,32	-	-	0,74	1,15	0,79
Cu+5%Si ₃ N ₄	94,73	-	-	0,68	2,5	2,09
Cu+7,5%Si ₃ N ₄	92,42	-	-	0,63	3,97	2,98
Ni+2,5%Si ₃ N ₄	-	97,27	-	0,79	1,24	0,7
Ni+5%Si ₃ N ₄	-	94,68	-	0,71	2,63	1,98
Ni+7,5%Si ₃ N ₄	-	92,33	-	0,67	3,77	3,23
Смешивание в течение 1 минуты со скоростью 250 об/мин						
Al+2,5%Si ₃ N ₄	-	-	97,12	0,83	1,27	0,78
Al+5%Si ₃ N ₄	-	-	94,52	0,72	2,44	2,32
Al+7,5%Si ₃ N ₄	-	-	92,08	0,67	3,69	3,56

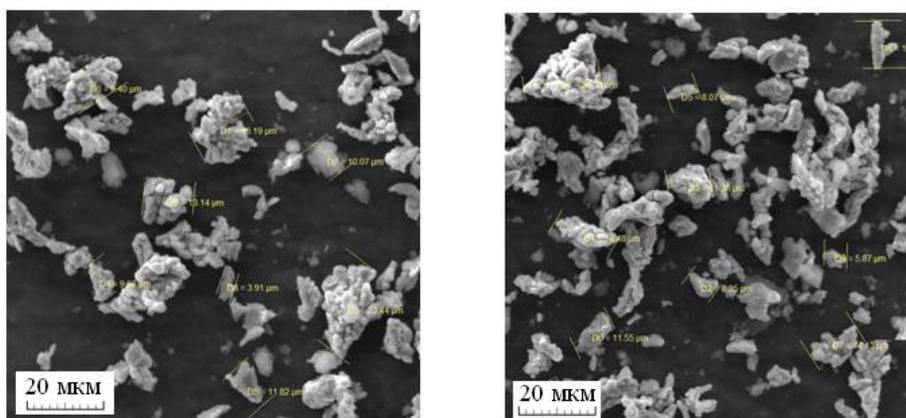
Согласно таблице 3.9, во всех полученных порошках присутствует кислород (не более 1%). Во всех приготовленных композициях отмечается наличие компонентов (Si и N) нанопорошка марки СВС-Аз Si₃N₄, содержание которых повышается при увеличении содержания армирующей фазы Si₃N₄ в приготовленных композициях.

Таблица 3.10 – Физические и технологические свойства полученных в планетарной мельнице порошков

Порошковая композиция	Средний размер порошковых частиц, мкм	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
Смешивание в течение 5 минут со скоростью 300 об/мин				
Cu+2,5%Si ₃ N ₄	45...80	8,54	2,17	1,33
Cu+5%Si ₃ N ₄	40...75	8,19	1,93	1,57
Cu+7,5%Si ₃ N ₄	35...70	7,87	1,84	1,68
Ni+2,5%Si ₃ N ₄	40...70	8,43	2,15	1,27
Ni+5%Si ₃ N ₄	35...65	8,09	2,03	1,64
Ni+7,5%Si ₃ N ₄	30...60	7,78	1,87	1,86
Смешивание в течение 1 минуты со скоростью 250 об/мин				
Al+2,5%Si ₃ N ₄	65...230	2,71	0,73	1,74
Al+5%Si ₃ N ₄	60...225	2,72	0,68	1,92
Al+7,5%Si ₃ N ₄	55...220	2,73	0,58	2,16

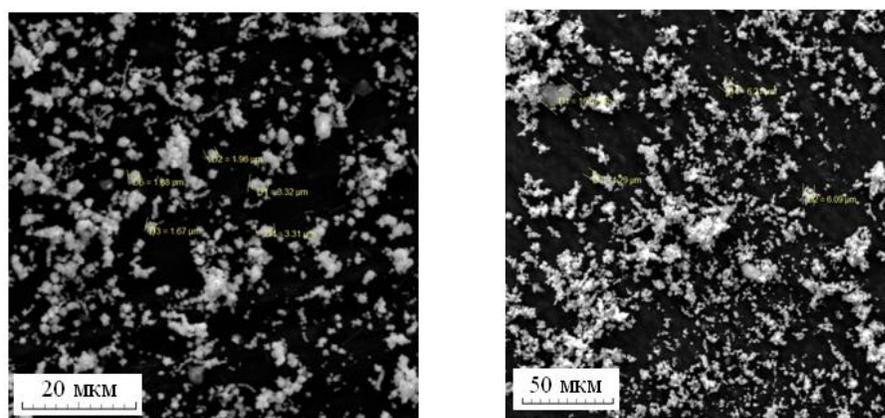
Согласно таблице 3.10, с увеличением содержания армирующей фазы Si₃N₄ в порошках Cu-Si₃N₄ и Ni-Si₃N₄ отмечается уменьшение среднего размера порошковых частиц, компактной плотности и насыпной плотности, а удельная поверхность, наоборот, увеличивается. В порошках Al-Si₃N₄ с увеличением содержания армирующей фазы Si₃N₄ наблюдается уменьшение среднего размера порошковых частиц и насыпной плотности, а удельная поверхность и компактная плотность, наоборот, увеличиваются. Все порошковые композиции не обладают текучестью.

На рисунках 3.26 – 3.28 представлены полученные порошковые композиции Cu-Si₃N₄, Ni-Si₃N₄ и Al-Si₃N₄ с максимальным и минимальным содержанием армирующих фаз азидной технологии СВС.



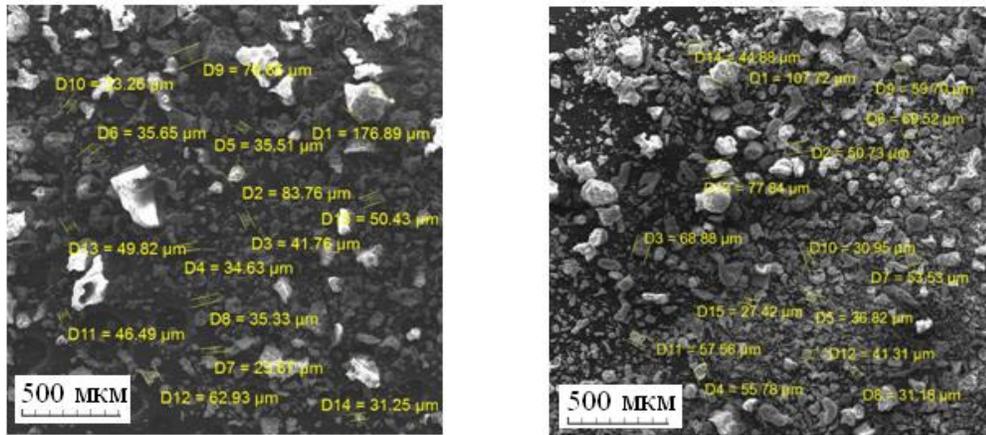
а) б)
а) – Cu+2,5%Si₃N₄; б) – Cu+7,5%Si₃N₄

Рисунок 3.26 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 5 минут



а) б)
а) – Ni+2,5%Si₃N₄; б) – Ni+7,5%Si₃N₄

Рисунок 3.27 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 5 минут



а)

б)

а) – Al+2,5%Si₃N₄; б) – Al+7,5%Si₃N₄

Рисунок 3.28 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 1 минуты

Согласно рисункам 3.26 – 3.28, в приготовленных порошковых композициях в основном присутствуют частицы иррегулярных очертаний и осколочной формы, что объясняется высокой скоростью смешивания исходных порошков.

Значения вариационного коэффициента изменяются от 3 до 4% для порошков Cu-Si₃N₄ и Ni-Si₃N₄, полученных механоактивацией в течение 5 минут, от 4 до 5% - для порошка Al-Si₃N₄, полученного механоактивацией в течение 1 минуты.

3.2.3 Приготовление смесей керамического нанопорошка AlN с различными металлическими порошками-носителями

В таблицах 3.11 и 3.12 представлены средний химический состав, физические и технологические свойства полученных порошковых композиций Cu-AlN, Ni-AlN и Al-AlN по результатам пяти измерений.

Таблица 3.11 - Химический состав полученных порошков при смешивании в планетарной мельнице

Порошковая композиция	Состав порошковых смесей, % (вес.)						
	N	O	Al	Cu	F	Na	Ni
Смешивание в течение 5 минут со скоростью 300 об/мин							
Cu+2,5%AlN	0,28	0,21	1,22	97,38	0,91	-	-
Cu+5%AlN	0,81	0,42	2,33	94,68	1,25	0,51	-
Cu+7,5%AlN	1,07	0,59	2,78	92,34	2,44	0,78	-
Ni+2,5%AlN	0,33	0,18	1,32	-	0,77	-	97,4
Ni+5%AlN	0,97	0,34	2,19	-	1,14	0,44	94,92
Ni+7,5%AlN	1,15	0,58	2,68	-	2,28	0,58	92,73
Смешивание в течение 1 минуты со скоростью 250 об/мин							
Al+2,5%AlN	0,19	0,44	98,54	-	0,83	-	-
Al+5%AlN	0,76	0,68	97,08	-	1,09	0,39	-
Al+7,5%AlN	1,06	0,89	95,91	-	1,46	0,68	-

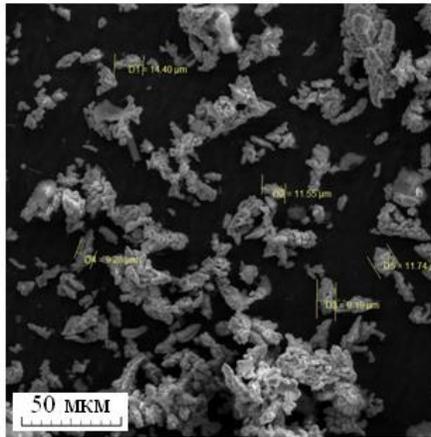
Согласно таблице 3.11, в составе приготовленных порошков присутствует кислород, но его содержание также не превышает 1%. Кроме того, в исследуемых композициях отмечается наличие компонентов криолита (Na и F), однако присутствие Na обнаруживается в исследуемых порошках при содержании армирующей фазы более 2,5%.

Таблица 3.12 – Физические и технологические свойства полученных в планетарной мельнице порошков

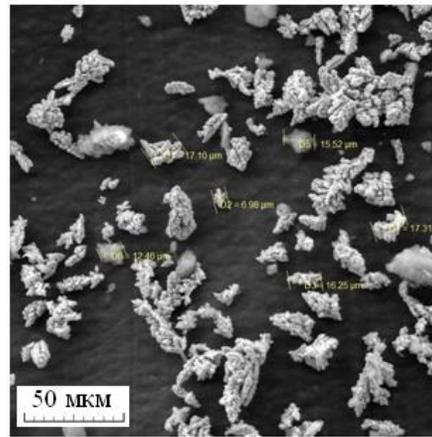
Порошковая композиция	Средний размер порошковых частиц, мкм	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
Смешивание в течение 5 минут со скоростью 300 об/мин				
Cu+2,5%AlN	35...70	8,51	2,36	1,46
Cu+5%AlN	30...65	8,14	1,97	1,68
Cu+7,5%AlN	25...60	7,79	1,64	1,74
Ni+2,5%AlN	30...65	8,4	2,22	1,37
Ni+5%AlN	25...60	8,04	1,84	1,54
Ni+7,5%AlN	20...55	7,71	1,69	1,71
Смешивание в течение 1 минуты со скоростью 250 об/мин				
Al+2,5%AlN	60...235	2,71	0,98	1,66
Al+5%AlN	55...230	2,72	0,83	1,84
Al+7,5%AlN	50...225	2,74	0,77	2,07

Согласно таблице 3.12, с увеличением содержания армирующей фазы AlN в порошках Cu-AlN и Ni-AlN отмечается уменьшение среднего размера порошковых частиц, компактной плотности и насыпной плотности, а удельная поверхность, наоборот, увеличивается. В порошках Al-AlN с увеличением содержания армирующей фазы AlN наблюдается уменьшение среднего размера порошковых частиц и насыпной плотности, а удельная поверхность и компактная плотность, наоборот, увеличиваются. Все порошковые композиции не обладают текучестью.

На рисунках 3.29 – 3.31 представлены полученные порошковые композиции Cu-AlN, Ni-AlN и Al-AlN с максимальным и минимальным содержанием армирующих фаз азидной технологии СВС.



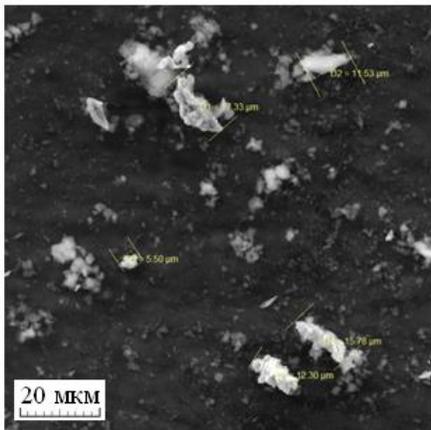
а)



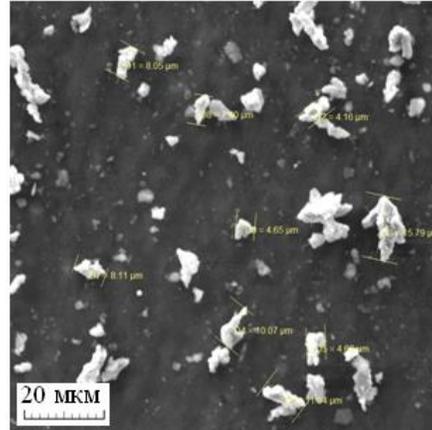
б)

а) – Cu+2,5% AlN; б) – Cu+7,5% AlN

Рисунок 3.29 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 5 минут



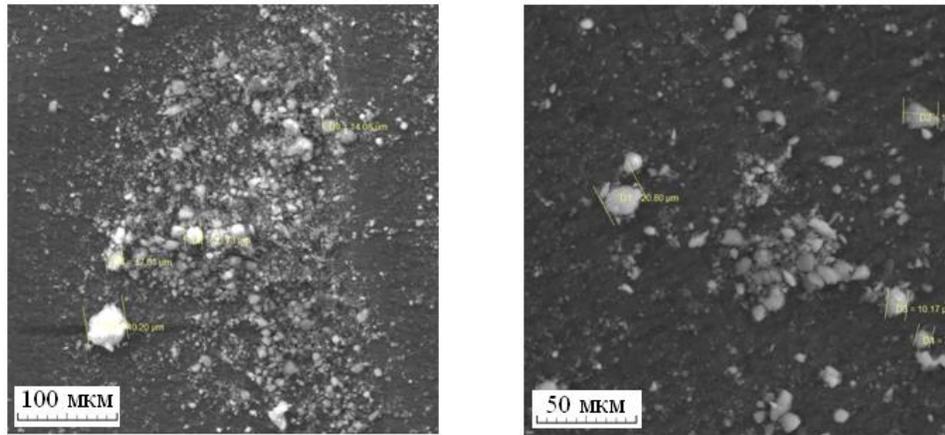
а)



б)

а) – Ni+2,5% AlN; б) – Ni+7,5% AlN

Рисунок 3.30 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 5 минут



а)

б)

а) – Al+2,5% AlN; б) – Al+7,5% AlN

Рисунок 3.31 – Микрофотографии частиц порошков в насыпном состоянии при смешивании в планетарной мельнице в течение 1 минуты

Согласно рисункам 3.29 – 3.31, в приготовленных порошковых композициях видны частицы иррегулярных очертаний и осколочной формы из-за высокой скорости смешивания исходных порошков.

Значения вариационного коэффициента изменяются от 4 до 5% для порошков Cu-AlN и Ni-AlN, полученных механоактивацией в течение 5 минут, от 5 до 6% - для порошка Al-AlN, полученного механоактивацией в течение 1 минуты.

Далее из полученных в разделе 3.1 порошков были приготовлены порошковые брикеты псевдолигатур.

3.3 Прессование порошковых смесей для получения брикетов нанопорошковых псевдолигатур

Прессование приготовленных смесей керамических нанопорошков марки СВС-Аз с различными металлическими порошками-носителями проводилось в цилиндрических пресс-формах с внутренним диаметром 18, 20 и 25 мм. Было выбрано одностороннее прессование. Извлекались полученные прессовки вручную. Масса

насыпки порошка составляла от 2 до 5 граммов: при меньшей массе возникали трудности с выниманием брикетов из матрицы, а при большей массе – брикеты получались разноплотными по высоте. Однако при прессовании порошков в пресс-формах с диаметром 20 и 25 мм возникали трудности с заклиниванием пресс-форм в процессе вынимания готовых прессовок из-за малой их толщины, что усложняло технологический процесс их изготовления. Поэтому ниже представлены результаты получения брикетов массой 2-5 граммов псевдолигатур в пресс-формах с диаметром 18 мм.

Поскольку прессовки псевдолигатур предназначались для последующего ввода их в расплавы алюминиевых сплавов, целесообразно получить брикеты с пористостью 10...15%, так как более пористые псевдолигатуры осыпались, что приводило к невозможности точного дозирования вводимых элементов, а применение более плотных прессовок будет увеличивать время выдержки расплава после их ввода.

3.3.1 Прессование порошков Cu-(SiC+Si₃N₄), Ni-(SiC+Si₃N₄) и Al-(SiC+Si₃N₄)

При прессовании порошков Cu-(SiC+Si₃N₄) давление прессования изменяли от 80 до 320 МПа. Ниже, на рисунке 3.32, представлена зависимость изменения пористости псевдолигатур от давления прессования.

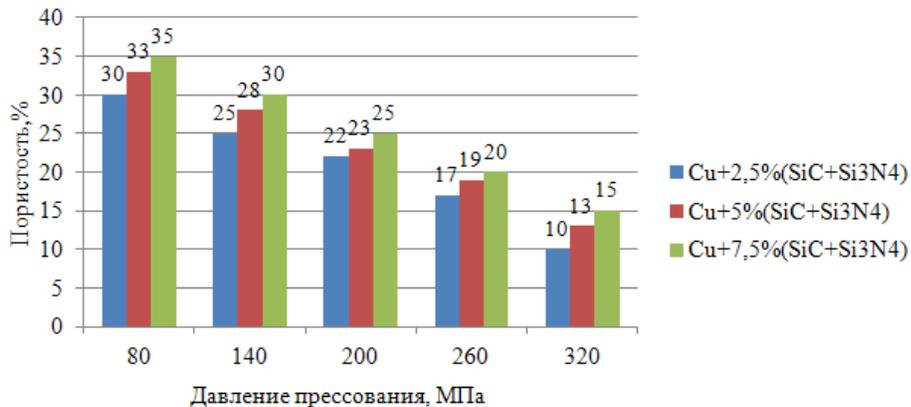


Рисунок 3.32 - Зависимость пористости брикетов Cu-(SiC+Si₃N₄) от давления прессования

При прессовании порошков Ni-(SiC+Si₃N₄) давление прессования изменяли от 65 до 700 МПа. Ниже, на рисунке 3.33, представлена зависимость изменения пористости псевдолигатур от давления прессования.

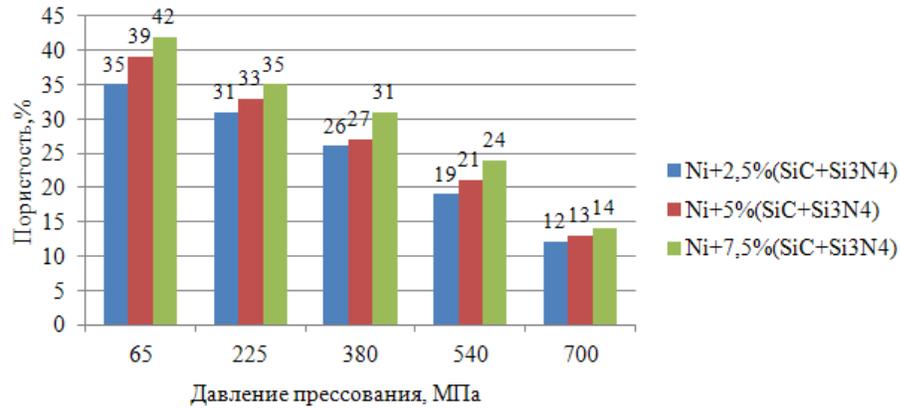


Рисунок 3.33 - Зависимость пористости брикетов Ni-(SiC+Si₃N₄) от давления прессования

При прессовании порошков Al-(SiC+Si₃N₄) давление прессования изменяли от 25 до 105 МПа. Ниже, на рисунке 3.34, представлена зависимость изменения пористости псевдолигатур от давления прессования.

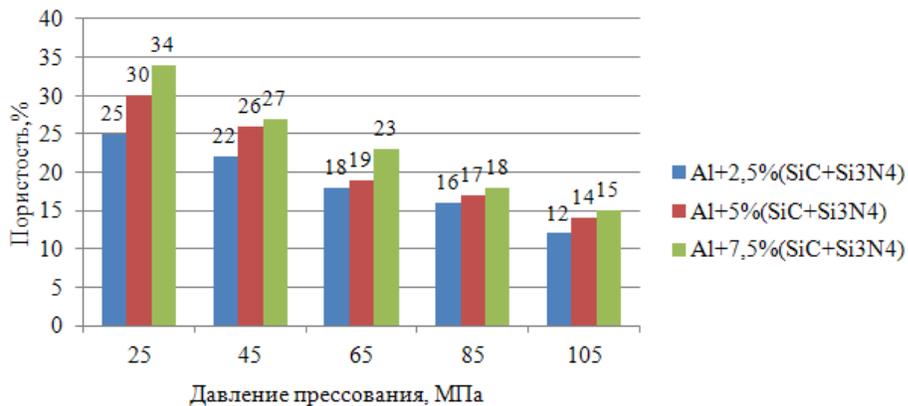


Рисунок 3.34 - Зависимость пористости брикетов Al-(SiC+Si₃N₄) от давления прессования

Согласно рисункам, 3.32 – 3.34, с увеличением давления прессования пористость уменьшается. Однако с увеличением содержания армирующей фазы марки СВС-Аз в исследуемых порошках наблюдается снижение их прессуемости. Большая пористость отмечается в образцах, содержащих максимальное количество армирующих фаз марки СВС-Аз и составляет: 35% - у образца $\text{Cu}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$, полученного с давлением прессования 80 МПа; 42% - у образца $\text{Ni}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$, полученного с давлением прессования 65 МПа и 34% - у образца $\text{Al}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$, полученного с давлением прессования 25 МПа. Минимальная пористость наблюдается в образце $\text{Cu}+2,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$, полученном с давлением прессования 320 МПа, и составляет 10%; в образце $\text{Ni}+2,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$, полученном с давлением прессования 700 МПа, и составляет 12%; в образце $\text{Al}+2,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$, полученном с давлением прессования 105 МПа, и составляет 12%.

3.3.2 Прессование порошков $\text{Cu-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Ni-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Al-Si}_3\text{N}_4$

При прессовании порошков $\text{Cu-Si}_3\text{N}_4$ давление прессования изменяли от 80 до 320 МПа. Ниже, на рисунке 3.35, представлена зависимость изменения пористости псевдолигатур от давления прессования.

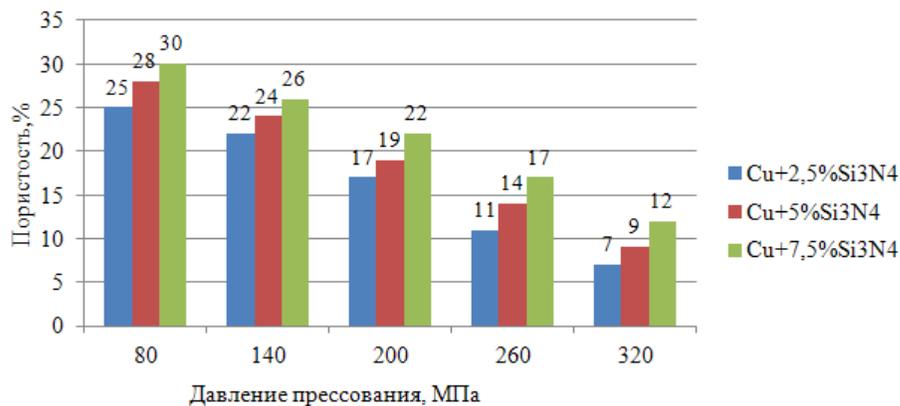


Рисунок 3.35 - Зависимость пористости брикетов $\text{Cu-Si}_3\text{N}_4$ от давления прессования

При прессовании порошков $\text{Ni-Si}_3\text{N}_4$ давление прессования изменяли от 65 до 700 МПа. Ниже, на рисунке, 3.36, представлена зависимость изменения пористости псевдолигатур от давления прессования.

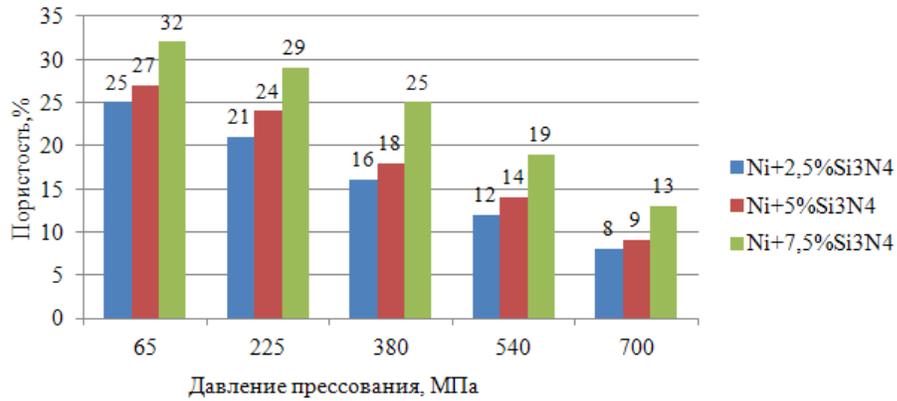


Рисунок 3.36 - Зависимость пористости брикетов $\text{Ni-Si}_3\text{N}_4$ от давления прессования

При прессовании порошков $\text{Al-Si}_3\text{N}_4$ давление прессования изменяли от 25 до 105 МПа. Ниже, на рисунке 3.37, представлена зависимость изменения пористости псевдолигатур от давления прессования.

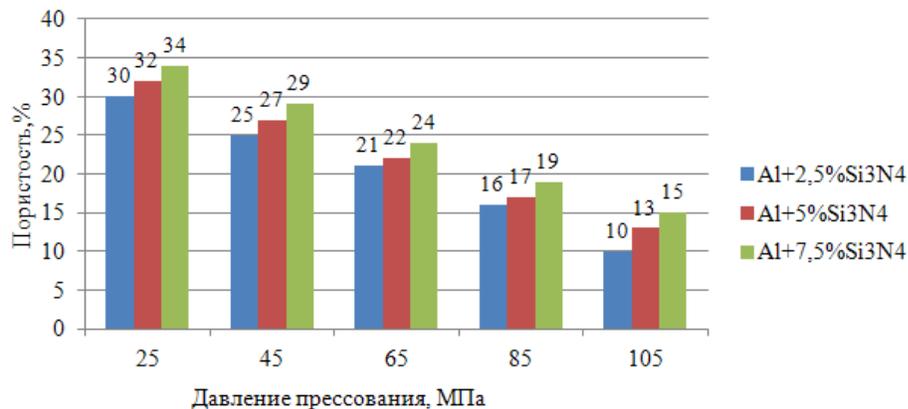


Рисунок 3.37 - Зависимость пористости брикетов $\text{Al-Si}_3\text{N}_4$ от давления прессования

Согласно рисункам, 3.35 – 3.37, максимальная пористость отмечается в образцах, содержащих максимальное количество армирующих фаз марки СВС-Аз и составляет: 30% - у образца $\text{Cu}+7,5\%\text{Si}_3\text{N}_4$, полученного с давлением прессования 80 МПа; 32% - у образца $\text{Ni}+7,5\%(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$, полученного с давлением прессования 65 МПа и 34% - у образца $\text{Al}+7,5\%\text{Si}_3\text{N}_4$, полученного с давлением прессования 25 МПа. Минимальная пористость наблюдается в образце $\text{Cu}+2,5\%\text{Si}_3\text{N}_4$, полученном с давлением прессования 320 МПа, и составляет 7%; в образце $\text{Ni}+2,5\%\text{Si}_3\text{N}_4$, полученном с давлением прессования 700 МПа, и составляет 8%; в образце $\text{Al}+2,5\%\text{Si}_3\text{N}_4$, полученном с давлением прессования 105 МПа, и составляет 10%.

3.3.3 Прессование порошков Cu-AlN, Ni-AlN и Al-AlN

При прессовании порошков Cu-AlN давление прессования изменяли от 80 до 320 МПа. Ниже, на рисунке 3.38, представлена зависимость изменения пористости псевдолигатур от давления прессования.

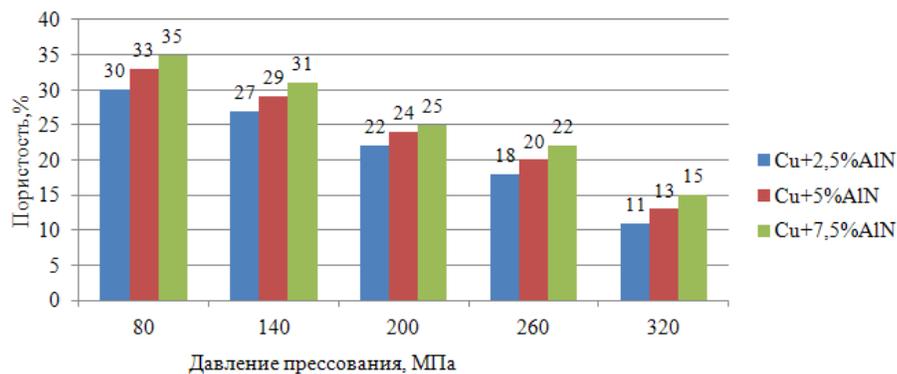


Рисунок 3.38 - Зависимость пористости брикетов Cu-AlN от давления прессования

При прессовании порошков Ni-AlN давление прессования изменяли от 65 до 700 МПа. Ниже, на рисунке 3.39, представлена зависимость изменения пористости псевдолигатур от давления прессования.

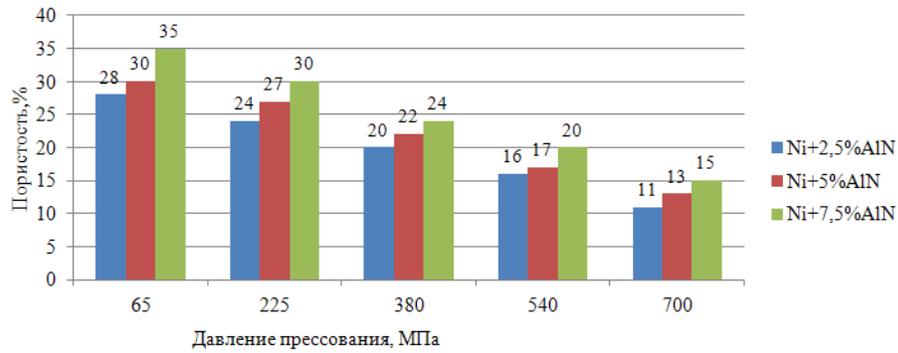


Рисунок 3.39 - Зависимость пористости брикетов Ni-AlN от давления прессования

При прессовании порошков Al-AlN давление прессования изменяли от 25 до 105 МПа. Ниже, на рисунке 3.40, представлена зависимость изменения пористости псевдолигатур от давления прессования.

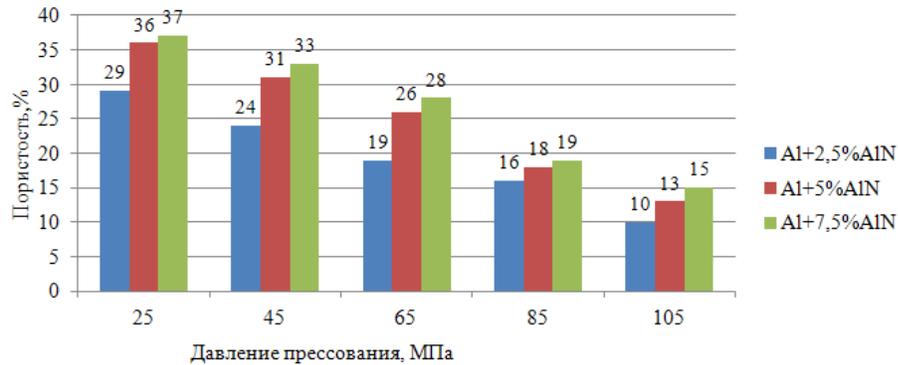


Рисунок 3.40 - Зависимость пористости брикетов Al-AlN от давления прессования

Согласно рисункам, 3.38 – 3.40, большая пористость отмечается в образцах, содержащих максимальное количество армирующих фаз марки СВС-Аз и составляет: 35% - у образца Ni+7,5%AlN, полученного с давлением прессования 65 МПа; и 37% - у образца Al+7,5%AlN, полученного с давлением прессования 25 МПа. Минимальная

пористость наблюдается в образце $\text{Cu}+2,5\%\text{AlN}$, полученном с давлением прессования 320 МПа, и составляет 11%; в образце $\text{Ni}+2,5\%\text{AlN}$, полученном с давлением прессования 700 МПа, и составляет 11%; в образце $\text{Al}+2,5\%\text{AlN}$, полученном с давлением прессования 105 МПа, и составляет 10%.

3.4 Выводы

1. Длительное по времени и относительно медленное по скорости смешивание металлических порошков - носителей и керамических нанопорошков марки СВС-Аз в шаровой мельнице приводит к насыщению кислородом, загрязнению порошковых смесей и не позволяет достичь равномерного распределения компонентов в смесях.

2. Применение планетарной мельницы с более интенсивным смешиванием и механоактивацией порошков - носителей и нанопорошков марки СВС-Аз позволяет сократить время смешивания, уменьшить окисление, загрязнение композиций и улучшить однородность их смеси.

3. Определены оптимальные технологические режимы получения в планетарной мельнице смесей нанопорошков марки СВС-Аз ($\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$), Si_3N_4 и AlN с различными металлическими порошками-носителями (Cu , Ni , Al) для изготовления нанопорошковых псевдолигатур:

- смешивание в течение максимального времени 5 минут со скоростью 300 об/мин с порошками – носителями медь или никель;

- смешивание в течение минимального времени 1 минуты со скоростью 250 об/мин с порошком – носителем алюминий.

4. Определены давления прессования полученных смесей для изготовления брикетов нанопорошковых псевдолигатур с пористостью от 10 до 15%:

- 320 МПа для порошковой смеси $\text{Cu}-(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$ с содержанием армирующей фазы ($\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$) от 2,5 до 7,5%;

- 700 МПа для порошков Ni-(SiC+Si₃N₄), содержащих упрочняющую фазу (SiC+Si₃N₄) от 2,5 до 7,5%;
- 105 МПа для порошков Al-(SiC+Si₃N₄), содержащих упрочняющую фазу (SiC+Si₃N₄) от 2,5 до 7,5%;
- 260 МПа для порошков Cu+2,5%Si₃N₄ и Cu+5%Si₃N₄, и 320 МПа для порошка Cu+7,5%Si₃N₄;
- 540 МПа для порошков Ni+2,5%Si₃N₄ и Ni+5%Si₃N₄, и 700 МПа для порошка Ni+7,5%Si₃N₄;
- 105 МПа для порошков Al-Si₃N₄, содержащих упрочняющую фазу Si₃N₄ от 2,5 до 7,5%;
- 320 МПа для порошков Cu-AlN, содержащих упрочняющую фазу AlN от 2,5 до 7,5%;
- 700 МПа для порошков Ni-AlN, содержащих упрочняющую фазу AlN от 2,5 до 7,5%;
- 105 МПа для порошков Al-AlN, содержащих упрочняющую фазу AlN от 2,5 до 7,5%.

5. Размеры (диаметр и высота) получаемых брикетов псевдолигатур выбирались с учетом следующего: при большом соотношении высоты и диаметра получаемых брикетов (2 и более) и малом этом соотношении (0,1 и менее) брикеты псевдолигатур излишне пористые и осыпаются. Опытным путем было определено соотношение высоты и диаметра получаемых брикетов псевдолигатур: от 0,3 до 0,7. Установлено, приготовление брикетов псевдолигатур массой менее 2 граммов является трудоемким из-за налипания прессовки на пуансон. Выявлено, что оптимальная масса псевдолигатур составляет от 2 до 3 граммов.

4 ВВОД НАНОПОРОШКОВЫХ ПСЕВДОЛИГАТУР В АЛЮМИНИЕВЫЙ РАСПЛАВ И ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА УСВОЕНИЕ ИХ РАСПЛАВОМ

4.1 Ввод нанопорошковых псевдолигатур в алюминиевый расплав и влияние наноразмерных частиц на структуру литых материалов

Ввод приготовленных порошковых псевдолигатур, содержащих наночастицы порошков Si_3N_4 , $\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз, в расплав алюминия А7 и АК12 осуществлялся при температурах 850°, 900°, 950° и 1000°С. Время выдержки расплава алюминия после ввода псевдолигатур изменяли от 30 до 45 минут. Расчет количества расплава матричного металла и количества вводимой нанопорошковой псевдолигатуры проводился на получение 100 г массы АМКМ в тигле. Сначала исследовался ввод нанопорошковых лигатур в расплав без воздействия ЭМАП. При вводе псевдолигатур, содержащих 2,5 и 5% нанопорошков Si_3N_4 , $\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз, их растворение и усвоение расплавом наблюдалось при температуре 900°С и выдержке 30 минут. Однако ввести и полностью растворить псевдолигатуры, содержащие 7,5% нанопорошков марки СВС-Аз, не получилось ни с помощью повышения температуры расплава (вплоть до 1000°С), ни с помощью повышения продолжительности выдержки (до 45 минут). При вводе псевдолигатур, содержащих 7,5% нанопорошков марки СВС-Аз, после заливки расплава алюминия в кокиль на дне тигля оставалась часть нерастворившегося брикета псевдолигатуры, массу которого определить невозможно из-за налипания на его поверхность материала матрицы (алюминия) в процессе плавки. Брикет псевдолигатур массой более 3 граммов не растворялись даже за 45 минут.

Поэтому ниже представлены результаты экспериментов, проведенных при вводе нанопорошковых псевдолигатур при температуре 900°С с временем выдержки 30 минут. Экспериментально механическим способом было определено необходимое

количество оборотов стального прутка, используемого для перемешивания расплава после ввода нанопорошковых псевдолигатур: 30 – для псевдолигатур на порошке – носителе медь и 60 – для псевдолигатур на порошках – носителях никель или алюминий.

В ходе экспериментов было установлено, что лучшая растворимость псевдолигатур отмечается при использовании порошка – носителя медь. В таблице 4.1 показан химический состав литых образцов АМКМ, полученных при вводе 2,5 г псевдолигатур с различными нанопорошками марки СВС-Аз.

Таблица 4.1 – Химический состав литых образцов АМКМ

Матричный расплав+псевдолигатура	Состав литых образцов АМКМ, % (вес.)					
	С	О	Al	Cu	Ag	Si
AK12+2,5%(Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄))	4,35	3,08	76,54	2,35	1,12	12,56
AK12+2,5%(Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄))	5,36	2,77	75,55	2,15	1,28	12,89
A7+2,5%(Cu+2,5%(SiC+Si ₃ N ₄))	4,28	4,25	88,26	2,48	0,63	0,1
A7+2,5%(Cu+5%(SiC+Si ₃ N ₄))	5,33	3,7	88,04	2,33	0,47	0,13
AK12+2,5%(Cu+2,5%Si ₃ N ₄)	-	2,48	81,62	2,41	1,32	12,17
AK12+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄)	-	1,16	82,43	2,38	1,65	12,38
A7+2,5%(Cu+2,5%Si ₃ N ₄)	-	3,5	93,38	2,42	0,55	0,15
A7+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄)	-	3,3	93,69	2,35	0,46	0,2
AK12+2,5%(Cu+2,5%AlN)	-	2,83	81,28	2,27	1,18	12,44
AK12+2,5%(Cu+5%AlN)	-	2,96	80,96	2,18	1,28	12,62
A7+2,5%(Cu+2,5%AlN)	-	4,1	92,61	2,39	0,9	-
A7+2,5%(Cu+5%AlN)	-	3,7	92,84	2,31	1,15	-

Согласно таблице 4.1, в составе литых образцов АМКМ наблюдается заметное количество кислорода, наличие которого объясняется тем, что в процессе плавки перемешивание расплава проводилось вручную при периодическом подъеме крышки печи и контакте расплава с воздухом. Наличие более 2% меди во всех образцах

подтверждает растворение и усвоение, то есть фактический ввод, применяемых псевдолигатур. Однако малое вводимое количество нанопорошков марки СВС-Аз (не более 0,125 г) в составе псевдолигатуры дает всего не более 0,125% в составе АМКМ, что делает почти невозможным их обнаружение по представленному выше химическому составу полученных образцов АМКМ. Отсутствие следов натрия и фтора в составе литых АМКМ указывает на то, что примесь криолита Na_3AlF_6 в составе псевдолигатуры играет роль рафинирующего флюса в расплаве алюминиевых сплавов, не содержащих магний, выходит в шлак и в конечный состав АМКМ не входит, не загрязняет АМКМ [135].

По причине слишком малого количества нанопорошков марки СВС-Аз их практически невозможно обнаружить и по фазовому составу литых образцов АМКМ, который, как уже отмечалось, определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «ДРОН-5». На рисунках 4.1 – 4.6 представлены результаты рентгенофазового анализа.

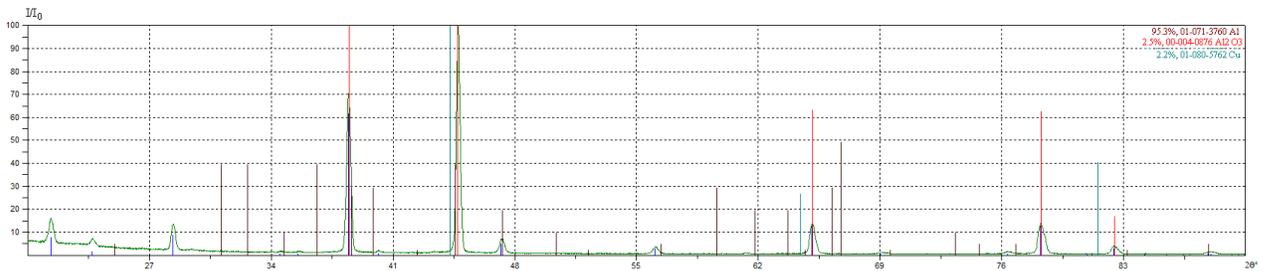


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма литого образца А7+2,5%(Cu+5%Si₃N₄)

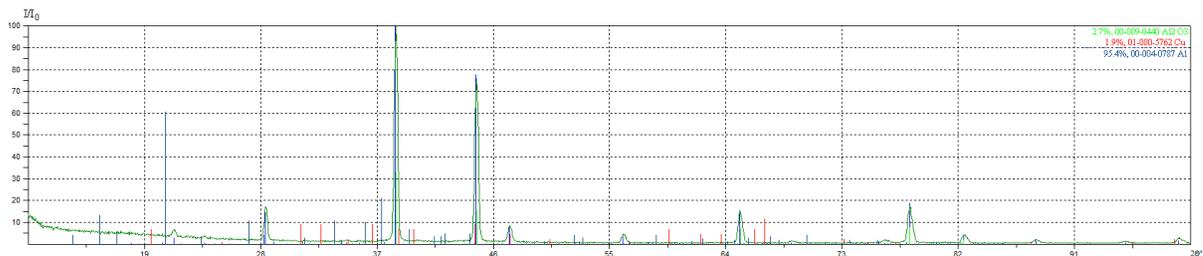


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма литого образца А7+2,5%(Cu+7,5%Si₃N₄)

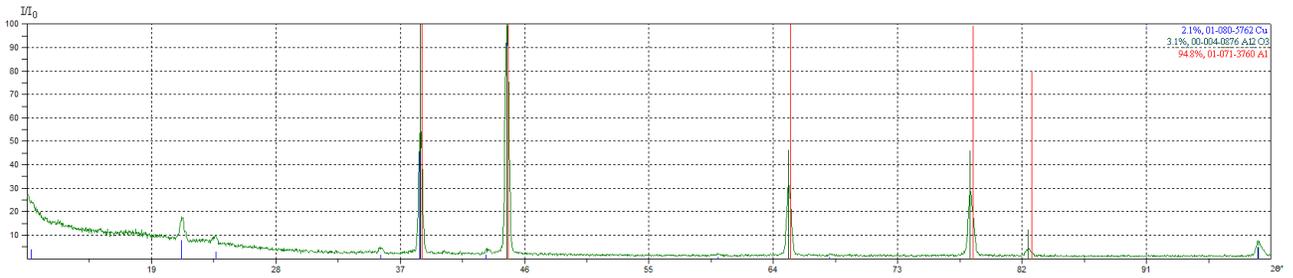


Рисунок 4.3 – Рентгенограмма литого образца А7+2,5%(Cu+5%AlN)

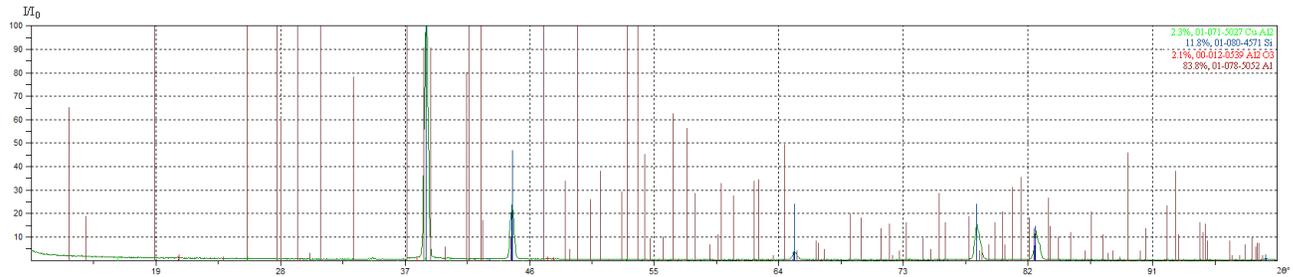


Рисунок 4.4 – Рентгенограмма литого образца АК12+2,5%(Cu+5%Si₃N₄)

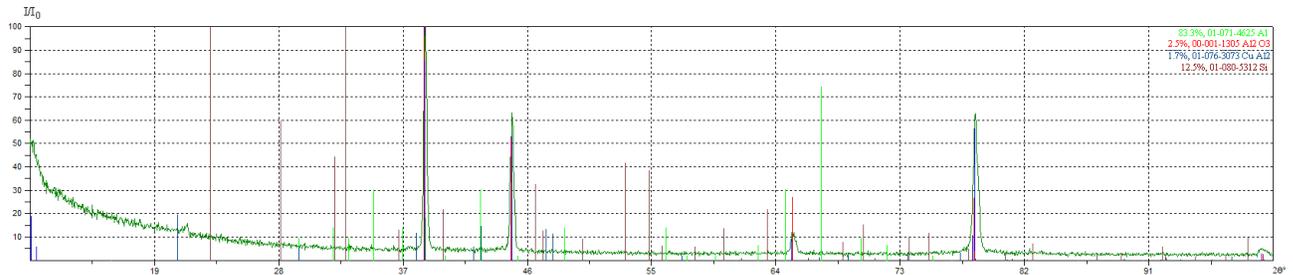


Рисунок 4.5 – Рентгенограмма литого образца АК12+2,5%(Cu+5%Si₃N₄)

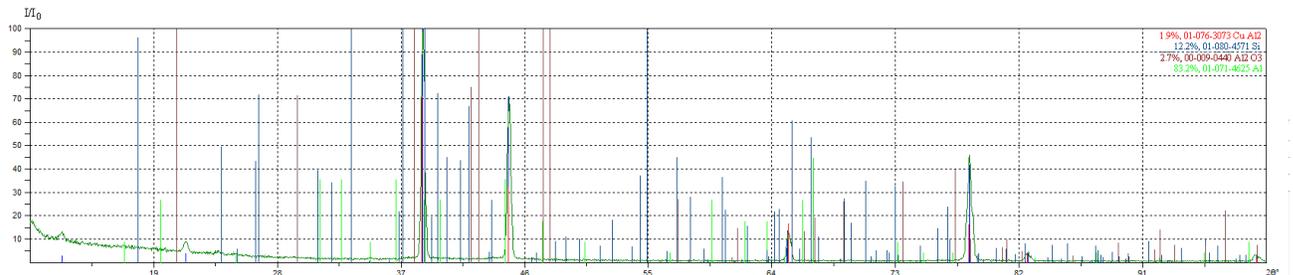


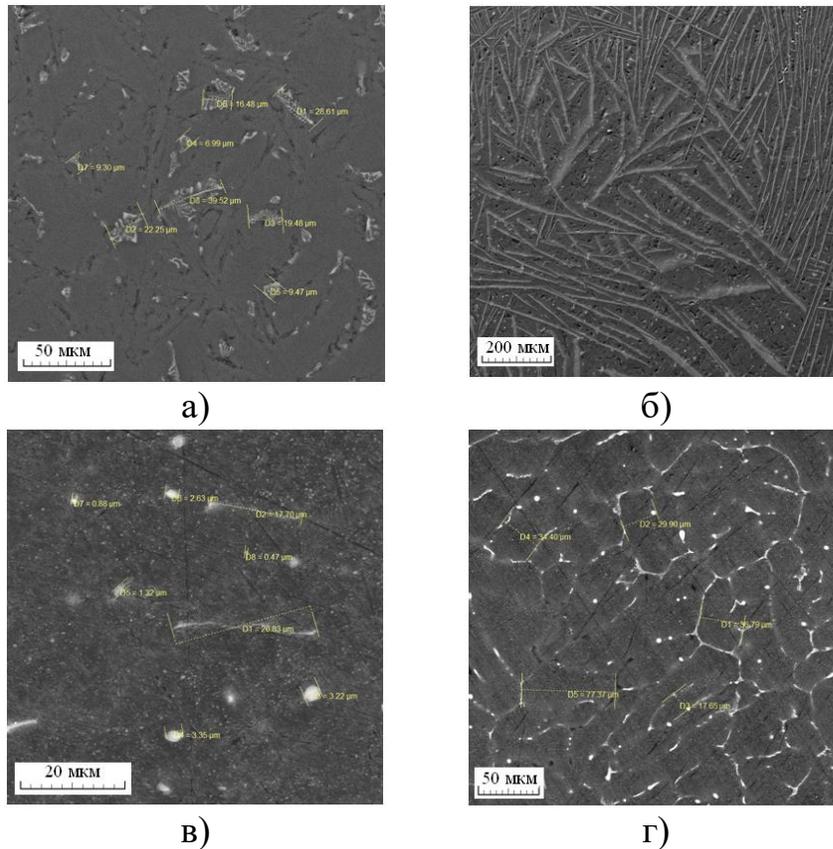
Рисунок 4.6 – Рентгенограмма литого образца АК12+2,5%(Cu+5%(SiC+Si₃N₄))

Согласно рисункам 4.1 – 4.6, по рентгенограммам литых образцов методом корундовых чисел по нескольким одиночным пикам было определено количественное соотношение фаз в полученных образцах АМКМ:

- 1) Al – 95,3%; Cu – 2,2% и Al₂O₃ – 2,5% (в образце А7+2,5%(Cu+5%Si₃N₄));
- 2) Al – 95,4%; Cu – 1,9% и Al₂O₃ – 2,7% (в образце А7+2,5%(Cu+5%(SiC+Si₃N₄)));
- 3) Al – 94,8%; Cu – 2,1% и Al₂O₃ – 3,1% (в образце А7+2,5%(Cu+5%AlN));
- 4) Al – 83,8%; CuAl₂ – 2,3%; Al₂O₃ – 2,1% и Si – 11,8% (в образце АК12+2,5%(Cu+5%Si₃N₄));
- 5) Al – 83,3%; CuAl₂ – 1,7%; Al₂O₃ – 2,5% и Si – 12,5% (в образце АК12+2,5%(Cu+2,5%(SiC+Si₃N₄)));
- 6) Al – 83,2%; CuAl₂ – 1,9%; Al₂O₃ – 2,7% и Si – 12,2% (в образце АК12+2,5%(Cu+5%AlN)).

Во всех исследуемых образцах наблюдается наличие Al₂O₃, что связано с тем, что перемешивание расплава проводилось вручную при открытой крышки печи, это, по-видимому, и привело к насыщению расплава кислородом воздуха. В литых образцах отсутствуют армирующие фазы ввиду малого количества их ввода – всего 5% в составе псевдолигатур. На основании результатов полученных рентгенограмм (рисунки 4.1 – 4.6) по наличию во всех образцах меди (Cu) и соединения (CuAl₂) можно сделать вывод, что армирующая фаза в составе псевдолигатуры в исследуемые образцы была введена. Однако при таком малом содержании армирующей фазы в составе псевдолигатур, она рентгенофазовым анализом не обнаруживается.

На рисунке 4.7 представлены микроструктуры литых образцов АМКМ на основе АК12 и А7, в которые вводились псевдолигатуры Cu-(SiC+Si₃N₄).

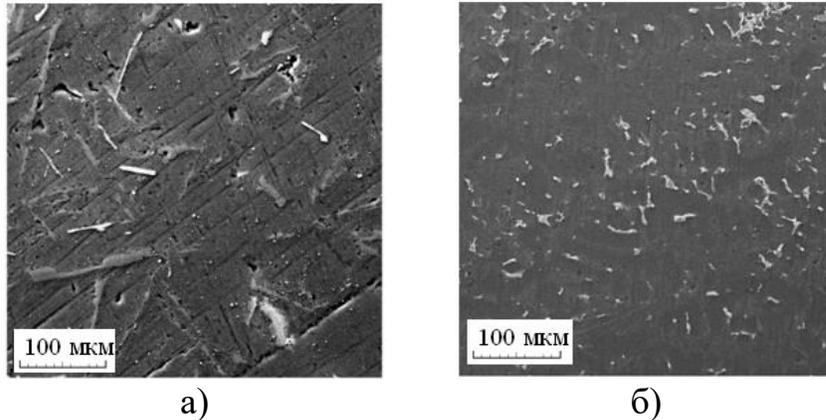


а) - АК12+2,5%(Cu+2,5%(SiC+Si₃N₄)); б) - АК12+2,5%(Cu+5%(SiC+Si₃N₄));
 в) - А7+2,5%(Cu+2,5%(SiC+Si₃N₄)); г) - А7+2,5%(Cu+5%(SiC+Si₃N₄))

Рисунок 4.7 – Микроструктура литых образцов АМКМ

Согласно рисунку 4.7, в структуре полученных литых образцов АМКМ наличие наночастиц вводимой армирующей фазы не обнаруживается из-за малого их размера и количества. Если учесть еще результаты РФА, то можно утверждать, что структура образцов, полученных на основе АК12, представляет собой α твердый раствор алюминия с включениями кремния и включениями алюминида меди CuAl₂; а структура образцов, полученных на основе А7, - α твердый раствор алюминия с включениями меди. Экспериментально отмечено, что лучше вводились псевдолигатуры в расплав АК12, поэтому ниже представлены микроструктуры литых образцов АМКМ, полученных на основе этого сплава АК12.

На рисунке 4.8 представлены микроструктуры литых образцов на основе АК12, в которые вводились псевдолигатуры Cu-Si₃N₄.

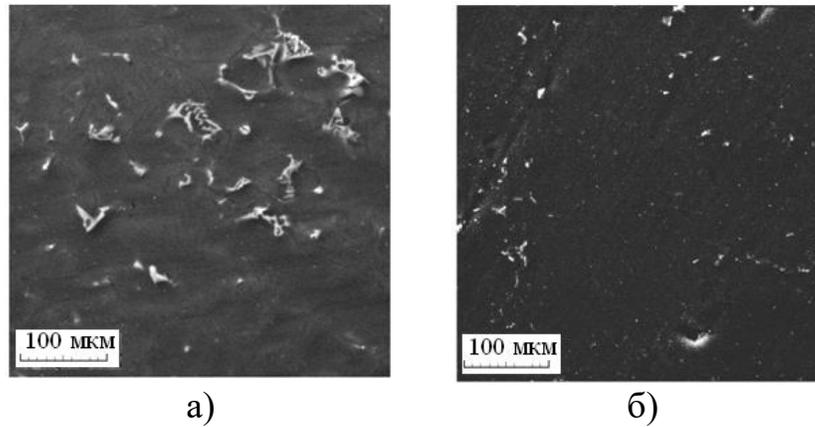


а) - АК12+2,5%(Cu+2,5%Si₃N₄); б) - АК12+2,5%(Cu+5%Si₃N₄)

Рисунок 4.8 – Микроструктура литых образцов АМКМ

Согласно рисунку 4.8, наночастиц вводимой армирующей фазы в структуре этих литых образцов также не видно по причине их малого размера и количества. В структуре отмечается α твердый раствор алюминия с включениями кремния. По рисункам 4.7 и 4.8 визуально можно отметить измельчение включений кремния, причем эти включения имеют меньший размер при вводе псевдолигатуры Cu-Si₃N₄ с большим содержанием нанопорошка Si₃N₄.

На рисунке 4.9 представлены микроструктуры литых образцов на основе АК12, в которые вводились псевдолигатуры Cu-(AlN+Na₃AlF₆).



а) - АК12+2,5%(Cu+2,5%(AlN+Na₃AlF₆)); б) - АК12+2,5%(Cu+5%(AlN+Na₃AlF₆))

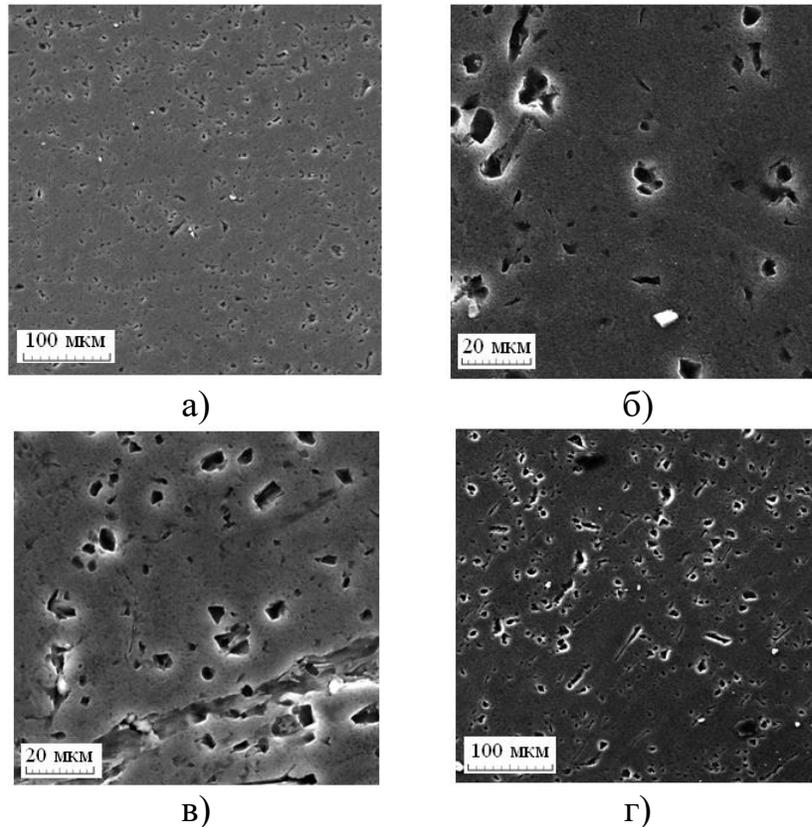
Рисунок 4.9 – Микроструктура литых образцов АМКМ

Опять же отмечается наличие включений кремния в α твердом растворе алюминия, размер которых уменьшается при увеличении содержания нанопорошка, но армирующие частицы самого нанопорошка не обнаруживаются ввиду их малого размера и количества.

4.2 Влияние частоты электромагнитного акустического поля на структуру литых материалов

Как показано в работе [84], воздействие ЭМАП является перспективным физическим способом обработки расплавов силуминов с целью повышения качества литых изделий. В наших исследованиях использовалось две частоты электромагнитного поля, наводимого петлеобразной антенной: 500 и 1000 кГц. В работе [84] воздействие ЭМАП на силумины проводилось в течение 2-3 минут, но в наших экспериментах такое малое время воздействия не оказало влияния на время растворения псевдолигатур. Поэтому время воздействия ЭМАП было увеличено до 30 и 45 минут, но и такая длительная выдержка не изменила время растворения вводимых псевдолигатур, которое без воздействия ЭМАП составляло также 30 – 45 минут. Таким образом, в результате экспериментов установлено отсутствие влияния ЭМАП на растворимость вводимых псевдолигатур.

На рисунках 4.10 и 4.11 показаны микроструктуры отливок из алюминия марки А7 и сплава АК12 до и после ввода псевдолигатур $2,5\%(\text{Cu}+5\%\text{Si}_3\text{N}_4)$ с воздействием ЭМАП 500 и 1000 кГц в течение 30 и 45 минут. В таблице 4.2 представлен химический состав литых образцов из А7 и АК12 до и после ввода псевдолигатур ($\text{Cu}+5\%\text{Si}_3\text{N}_4$) с воздействием ЭМАП и без воздействия ЭМАП.



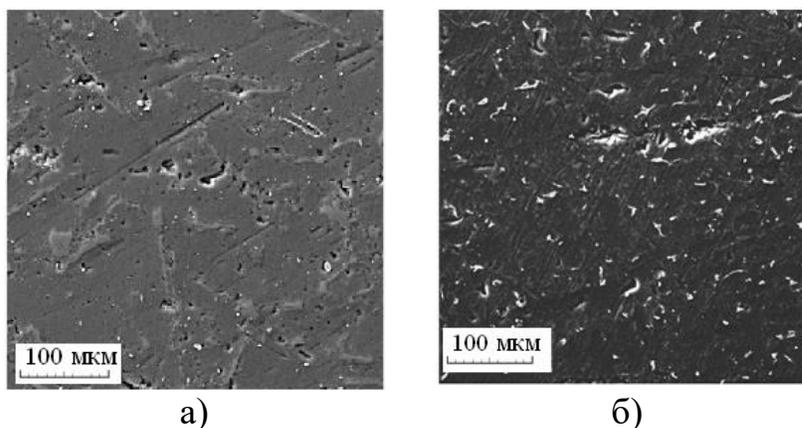
а) - А7 с воздействием ЭМАП: 500 кГц в течение 30 мин;

б) - А7+ $2,5\%(\text{Cu}+5\%\text{Si}_3\text{N}_4)$ с воздействием ЭМАП: 500 кГц в течение 30 мин;

в) - А7+ $2,5\%(\text{Cu}+5\%\text{Si}_3\text{N}_4)$ с воздействием ЭМАП: 500 кГц в течение 45 мин;

г) - А7+ $2,5\%(\text{Cu}+5\%\text{Si}_3\text{N}_4)$ с воздействием ЭМАП: 1000 кГц в течение 30 мин

Рисунок 4.10 – Микроструктура литых образцов А7 и АКМ



- а) - АК12+2,5%(Cu+5%Si₃N₄), с воздействием ЭМАП: 500 кГц в течение 30 мин;
 б) - АК12+2,5%(Cu+5%Si₃N₄), с воздействием ЭМАП: 1000 кГц в течение 30 мин

Рисунок 4.11 – Микроструктура литых образцов АМКМ на основе АК12

Таблица 4.2 – Химический состав литых образцов

Литой образец	Состав образцов, % (вес.)						
	O	Al	Cu	Ag	Fe	Si	C
А7 (с воздействием ЭМАП 500 кГц в течение 30 минут)	5,73	93,79	-	0,48	-	-	-
А7 (с воздействием ЭМАП 1000 кГц в течение 30 минут)	8,13	90,49	-	0,51	0,87	-	-
А7 (с воздействием ЭМАП 500 кГц в течение 45 минут)	12,14	86,76	-	0,46	0,64	-	-
А7 (с воздействием ЭМАП 1000 кГц в течение 45 минут)	14,47	84,04	-	0,57	0,92	-	-
А7+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄)	3,3	93,69	2,35	0,46	-	0,2	-
А7+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄) (с воздействием ЭМАП 500 кГц в течение 30 минут)	6,04	90,17	2,37	1,32	-	0,1	-
А7+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄) (с воздействием ЭМАП 500 кГц в течение 45 минут)	8,53	87,08	2,44	1,28	0,57	0,1	-

Продолжение таблицы 4.2

A7+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄) (с воздействием ЭМАП 1000 кГц в течение 30 минут)	13,24	82,61	2,15	1,18	0,72	0,1	-
A7+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄) (с воздействием ЭМАП 1000 кГц в течение 45 минут)	13,79	81,75	2,27	1,21	0,88	0,1	-
AK12 (с воздействием ЭМАП 500 кГц в течение 30 минут)	3,18	83,72	0,5	0,1	-	12,5	-
AK12 (с воздействием ЭМАП 1000 кГц в течение 30 минут)	4,42	82,04	0,4	0,1	0,67	12,37	-
AK12 (с воздействием ЭМАП 500 кГц в течение 45 минут)	3,58	82,15	0,35	0,2	0,88	12,84	-
AK12 (с воздействием ЭМАП 1000 кГц в течение 45 минут)	4,79	80,89	0,46	0,1	0,97	12,79	-
AK12+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄)	1,16	81,97	2,38	1,65	0,46	12,38	-
AK12+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄) (с воздействием ЭМАП: 500 кГц в течение 30 минут)	2,19	81,77	2,25	0,33	0,57	12,89	-
AK12+2,5%(Cu+5%Si ₃ N ₄) (с воздействием ЭМАП: 1000 кГц в течение 30 минут)	3,28	76,5	2,17	0,44	2,63	12,93	2,05

Согласно рисункам 4.10 и 4.11, в структуре литых образцов наблюдается явное повышение пористости при длительном воздействии ЭМАП. Данный неблагоприятный результат воздействия ЭМАП объясняется тем, что электромагнитные волны в расплаве преобразуются в акустические волны низкочастотного ультразвукового диапазона [84], приводящие к образованию кавитационных микрополостей в расплаве, что при открытой крышке печи увеличивает пористость и насыщение кислородом при длительных временах

воздействия ЭМАП в 30 и 45 минут. Этот вывод подтверждается результатами исследования химического состава, приведенными в таблице 4.2, согласно которым во всех исследуемых образцах в значительных количествах присутствует кислород, содержание которого увеличивается при увеличении частоты и времени воздействия ЭМАП. (Отметим, что в образце АК12+2,5%(Cu+5%Si₃N₄), полученном с воздействием ЭМАП (1000 кГц в течение 30 минут), существенные изменения в структуре и составе связаны с небольшим оплавлением петлеобразной антенны, используемой для передачи ЭМАП, что подтверждается наличием значительного количества углерода и железа в этом образце.) Сравнив полученные результаты исследования структуры и химических составов образцов, полученных с воздействием ЭМАП и без воздействия ЭМАП, пришли к выводу, что воздействие ЭМАП не приводит к положительным результатам, поэтому дальнейшие исследования с применением ЭМАП проводить не целесообразно.

4.3 Выводы

1. Установлено оптимальное содержание 2,5% и 5% армирующих наночастиц марки СВС-Аз (SiC+Si₃N₄), Si₃N₄ и (AlN+35%Na₃AlF₆) в брикетах псевдолигатур на металлических порошках-носителях медь, никель или алюминий для их полного растворения в алюминиевом расплаве при температуре расплава 900°C и времени выдержки 30 минут. При большом содержании армирующих нанодобавок в псевдолигатуре (более 5%) брикеты плохо растворяются, улучшить их растворение невозможно ни повышением температуры расплава, ни более длительной выдержкой. Масса брикета нанопорошковой псевдолигатуры должна составлять от 2 до 3 граммов для их полной растворимости при температуре расплава 900°C и времени выдержки 30 минут. Для растворения более крупных брикетов (более 3 граммов) необходимо увеличивать длительность выдержки (более 45 минут) и температуру расплава (выше

900°C), что усложняет и удорожает процесс ввода брикетов нанопорошковых псевдолигатур.

2. О фактическом растворении нанопорошковых псевдолигатур и их усвоении расплавом можно судить по соответствующему наличию металла порошка-носителя в составе АМКМ. Примесь криолита Na_3AlF_6 в составе псевдолигатуры играет роль рафинирующего флюса в расплаве алюминиевых сплавов, выходит в шлак и в конечный состав АМКМ не входит, не загрязняет АМКМ. В микроструктуре и химическом составе полученных литых образцов АМКМ наличие армирующих наночастиц порошков марки СВС-Аз ($\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$), Si_3N_4 и AlN не обнаруживается ввиду их малого размера и введенного количества. Лучшая растворимость вводимых псевдолигатур отмечается в расплаве АК12, худшая – в А7 из-за насыщения кислородом и образования оксидов, которые затрудняют растворимость псевдолигатур. Введение псевдолигатур с нанопорошками марки СВС-Аз приводит к измельчению структуры АМКМ. Структура литых АМКМ, полученных на основе АК12, представляет собой α твердый раствор алюминия с включениями кремния, причем эти включения имеют меньший размер при вводе псевдолигатур с большим содержанием нанопорошка марки СВС-Аз (5% по массе).

3. Установлено, что частота (500 кГц или 1000 кГц), а также время воздействия от 2 до 45 минут электромагнитного акустического поля (ЭМАП) на растворимость вводимых нанопорошковых псевдолигатур и усвоение расплавом армирующих наночастиц марки СВС-Аз в расплавы АК12 и А7 не влияют. В образцах, полученных с длительным воздействием ЭМАП 30 и 45 минут, отмечается повышенная пористость и насыщение кислородом воздуха, а в некоторых образцах и загрязнение железом и углеродом из-за оплавления проволоки, применяемой в качестве излучателя электромагнитных волн. В связи с изложенным применять воздействие ЭМАП на расплав алюминия для ввода нанопорошковых псевдолигатур марки СВС-Аз не целесообразно.

5 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ЛИТЫХ АМКМ, АРМИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ

Определены пористости литых образцов АМКМ на основе А7 и АК12 от концентрации и типа армирующих добавок. На рисунках 5.1 – 5.4 представлены гистограммы изменения пористости литых образцов АМКМ при использовании меди и алюминия в качестве порошков-носителей.

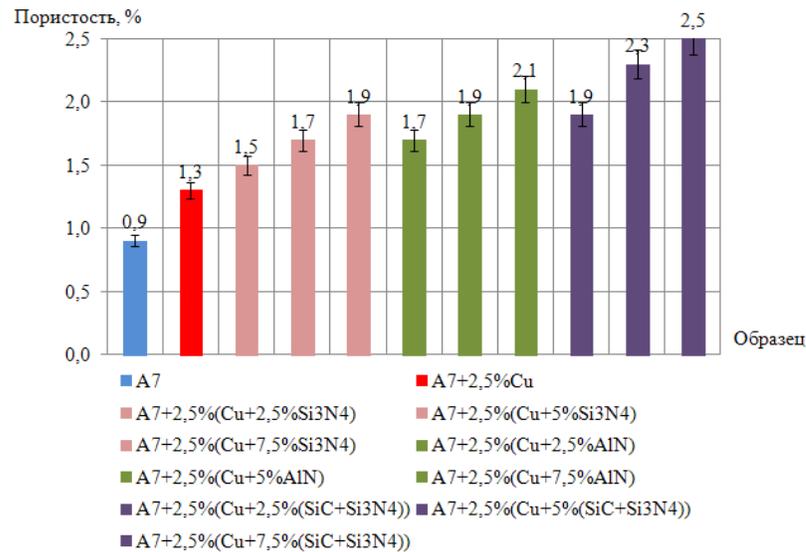


Рисунок 5.1 - Гистограмма изменения пористости литых образцов АМКМ на основе А7 от концентрации и типа армирующих добавок (на порошке – носителе медь)

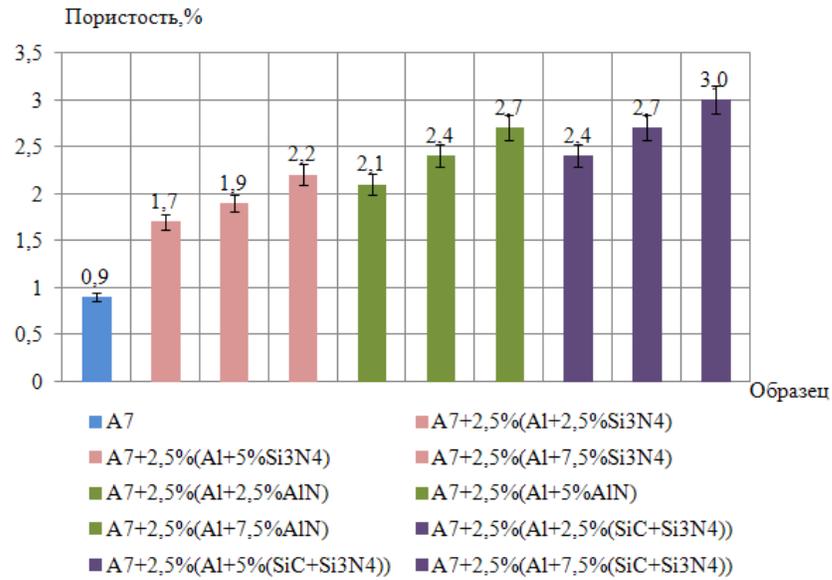


Рисунок 5.2 - Гистограмма изменения пористости литых образцов АМКМ на основе А7 от концентрации и типа армирующих добавок (на порошке – носителе алюминий)

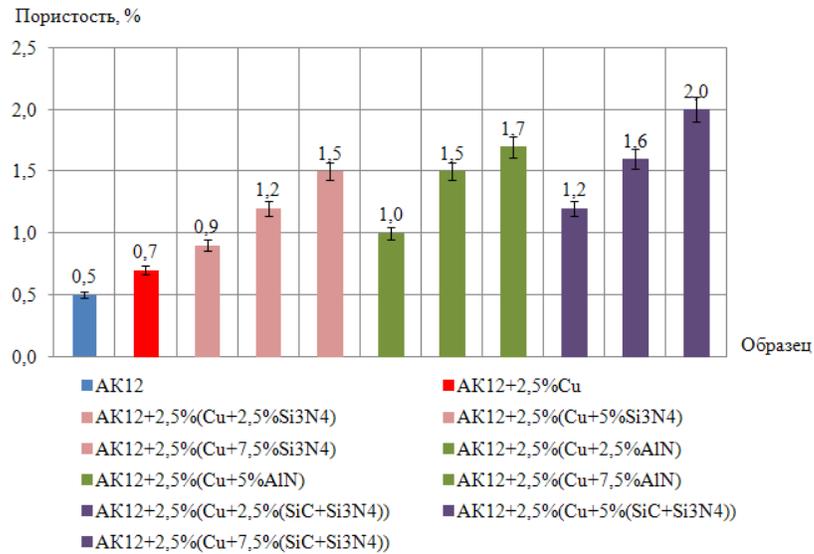


Рисунок 5.3 - Гистограмма изменения пористости литых образцов АМКМ на основе АК12 от концентрации и типа армирующих добавок (на порошке – носителе медь)

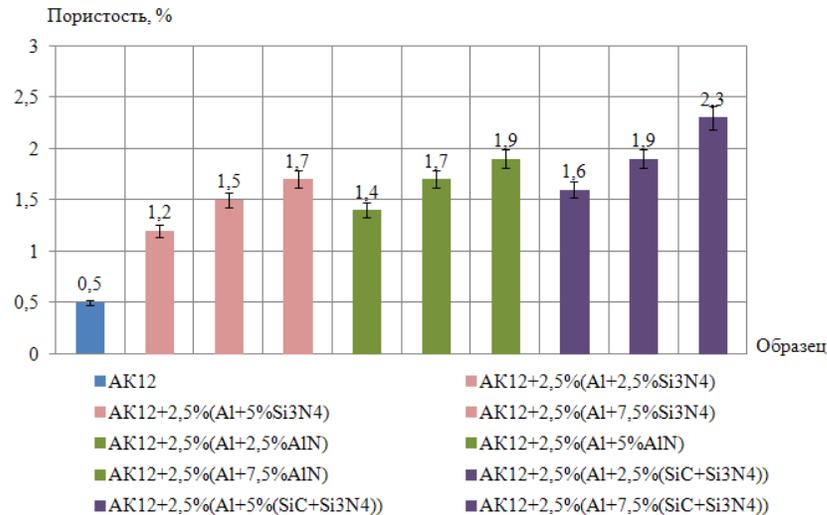


Рисунок 5.4 - Гистограмма изменения пористости литых образцов АМКМ на основе АК12 от концентрации и типа армирующих добавок (на порошке – носителе алюминий)

Определение пористости литых АМКМ, армированных псевдолигатурами, содержащими наночастицы порошков марки СВС-Аз, показало следующие результаты:

- при армировании наночастицами в составе псевдолигатур на порошке – носителе медь: от 0,9 до 1,9% - для Si₃N₄; от 1 до 1,7% - для AlN и от 1,2 до 2,5% - для SiC-Si₃N₄;

- при армировании наночастицами в составе псевдолигатур на порошке – носителе никель: от 1,1 до 2% - для Si₃N₄; от 1,2 до 2,3% - для AlN и от 1,4 до 2,8% - для SiC-Si₃N₄;

- при армировании наночастицами в составе псевдолигатур на порошке – носителе алюминий: от 1,2 до 2,2% - для Si₃N₄; от 1,4 до 2,7% - для AlN и от 1,6 до 3% - для SiC-Si₃N₄.

Таким образом, минимальная пористость литых образцов АМКМ отмечается при армировании псевдолигатурами на порошке – носителе медь, максимальная – при армировании псевдолигатурами на порошке – носителе алюминий.

5.1 Определение твердости литых образцов АМКМ

Были получены экспериментальные зависимости твердости (по Бринеллю) литых образцов АМКМ от типа введенной псевдолигатуры и содержания в ней упрочняющей добавки. На рисунках 5.5 - 5.8 представлены гистограммы изменения твердости литых образцов на основе А7 и АК12, полученных литьем в кокиль при температуре 900°C, от концентрации и типа армирующих добавок при разных порошках-носителях.

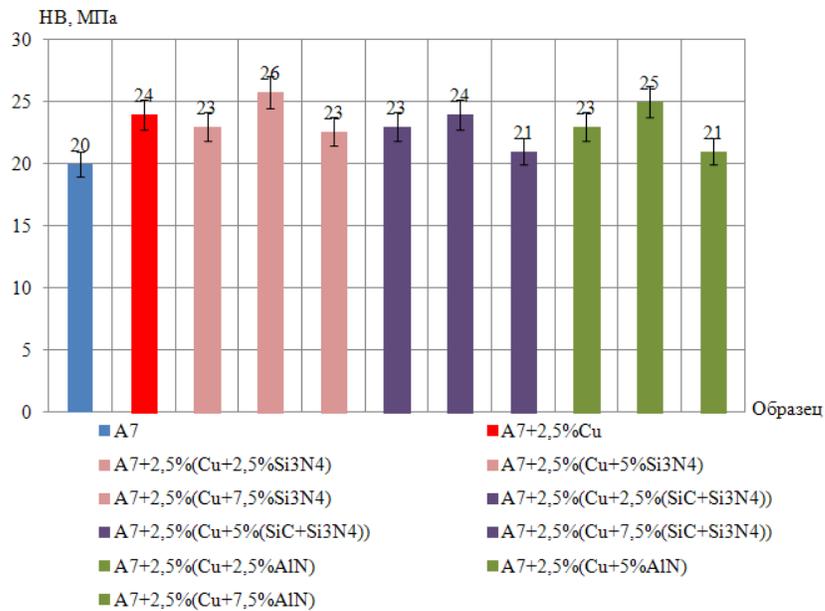


Рисунок 5.5 - Гистограмма изменения твердости литых образцов АМКМ на основе А7 от концентрации и типа армирующих добавок (на порошке – носителе медь)

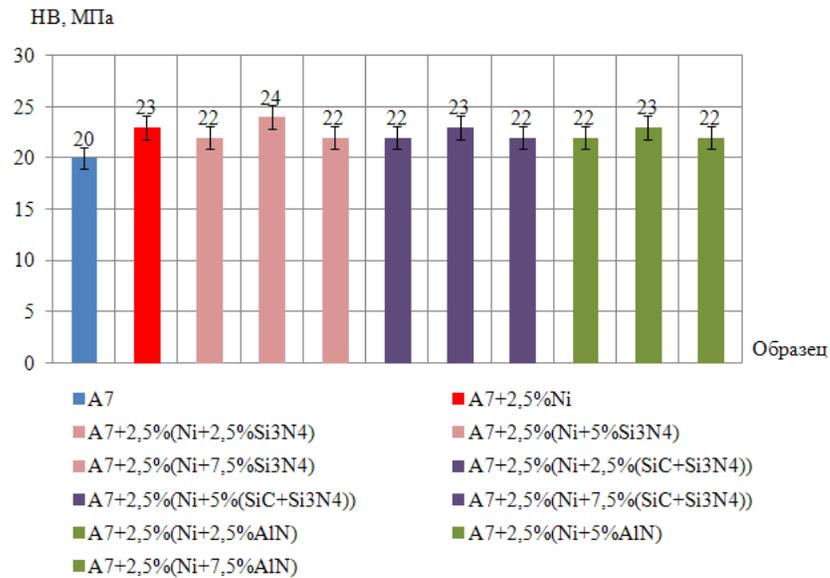


Рисунок 5.6 - Гистограмма изменения твердости литых образцов АМКМ на основе А7 от концентрации и типа армирующих добавок (на порошке – носителе никель)

Согласно рисункам 5.5 и 5.6, увеличение твердости материала А7 при вводе псевдолигатуры на порошке – носителе медь составляет 20% (24 HB) и 15% (23 HB) при вводе псевдолигатуры на порошке – носителе никель. Максимальное повышение твердости материала на основе А7 наблюдается при вводе частиц нитрида кремния в количестве 5% (вес.) в составе псевдолигатуры на порошке – носителе медь и составляет 30% (26 HB). При использовании в качестве армирующих добавок наночастиц (SiC+Si₃N₄) максимальное увеличение твердости отмечается в литых образцах, упрочненных псевдолигатурой на порошке – носителе медь, содержащей 5% (вес.) карбида кремния и нитрида кремния, и составляет 20% (24 HB). Максимальное увеличение твердости литых образцов на основе А7 при вводе наночастиц AlN наблюдается при использовании псевдолигатуры на порошке – носителе медь, содержащей 5% (вес.) нитрида алюминия, и составляет 25% (25 HB).

Таким образом, при вводе в алюминиевый расплав А7 армирующих частиц Si₃N₄, SiC и AlN марки СВС-Аз в составе псевдолигатур целесообразно использовать материал – носитель медь. Однако при вводе композиции (SiC+Si₃N₄) в составе

псевдолигатуры на основе меди повышения твердости не отмечается по сравнению с материалом А7+2,5%Cu, что связано с тем, что максимальная пористость наблюдается в образцах АМКМ, армированных наночастицами (SiC+Si₃N₄).

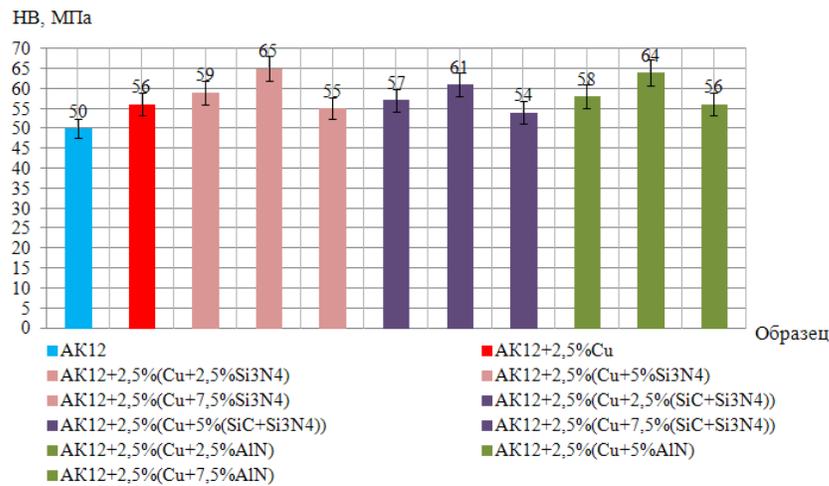


Рисунок 5.7 - Гистограмма изменения твердости литых образцов АМКМ на основе АК12 от концентрации и типа армирующих добавок (на порошке – носителе медь)

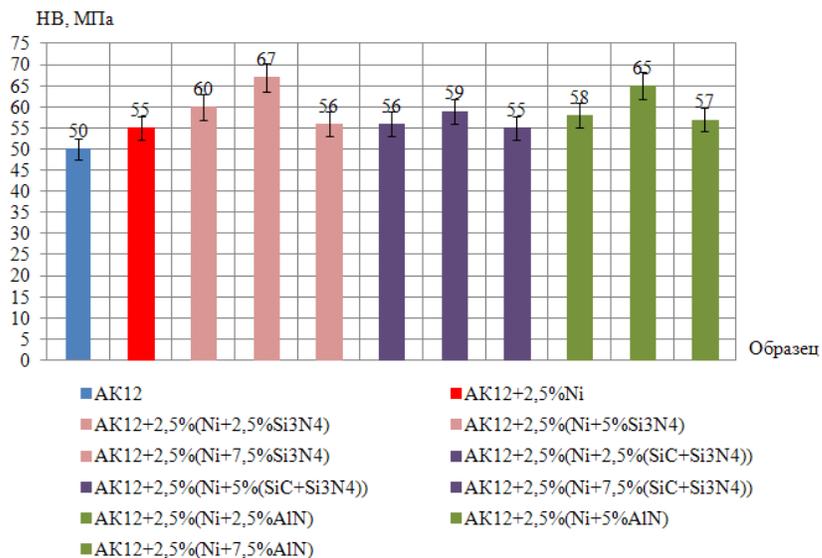


Рисунок 5.8 - Гистограмма изменения твердости литых образцов АМКМ на основе АК12 от концентрации и типа армирующих добавок (на порошке – носителе никель)

Согласно рисункам 5.7 и 5.8, твердость исходного образца АК12 увеличивается на 12% (56 НВ) при вводе псевдолигатуры на порошке – носителе медь и на 10% (55 НВ) при вводе псевдолигатуры на порошке – носителе никель. Прирост твердости для алюминиевой матрицы (АК12) составил 34% (67 НВ) при вводе 5% (вес.) наночастиц нитрида кремния в составе псевдолигатуры на порошке - носителе никель. В случае с псевдолигатурами, содержащими наночастицы ($\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$), максимальное увеличение твердости отмечается у образца, в который вводилась псевдолигатура на порошке - носителе медь с 5% (вес.) композиции карбида кремния и нитрида кремния, и составило 22% (61 НВ). Максимальное увеличение твердости при вводе наночастиц AlN отмечено при использовании псевдолигатуры на порошке – носителе никель, содержащей 5% (вес.) нитрида алюминия и составляет 30% (65 НВ).

Таким образом, максимальное увеличение твердости в полученных литых образцах АМКМ на основе А7 и АК12 наблюдается при использовании в качестве упрочнителя наночастиц нитрида кремния в количестве 5% (вес.) без криолита Na_3AlF_6 . Во всех исследуемых образцах отмечается заметный прирост твердости при использовании армирующих добавок в количестве 5% (вес.), поскольку при вводе псевдолигатур, содержащих более 5% (вес.) армирующих частиц, наблюдалось только частичное их усвоение. Поэтому дальнейшие исследования свойств проводились на полученных литых образцах на основе АК12, содержащих 5% (вес.) армирующих добавок.

5.2 Определение прочности на растяжение литых образцов АМКМ

На рисунке 5.9 представлена гистограмма изменения прочности на растяжение литых образцов АМКМ на основе АК12, полученных литьем в кокиль при температуре 900°C , от концентрации и типа армирующих добавок при разных порошках-носителях.

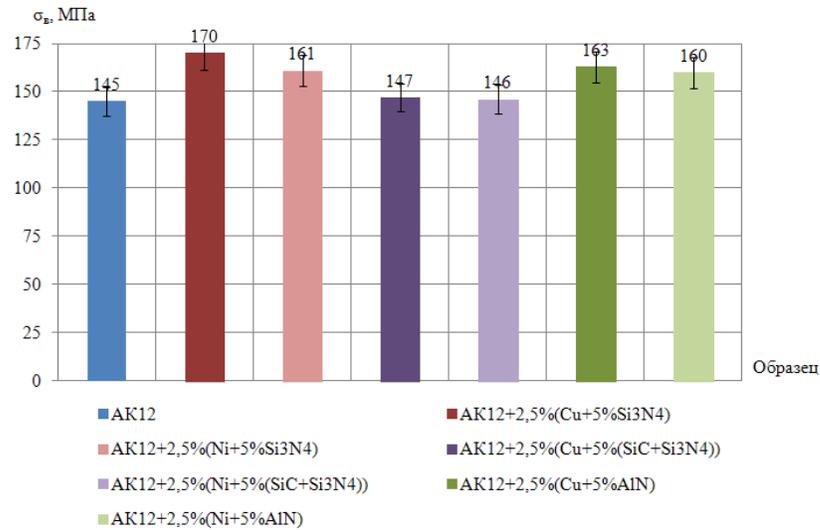


Рисунок 5.9 - Гистограмма изменения предела прочности литых образцов АМКМ на основе АК12

Согласно рисунку 5.9, максимальное увеличение предела прочности наблюдается в образце, в который вводились наночастицы нитрида кремния в составе псевдолигатуры на порошке – носителе медь, и составило 17% (170 МПа). При вводе наночастиц (SiC+Si₃N₄) в составе псевдолигатур с материалами носителями - никелем и медью предел прочности литого образца практически не изменяется и составляет 146 МПа и 147 МПа соответственно (прочность литого образца АК12 – 145 МПа). При вводе наночастиц AlN в составе псевдолигатур на порошках - носителях меди и никеля предел прочности материала увеличивается на 10...12% и составляет 160 МПа и 163 МПа соответственно.

5.3 Определение предела текучести (условного) литых образцов АМКМ

На рисунке 5.10 представлена гистограмма изменения предела текучести (условного) литых образцов АМКМ на основе АК12 с разными введенными псевдолигатурами, полученных литьем в кокиль при температуре 900°C, от концентрации и типа армирующих добавок.

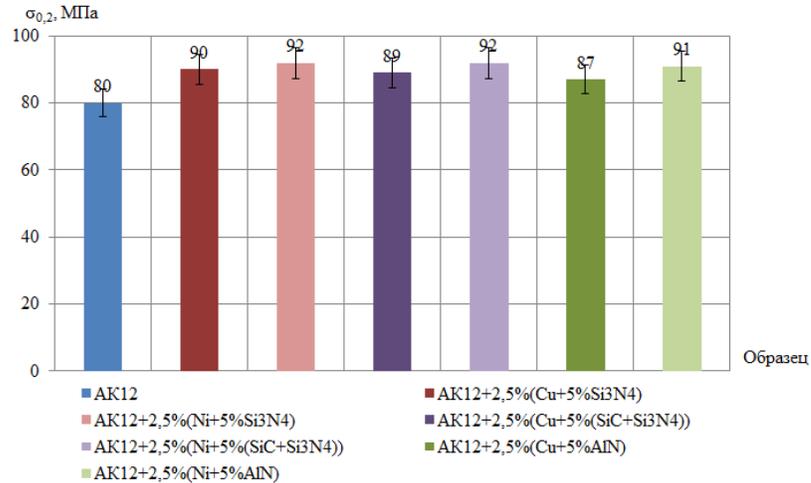


Рисунок 5.10 - Гистограмма изменения предела текучести (условного) литых образцов АМКМ на основе АК12

Согласно рисунку 5.10, отмечается заметное увеличение предела текучести: с 80 МПа до 87...92 МПа.

5.4 Определение относительного удлинения литых образцов АМКМ

На рисунке 5.11 представлена гистограмма изменения относительного удлинения литых образцов АМКМ на основе АК12 с разными введенными псевдолигатурами, полученных литьем в кокиль при температуре 900°C, от концентрации и типа армирующих добавок.

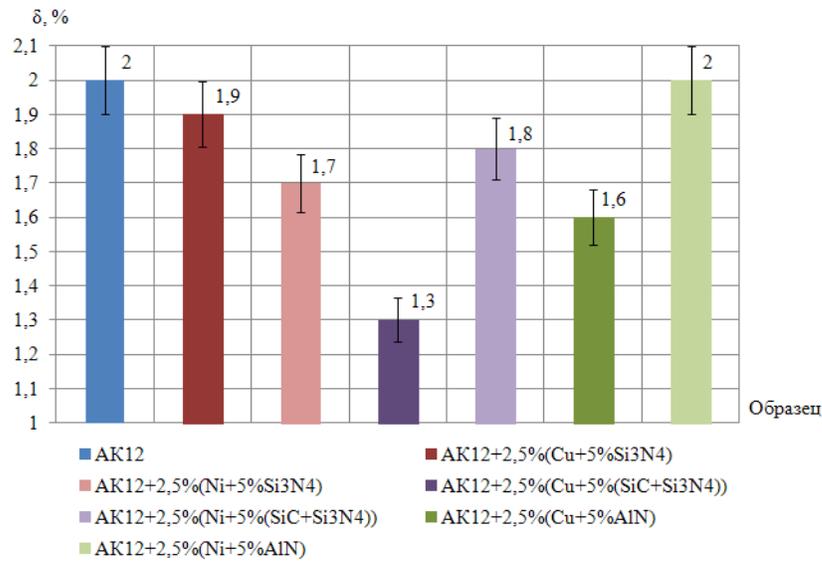


Рисунок 5.11 - Гистограмма изменения относительного удлинения литых образцов АМКМ на основе АК12

Согласно рисунку 5.11, при вводе наночастиц нитрида алюминия в составе псевдолигатуры на порошке - носителе никель относительное удлинение полученного образца не изменяется ($\delta = 2\%$). Заметное уменьшение относительного удлинения с 2% до 1,3% отмечается в материале, в который вводились наночастицы композиции (SiC+Si₃N₄) в составе псевдолигатуры на порошке – носителе медь. При использовании в качестве армирующих добавок наночастиц нитрида кремния снижение относительного удлинения с 2% до 1,7% наблюдается при применении псевдолигатуры на порошке – носителе никель.

5.5 Определение ударной вязкости литых образцов АМКМ

На рисунке 5.12 представлена гистограмма изменения ударной вязкости литых образцов АМКМ на основе АК12 с разными введенными псевдолигатурами, полученных литьем в кокиль при температуре 900°C, от концентрации и типа армирующих добавок.

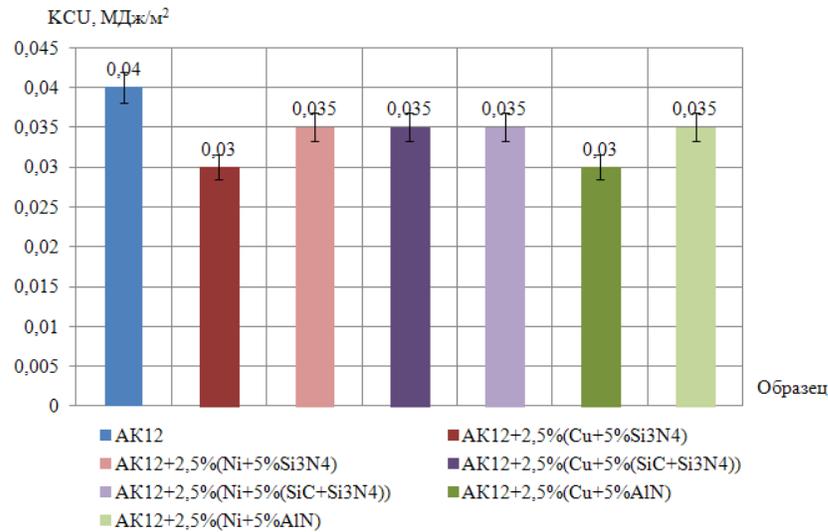
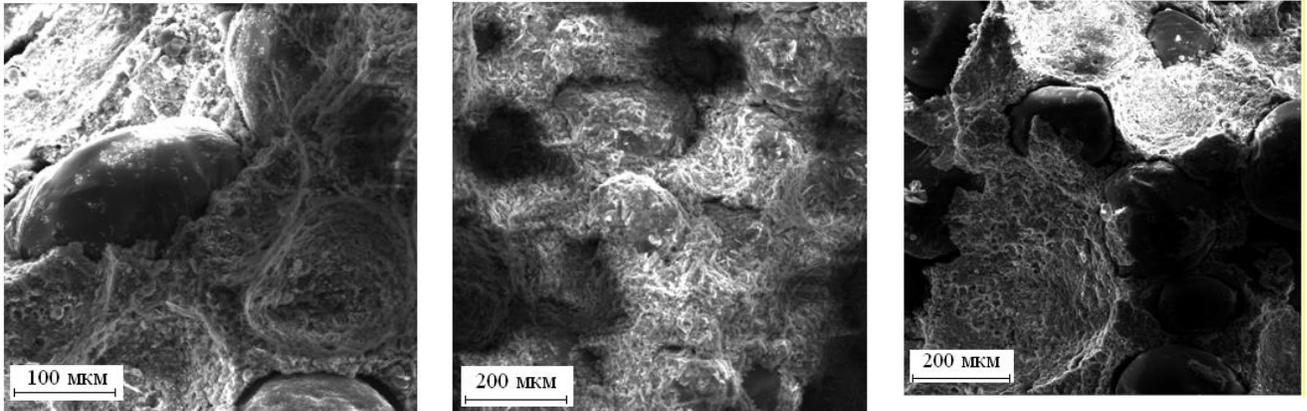


Рисунок 5.12 - Гистограмма изменения ударной вязкости литых образцов АМКМ на основе АК12

Согласно рисунку 5.12, снижение ударной вязкости наблюдается во всех образцах, в которые вводились псевдолигатуры, содержащие наночастицы порошков марки СВС-Аз, с 0,04 МДж/м² до 0,03...0,035 МДж/м².

5.6 Влияние наноразмерных частиц на характер излома литых АМКМ

Микрофотографии изломов полученных литых образцов АМКМ на основе АК12 приведены на рисунке 5.13.



а)

б)

в)

а) – АК12+2,5%(Cu+5%(SiC+Si₃N₄)); б) - АК12+2,5%(Cu+5%Si₃N₄);

в) - АК12+2,5%(Cu+5%AlN)

Рисунок 5.13 – Микрофотографии изломов литых образцов АМКМ

Согласно рисунку 5.13, для всех литых образцов характерен вязкий излом, зона излома светлая, почти белая, с ямочным микрорельефом.

5.7 Выводы

1. Установлено, что максимальное повышение твердости АМКМ на основе А7 наблюдается при вводе частиц Si₃N₄, (SiC+Si₃N₄) и AlN в составе псевдолигатур на порошке – носителе медь и составляет 30% (26 НВ), 20% (24 НВ) и 25% (25 НВ) соответственно. Максимальное увеличение твердости композита на основе АК12 отмечается при использовании псевдолигатур Ni+5%Si₃N₄ и составляет 34% (67 НВ); Cu+5%(SiC+Si₃N₄) - 22% (61 НВ); Ni+5%AlN - 30% (65 НВ).

2. Определено, что максимальное повышение предела прочности АМКМ на основе АК12 отмечается при использовании псевдолигатуры Cu+5%Si₃N₄ и составляет 17% (170 МПа). При применении псевдолигатур Cu+5%(SiC+Si₃N₄) и Ni+5%(SiC+Si₃N₄) для упрочнения сплава АК12 предел прочности полученных образцов практически не изменяется и составляет 147 МПа и 146 МПа. При использовании наночастиц AlN в составе псевдолигатур на порошках – основах медь

и никель предел прочности материала увеличивается на 10...12% и составляет 160 МПа и 163 МПа соответственно.

3. Установлено заметное увеличение предела текучести образцов АМКМ: с 80 МПа до 87...92 МПа.

4. Установлено, что уменьшение относительного удлинения с 2% до 1,3% отмечается в АМКМ, в который вводились наночастицы композиции ($\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$) в составе псевдолигатуры на порошке – носителе медь. При использовании в качестве армирующих добавок наночастиц нитрида кремния заметное снижение относительного удлинения с 2% до 1,7% наблюдается при применении псевдолигатуры на порошке – носителе никель.

5. Определено снижение ударной вязкости во всех образцах, в которые вводились псевдолигатуры, содержащие наночастицы порошков марки СВС-Аз, с 0,04 МДж/м² до 0,03...0,035 МДж/м².

6. Для всех составов полученных АМКМ характерен вязкий излом матрицы – алюминия.

6 СПЕЧЕННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ АМКМ, АРМИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ AlN

Как было установлено в главе 4, при жидкофазном способе получения АМКМ удается растворить в расплаве алюминия нанопорошковые псевдолигатуры только с небольшим содержанием 2,5% и 5% армирующих наночастиц марки СВС-Аз ($\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$), Si_3N_4 и ($\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) в брикетах псевдолигатур на металлических порошках-носителях медь, никель или алюминий и ввести в конечный состав АМКМ не более 0,1% армирующих частиц нанопорошков марки СВС-Аз. Представляет несомненный интерес получить АМКМ с большим содержанием армирующих частиц нанопорошков марки СВС-Аз, это возможно осуществить применением твердофазного способа (технологиями порошковой металлургии).

Технологическая схема получения спеченных образцов Al-AlN, как было указано в главе 2, включает такие операции, как механическое смешивание исходных порошков ПА-4 и $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$, их прессование и спекание.

В таблице 6.1 представлены физические и технологические свойства исходных порошков ПА-4 и $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$.

Таблица 6.1 – Физические и технологические свойства порошков ПА-4 и $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Порошок	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
ПА-4	2,7	0,87	2,19
$\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$	3,05	0,9	18,29

Отметим, что нитрид алюминия признан перспективным соединением для получения АМКМ для работы при повышенных температурах [12], он был получен в СамГТУ по технологии СВС-Аз не в чистом виде, а с 5% примеси криолита Na_3AlF_6 . Нанопорошок такого состава ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) и был применен нами для получения спеченных порошковых АМКМ.

Согласно таблице 6.1, порошок алюминия марки ПА-4 и порошок марки СВС-Аз $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ имеют небольшие компактную плотностью (легкие) и насыпную плотность, не обладают текучестью. Керамический порошок $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ обладает значительной удельной поверхностью.

На рисунке 6.1 представлена микрофотография частиц порошка марки ПА-4.

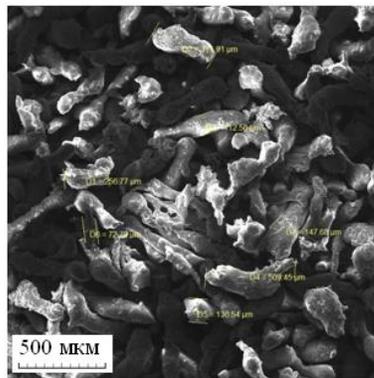


Рисунок 6.1 – Микрофотография частиц порошка алюминия марки ПА-4

Согласно рисунку 6.1, морфологический тип частиц порошка алюминия марки ПА-4 – частицы каплевидной и вытянутой (рваной) форм.

6.1 Механическое смешивание исходных порошков

Приготовление порошков $\text{Al}-(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ проводилось механоактивацией исходных порошков с добавлением в качестве связующего 1% парафина марки Т-1 и без добавления парафина в планетарной центробежной мельнице «Пульверизетте – 5» в течение 1 минуты со скоростью вращения 250 об/мин твердосплавных размольных

шаров диаметром 10 мм. Такой режим смешивания был выбран с учетом результатов, полученных на стадии получения псевдоолигатур для армирования литых алюминиевых сплавов. Получены смеси порошков Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) с содержанием фазы (AlN+5%Na₃AlF₆) – 5...75%. В исследовании состава, структуры и свойств полученных порошковых композиций Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) и далее компактных и спеченных образцов учитывалось наличие примесей соли криолита Na₃AlF₆ (от 0,25 до 3,75%) и парафина марки Т-1 (1%). В таблице 6.2 показаны физические и технологические свойства порошков Al-(AlN+5%Na₃AlF₆), полученных механоактивацией без добавления парафина.

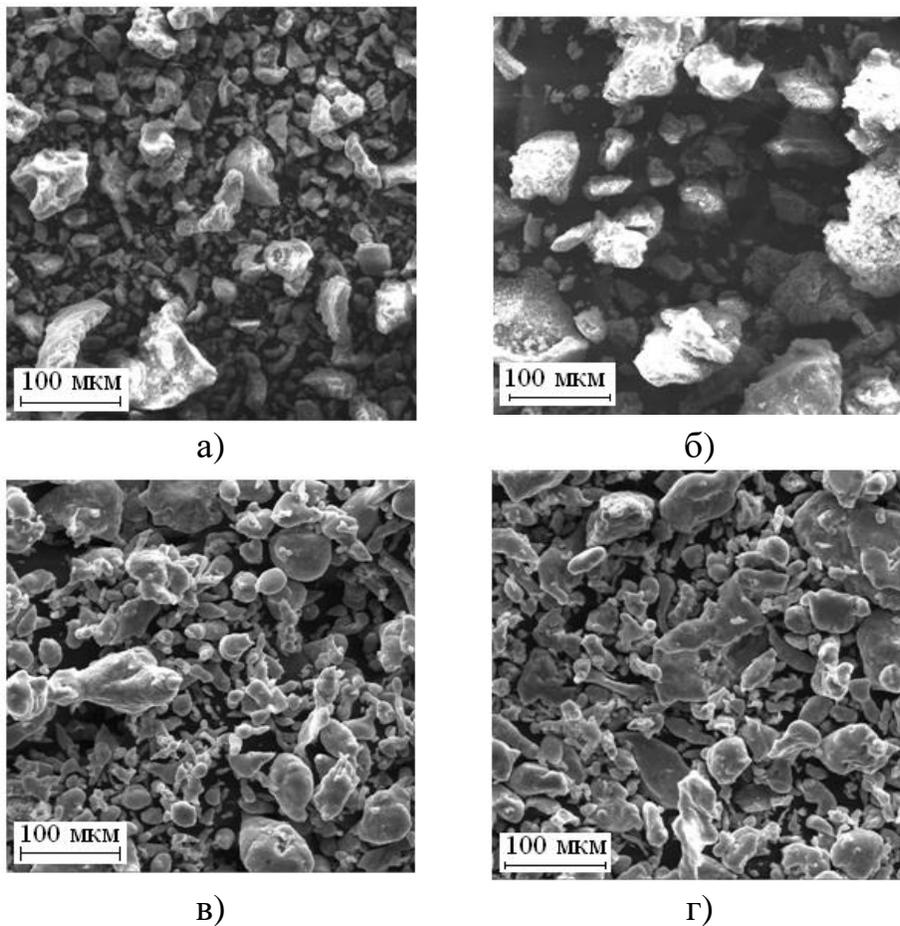
Таблица 6.2 – Физические и технологические свойства композиций Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) без парафина

Порошковая композиция	Средний размер частиц, мкм	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная масса, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
Al+5%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	30...70	2,72	0,749	4,26
Al+10%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	28...65	2,73	0,922	6,07
Al+15%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	25...60	2,75	0,928	6,93
Al+20%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	23...58	2,76	0,940	7,38
Al+25%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	21...56	2,78	0,970	8,28
Al+30%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	20...55	2,80	0,991	9,79
Al+50%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	18...53	2,86	0,993	10,57
Al+75%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	15...50	2,95	0,995	13,73

Согласно таблице 6.2, значительное снижение размера частиц отмечается в порошках Al+50%(AlN+5%Na₃AlF₆) и Al+75%(AlN+5%Na₃AlF₆) с максимальным количеством хрупкой фазы AlN, которая по сравнению с алюминием измельчается легче. Максимальное значение компактной плотности наблюдается у порошков Al+50%(AlN+5%Na₃AlF₆) и Al+75%(AlN+5%Na₃AlF₆), а максимальные значения

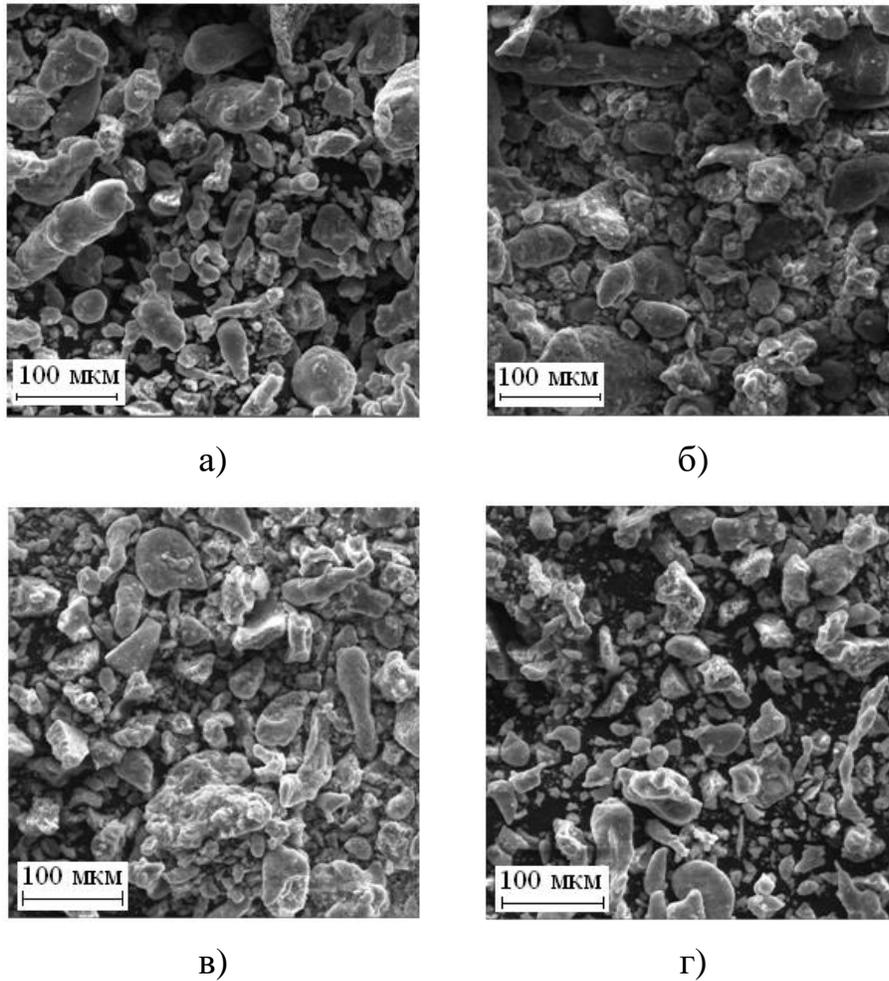
насыпной массы и удельной поверхности – у порошка $Al+75\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$, что объясняется наибольшими значениями массовой доли более плотной ($3,05 \text{ г/см}^3$) фазы AlN по сравнению с алюминием ($2,70 \text{ г/см}^3$) в этих композициях. Все приготовленные порошковые смеси $Al+(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ не обладают текучестью, так как исходные порошки ПА-4 и $(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ также не имеют текучести.

Морфология частиц порошков $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ представлена на рисунках 6.2 и 6.3.



а) - $Al+5\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$; б) - $Al+10\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$;
в) - $Al+15\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$; г) - $Al+20\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$

Рисунок 6.2 - Морфология порошковых частиц $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$



а) - Al+25%(AlN+5%Na₃AlF₆); б) - Al+30%(AlN+5%Na₃AlF₆);
 в) - Al+50%(AlN+5%Na₃AlF₆); г) - Al+75%(AlN+5%Na₃AlF₆)

Рисунок 6.3 – Морфология смесей порошковых частиц Al-(AlN+5%Na₃AlF₆)

Согласно рисункам 6.2 и 6.3, в полученных порошковых композициях Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) отмечается наличие частиц каплевидной (рисунки 6.2 в, г; рисунки 6.3 а – г) и осколочной (рисунки 6.2 и 6.3) форм, а также частиц иррегулярных очертаний.

Далее полученные порошковые композиции Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) и порошок ПА-4, используемый в качестве эталонного образца, подвергались прессованию на гидравлическом прессе ПСУ-50.

6.2 Прессование порошков

Прессование порошков $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ и ПА-4 проводилось на прессе ПСУ-50 одноосным холодным формованием с давлением 200 и 300 МПа в пресс-форме с внутренним диаметром 16,5 мм. Брикеты имели высоту до 4 мм и массу до 2,5 граммов. При прессовании порошков $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ без парафина пуансон и матрица предварительно смазывались вазелином для снижения энергосиловых параметров прессования, предотвращения возможного налипания алюминия на пресс-инструмент и образования задиров на поверхности прессованных образцов. На поверхности прессованных образцов $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ без добавления парафина отмечается наличие задиров. С возрастанием количества армирующей фазы AlN в образцах, полученных без добавления парафина, число задиров увеличивается, что приводит к короблению образцов. В образцах $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ и ПА-4, полученных с добавлением парафина, наименьшая пористость при давлении прессования 300 МПа. На рисунке 6.4 представлена зависимость пористости этих образцов от содержания упрочняющей фазы AlN.

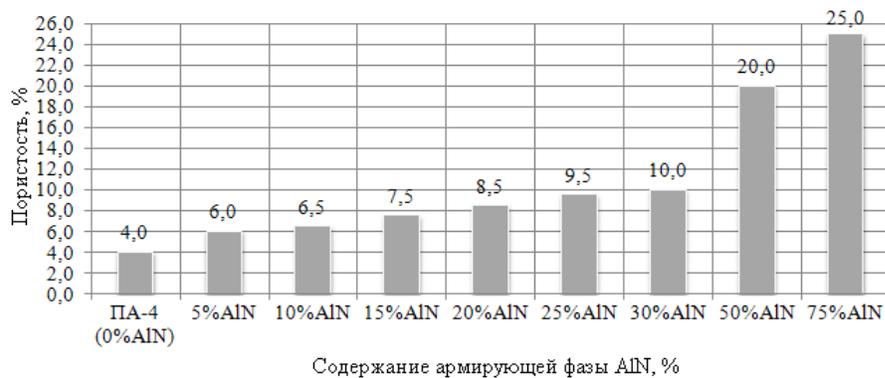
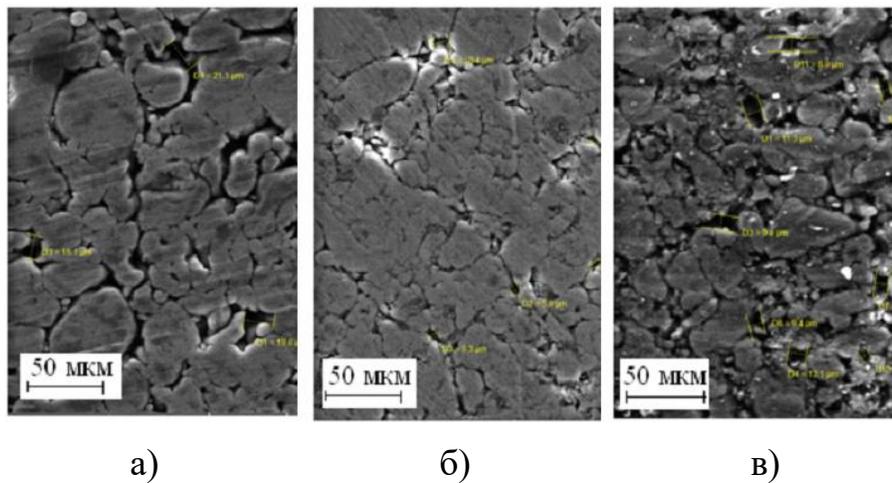


Рисунок 6.4 – Зависимость пористости образцов $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$, приготовленных с добавлением парафина и спрессованных при давлении 300 МПа, от содержания армирующей фазы AlN

С увеличением содержания AlN пористость брикетов возрастает. Наибольшая

пористость в прессованных образцах $\text{Al}-(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ отмечается при содержании нитрида алюминия 50 и 75% и составляет 20 и 25% соответственно. У образцов наблюдается повышенная хрупкость, а их спекание затрудняется из-за почти невозможного точного дозирования исходной шихты таких образцов. Поэтому дальнейшие исследования проводились с образцами $\text{Al}-(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, содержащими от 5 до 30% $(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, то есть от 0,25 до 1,5% криолита, спрессованными с давлением прессования 300 МПа.

На рисунке 6.5 представлены микроструктуры эталонного образца ПА-4, образцов с минимальным и максимальным содержанием дисперсной фазы AlN - $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ и $\text{Al}+30\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, полученных прессованием с давлением 300 МПа.



а) – ПА-4; б) - $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$; в) - $\text{Al}+30\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$

Рисунок 6.5 – Микроструктуры исследуемых образцов,
полученных прессованием с давлением 300 МПа

Согласно рисунку 6.5, в полученных прессованных образцах отмечается наличие пор, что подтверждается результатами, полученными согласно рисунку 6.4.

На рисунке 6.6 представлена зависимость микротвердости прессованных образцов от содержания армирующей фазы AlN .



Рисунок 6.6 – Зависимость микротвердости прессованных образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆), приготовленных с добавлением парафина и спрессованных при давлении 300 МПа, от содержания армирующей фазы AlN

Согласно рисунку 6.6, микротвердость исследуемых образцов увеличивается от ~ 2% (при добавлении 5%(AlN+5%Na₃AlF₆)) до ~ 34% (при добавлении 30%(AlN+5%Na₃AlF₆)), что объясняется увеличением содержания высокотвердой составляющей AlN в рассматриваемых композициях.

Далее проводилось спекание полученных прессованных образцов.

6.3 Спекание прессованных образцов

Известно большое количество технологических рекомендаций по спеканию прессованных образцов на алюминиевой основе. Параметры среды и режима спекания оказывают значительное влияние на свойства и качество получаемых материалов. В наших исследованиях рассматривалась возможность проведения спекания полученных прессованных образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) (с добавлением парафина или при смазке вазелином) в доступном для проведения исследований различном оборудовании при использовании различных газовых сред.

1. Спекание в печи СНЗ-8,5.2 с принудительной циркуляцией воздуха для обеспечения равномерного нагрева образцов при температуре ~ 600°C с выдержкой 5,

15 и 30 минут.

Спекание на воздухе прессованных образцов на основе алюминия наиболее доступно и может дать значительное снижение стоимости. При таком спекании важно обеспечить достаточно высокую скорость нагрева и охлаждения прессовки ($\sim 100^\circ\text{C}/\text{с}$). Однако проведенные в работе исследования возможности спекания на воздухе положительных результатов не дали, что объясняется окислением исследуемых образцов. На рисунке 6.7 представлен внешний вид одного из таких образцов ($\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$), полученного спеканием в печи СНЗ-8,5.2 с принудительной циркуляцией воздуха при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ с выдержкой 5 минут.



Рисунок 6.7 – Внешний вид образца $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, полученного спеканием в печи СНЗ-8,5.2 с принудительной циркуляцией воздуха при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ с выдержкой 5 минут

На рисунке 6.8 представлена микроструктура этого спеченного образца ($\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$), а в таблице 6.2 представлен его химический состав.

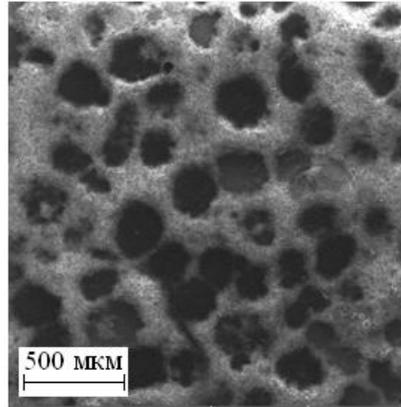


Рисунок 6.8 - Микроструктура спеченного образца $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$

Согласно рисункам 6.7 и 6.8, вся поверхность и объем спеченного образца $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ являются высокопористыми.

Таблица 6.3 – Химический состав спеченного образца $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$

Содержание, % (вес.)					
C	N	O	F	Na	Al
3,96	9,71	23,05	4,16	1,42	57,7

Согласно таблице 6.3, в спеченном образце $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ в значительном количестве отмечается наличие кислорода, что свидетельствует о сильном окислении и приводит к большой пористости исследуемого образца после спекания. Большой процент азота подтверждает наличие керамической армирующей фазы AlN. Заметные количества фтора и натрия показывают, что криолит Na_3AlF_6 при спекании не удалился, вошел в конечный состав АМКМ, загрязнив его. Необходимо особо отметить, что зафиксированное содержание углерода 3,96% значительно превышает возможный его источник - 1% парафина и связано с типичной ошибкой определения углерода в материалах с применением микрорентгеноспектральной приставки в электронном микроскопе. Данный вывод подтверждается приведенными ниже результатами рентгенофазового анализа спеченных образцов АМКМ, который

не обнаруживает содержание в них ни фазы свободного углерода, ни других углеродсодержащих фаз, например, Al_4C_3 .

Поскольку во всех спеченных образцах, полученных спеканием в печи СНЗ-8,5.2 с принудительной циркуляцией воздуха, наблюдается значительная внешняя и внутренняя пористость (визуально образцы выглядят, как «губки»), дальнейшие исследования этих образцов не проводились. С увеличением времени выдержки при спекании в печи СНЗ-8,5.2 хрупкость спеченных образцов увеличивалась, что связано с большим содержанием оксида алюминия вследствие насыщения кислородом образцов в процессе спекания.

2. Спекание в печи GRAFICARBO при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 5, 15 и 30 минут в защитной среде в виде порошка коллоидного графита.

Каждый образец помещался в толстостенный стальной тигель, в который для обеспечения защиты от интенсивного окисления на воздухе, а также с целью поддержания разности температур по объему тигля в пределах $\pm 10^\circ\text{C}$ при нагреве и $\pm 5^\circ\text{C}$ при температуре спекания, предварительно засыпался графит, и образцы АМКМ после установки в тигель засыпали порошком графита, что также должно было способствовать вытеснению воздуха из свободного пространства тигля. Однако проведенные в работе исследования возможности спекания в печи GRAFICARBO с применением защитной среды в виде порошка графита положительных результатов также не дали, что объясняется окислением прессованных образцов в тигле воздухом. На рисунке 6.9 представлен внешний вид одного из таких образцов ($Al+5\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$), полученного спеканием в печи GRAFICARBO при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 5 минут в защитной среде в виде порошка коллоидного графита.



Рисунок 6.9 – Внешний вид образца $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, полученного спеканием в печи GRAFICARBO при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 5 минут в защитной среде в виде порошка коллоидного графита

На рисунке 6.10 представлена микроструктура этого спеченного образца $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, в таблице 6.3 его химический состав.

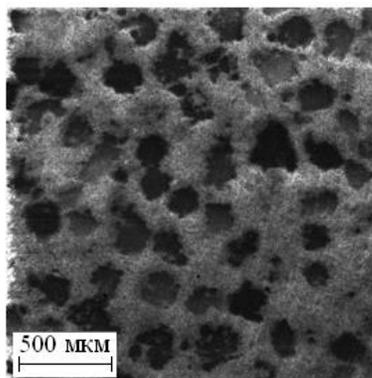


Рисунок 6.10 – Микроструктура спеченного образца $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$

Согласно рисункам 6.9 и 6.10, спеченный образец $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ также получился высокопористым.

Таблица 6.4 – Химический состав спеченного образца $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$

Содержание, % (вес.)					
C	N	O	F	Na	Al
3,89	8,6	26,11	2,23	0,78	58,39

Согласно таблице 6.4 в спеченном образце $Al+5\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ в значительном количестве присутствует кислород, что приводит к большой пористости исследуемого образца после спекания. Заметные количества фтора и натрия показывают, что и при спекании в печи GRAFICARBO криолит Na_3AlF_6 не удалился, вошел в конечный состав АМКМ, загрязнив его. С увеличением времени выдержки при спекании в печи GRAFICARBO хрупкость спеченных образцов также увеличивалась. Поскольку во всех спеченных образцах, полученных спеканием в печи GRAFICARBO с применением защитной среды в виде порошка графита, отмечаются искажение формы и повышенная их хрупкость, дальнейшие исследования этих образцов не проводились.

3. Спекание в вакуумно-компрессионной печи модели VKPGr при температурах $580^{\circ}C$ и $650^{\circ}C$ в вакууме $2 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. с изотермической выдержкой - 40 минут.

Спекание в вакууме довольно сложное, так как нужно обеспечить достаточное разрежение прессованных образцов, которые при формовании захватывают из атмосферы значительное количество газов, как адсорбирующихся на поверхности частиц в прессовках, так и находящихся в порах прессовок. Кроме того, смазки, используемые при прессовании образцов, при спекании выгорают, превращаются в газы и вызывают загрязнение рабочего пространства печи. Для удаления смазки использовался ступенчатый режим нагрева, включающий дегазационную выдержку в течение ~ 20 минут при температуре $\sim 350...400^{\circ}C$. Еще одним недостатком спекания в вакууме является длительное охлаждение спеченных образцов, из-за которого цикл спекания составляет ~ 6 часов.

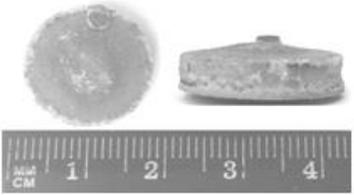
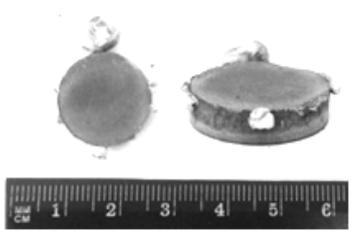
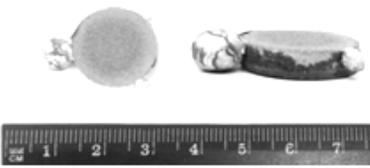
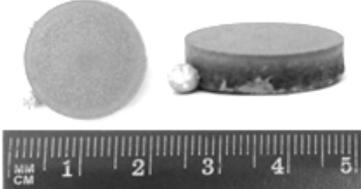
После спекания в вакууме при температуре $650^{\circ}C$ почти у всех образцов $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ отмечается искажение формы. Наибольшая пористость в полученных образцах $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ наблюдается после спекания при температуре $650^{\circ}C$ при содержании нитрида алюминия $20...30\%$ и составляет 10 и

12% соответственно. В таблице 6.5 представлены состав и внешний вид образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆), полученных после спекания в вакууме при температуре 650°C.

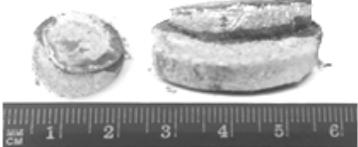
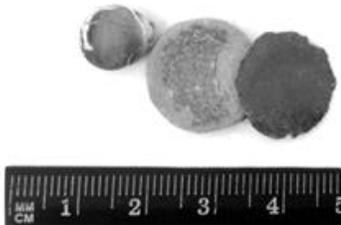
Таблица 6.5 – Состав и внешний вид образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆), полученных спеканием в вакууме при температуре 650°C

Образец	Состав образца	Внешний вид образца
Образцы с парафином		
ПА-4 (прессовка с добавлением парафина) до спекания	70% Al; 30% C	
ПА-4 (прессовка) после спекания	85,61% Al; 14,39% O	
Al+5%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆) (прессовка) до спекания	19,83% C; 3,15% O; 1,18% F; 75,84% Al	
Al+5%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆) (прессовка) после спекания	31,1% O; 2,44% F; 1,5% Na; 64,96% Al	
Al+10%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆) (прессовка) после спекания	7,23% C; 2,22% N; 26,73% O; 3,91% F; 1,03% Na; 58,88% Al	

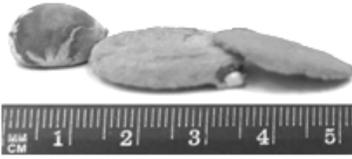
Продолжение таблицы 6.5

Al+15% (AlN+5% Na ₃ AlF ₆) (прессовка) после спекания	38,75% O; 4,99% F; 3,95% Na; 52,31% Al	
Al+20% (AlN+5% Na ₃ AlF ₆) (прессовка) после спекания	Таблетка: 37,93% O; 5,96% F; 4,65% Na; 51,46% Al Выделившаяся капля: 30,43% O; 69,57% Al	
Al+25% (AlN+5% Na ₃ AlF ₆) (прессовка) после спекания	Таблетка: 41,14% O; 5,34% F; 6,68% Na; 46,84% Al Выделившаяся капля: 16,31% O; 0,63% F; 83,06% Al	
Al+30% (AlN+5% Na ₃ AlF ₆) (прессовка) до спекания	9,89% C; 7,1% N; 8,2% O; 4,8% F; 1,72% Na; 68,29% Al	
Al+30% (AlN+5% Na ₃ AlF ₆) (прессовка) после спекания	Таблетка: 34,6% O; 4,94% F; 3,52% Na; 56,94% Al Выделившаяся капля: 35,38% O; 64,62% Al	
Образцы, полученные прессованием со смазкой пресс-формы вазелином		
Al+5% (AlN+5% Na ₃ AlF ₆) (прессовка) до спекания	35,22% C; 2,83% O; 0,89% F; 61,06% Al	

Продолжение таблицы 6.5

<p>Al+5% (AlN+5%Na₃AlF₆) (прессовка) после спекания</p>	<p>30,18% O; 3,04% F; 1,27% Na; 65,51% Al</p>	
<p>Al+10% (AlN+5%Na₃AlF₆) (прессовка) после спекания</p>	<p>Таблетка: 29,83% O; 8,89% F; 2,01% Na; 59,27% Al Выделившаяся капля: 17,04% C; 1,72% N; 33,75% O; 4,59% F; 1,75% Na; 41,15% Al</p>	
<p>Al+15% (AlN+5%Na₃AlF₆) (прессовка) после спекания</p>	<p>Таблетка: 42,97% O; 6,59% F; 1,83% Na; 48,61% Al Выделившаяся капля: 31,17% O; 9,89% F; 3,81% Na; 55,13% Al</p>	
<p>Al+20% (AlN+5%Na₃AlF₆) (прессовка) после спекания</p>	<p>Таблетка: 41,12% O; 6,51% F; 7,62% Na; 44,75% Al Выделившаяся капля: 7,91% C; 13,18% O; 78,91% Al</p>	
<p>Al+25% (AlN+5%Na₃AlF₆) (прессовка) после спекания</p>	<p>Таблетка: 40,57% O; 5,54% F; 5,84% Na; 48,05% Al Выделившаяся капля: 14,47% C; 9,48% O; 76,05% Al</p>	

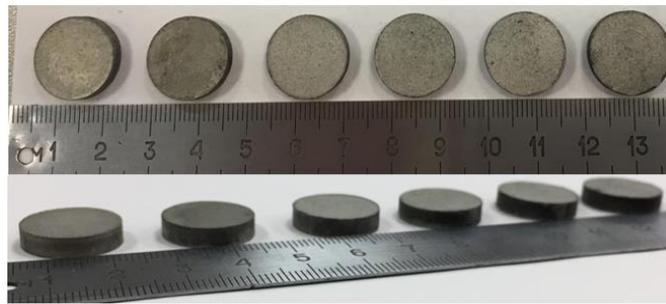
Продолжение таблицы 6.5

$\text{Al}+30\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ (прессовка) до спекания	41,03% С; 6% О; 3,78% F; 1,45% Na; 47,74% Al	
$\text{Al}+30\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ (прессовка) после спекания	Таблетка: 40,03% С; 8% О; 2,75 F; 1,42% Na; 47,8% Al Выделившаяся капля: 16,31% О; 0,63% F; 83,06% Al	

Согласно таблице 6.5, в спеченных образцах $\text{Al}-(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ содержится значительное количество кислорода, намного большее, чем до спекания, что свидетельствует о сильном окислении в процессе спекания в условиях вакуумно-компрессионной печи модели VKPGr при температуре 650°C . Наличие фтора и натрия подтверждает загрязнение АМКМ примесью криолита Na_3AlF_6 , который не удаляется из АМКМ и при спекании в вакууме. При спекании образцов $\text{Al}-(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ без добавления парафина в качестве связующего (со смазкой пресс-формы вазелином) наблюдается значительное коробление с выделением на боковой поверхности образца металлической капли, некоторые образцы заметно осыпаются. Выделившаяся капля – это капля алюминия со значительным содержанием оксида алюминия. Появление этой капли можно объяснить завышенной температурой спекания, приводящей к появлению жидкого алюминия и эксудации (выдавливанию) его из образца вследствие наличия в образце большого количества керамического нитрида алюминия. В спеченных образцах $\text{Al}-(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ содержание кислорода возрастает, а элемент азот определяется не всегда, что указывает на значительное окисление алюминия и нитрида алюминия в таких условиях спекания. Соль Na_3AlF_6

не удаляется при спекании. Сильное окисление и эксудация алюминия из образцов приводят к их короблению при температуре спекания 650°C.

На основании сказанного выше, далее спекание в вакууме проводилось при меньшей температуре 580°C с образцами, прессованными с добавлением парафина. При спекании прессовок Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) в вакууме при температуре 580°C коробления образцов уже не наблюдается. На рисунке 6.11 представлен внешний вид образцов, спеченных при температуре 580°C.



слева – с минимальным содержанием (AlN+5%Na₃AlF₆) – 5%;

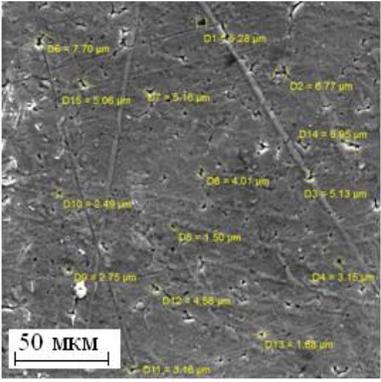
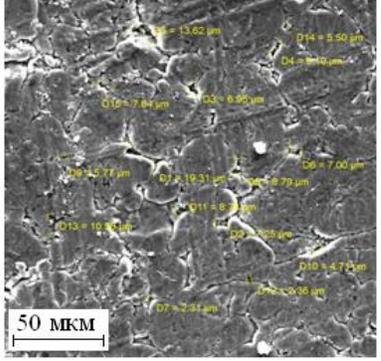
справа – с максимальным содержанием (AlN+5%Na₃AlF₆) – 30%

Рисунок 6.11 – Внешний вид образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) после спекания в вакууме при температуре 580°C

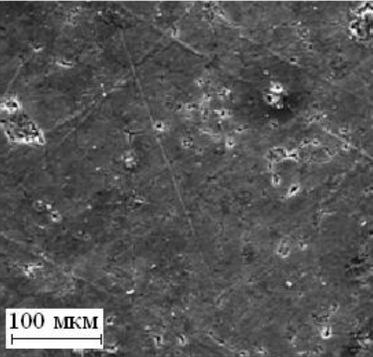
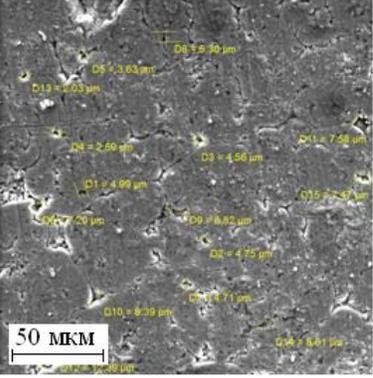
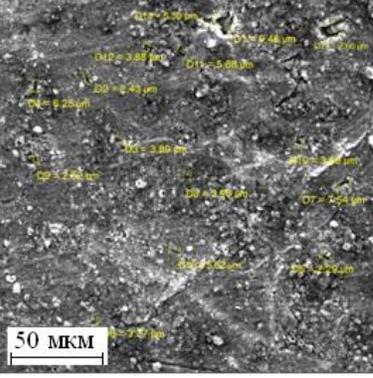
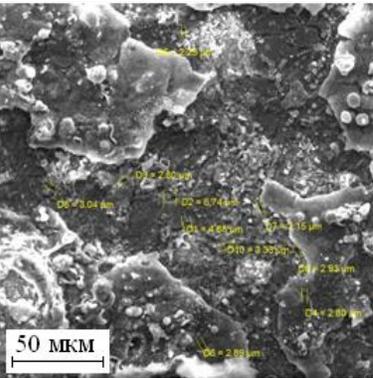
В таблице 6.6 представлены состав и микроструктура образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆), полученных после спекания в вакууме при температуре 580°C. С целью удаления оксидной пленки с частиц алюминия во время спекания, смачивания и свободного растекания Al по поверхности AlN было приготовлено несколько образцов на основе ПА-4, Al+5%(AlN+5%Na₃AlF₆) и Al+30%(AlN+5%Na₃AlF₆)) с добавлением 1% флюса Ноколок. Ноколок представляет собой порошок эвтектической смеси солей фторидов KF и AlF₃ с температурой плавления от 565 до 570°C. Размер частиц порошка Ноколок изменяется от 2 до 50 мкм. Данный флюс в количестве 1% вводился в уже приготовленные механоактивацией порошки вручную

(в течение 2 минут) в ступке перед засыпкой порошка в пресс-форму. Качество смешивания оценивалось визуально, так как масса порошка в ступке не превышала 3 грамм. Далее готовились прессованные образцы по указанному выше режиму (с давлением прессования 300 МПа), которые затем спекались в вакууме при температуре 580°C. Результаты исследований этих образцов также представлены в таблице 6.6.

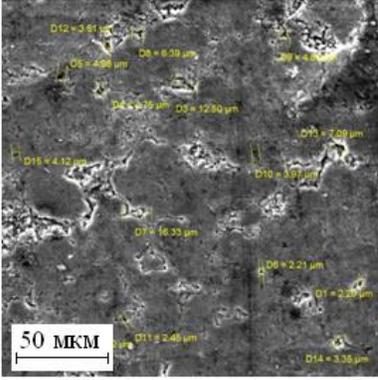
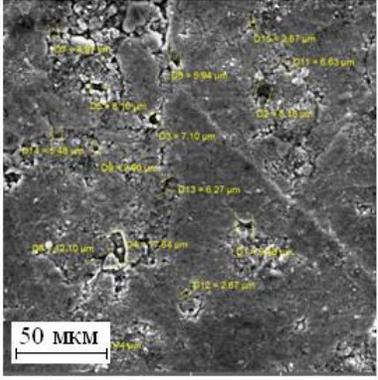
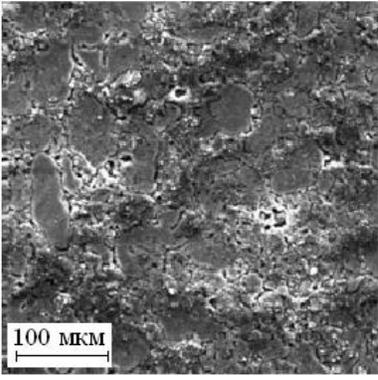
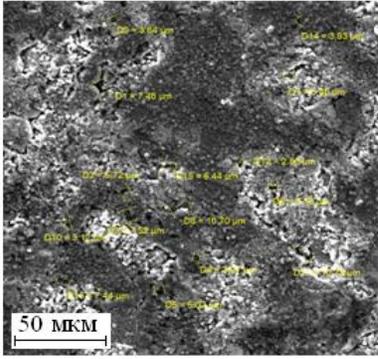
Таблица 6.6 - Состав и микроструктура образцов $Al+(AlN+5\%Na_3AlF_6)$, полученных спеканием в вакууме при температуре 580°C

Образец	Состав образца	Микроструктура образца
<p>ПА-4 (с добавлением парафина)</p>	<p>9,66% С; 5,17% О; 85,17% Al</p>	
<p>ПА-4 (с добавлением 1% парафина и 1% Ноколка)</p>	<p>10,44% С; 9,01% О; 0,53% F; 79,79% Al; 0,23% К</p>	

Продолжение таблицы 6.6

Al+5%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	77,28% Al; 9,39% C; 2,3% F; 10,64% O; 0,39% Na	
Al+5%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆) с добавлением 1% Ноколка	9,91% C; 10,93% O; 0,77% F; 0,63% Na; 77,64% Al; 0,12 K	
Al+10%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	6,39% C; 11,99% O; 4,39% F; 1,69% Na; 75,54% Al	
Al+15%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	8,72% C; 12,91% O; 3,08% F; 3,63% Na; 71,66% Al	

Продолжение таблицы 6.6

Al+20%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	13,32% C; 4,19% N; 15,8% O; 2,89% F; 0,95% Na; 62,85% Al	
Al+25%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	11,12% C; 5,08% N; 18,61% O; 3,65% F; 1,89% Na; 59,65% Al	
Al+30%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆)	57,95% Al; 1,99% N; 4,88% C; 20,13% O; 12,49% F; 2,56% Na	
Al+30%(AlN+5%Na ₃ AlF ₆) с добавлением 1% Ноколка	13,51% C; 4,94% N; 21,6% O; 6,38% F; 2,31% Na; 0,39% K; 50,87 Al	

Согласно таблице 6.6, в образцах $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ содержится значительное количество кислорода, но его содержание заметно меньше, чем в образцах, спеченных при $650^\circ C$. Такой результат можно объяснить тем, что при температуре $580^\circ C$ не появляется жидкая фаза алюминия, процессы окисления алюминия и нитрида алюминия протекают, но не так интенсивно, как при $650^\circ C$. В отсутствие жидкой фазы нет ее эксудации из образца, поэтому отсутствуют капли эксудированного и окисленного алюминия. Присутствие элементов F, Na и K в таблице 6.6 свидетельствует о том, что криолит и Ноколк остаются в составе АМКМ, то есть не удаляются из объема композита при спекании в вакууме и при температуре $580^\circ C$. В полученных образцах $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ наблюдаются поры, наличие которых подтверждается расчетными значениями пористости спеченных образцов, исследованными методом гидростатического взвешивания (см. табл. 6.6).

Пористость спеченных образцов без добавления Ноколк и с добавлением его составила: 2% - ПА-4, 4,5% - $Al+5\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ и 8,5% - $Al+30\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$, т.е. ввод Ноколк в исследуемые образцы не влияет на их пористость. В спеченных образцах (с добавлением Ноколк) отмечается наличие следов элемента калия от 0,23 до 0,39%, кислород присутствует во всех спеченных образцах, полученных, как с добавлением, так и без добавления Ноколк. Поэтому добавление Ноколк в рассматриваемые образцы считаем нецелесообразным, поскольку усложняется технологическая схема получения таких образцов за счет ввода дополнительной операции, кроме того, АМКМ загрязняется остатками Ноколк. Дальнейшие исследования проводились со спеченными образцами, полученными без добавления Ноколк.

На рисунке 6.12 представлена зависимость пористости спеченных при температуре $580^\circ C$ образцов $Al-(AlN+5\%Na_3AlF_6)$, приготовленных с добавлением парафина и спрессованных при давлении 300 МПа, от содержания армирующей фазы AlN.

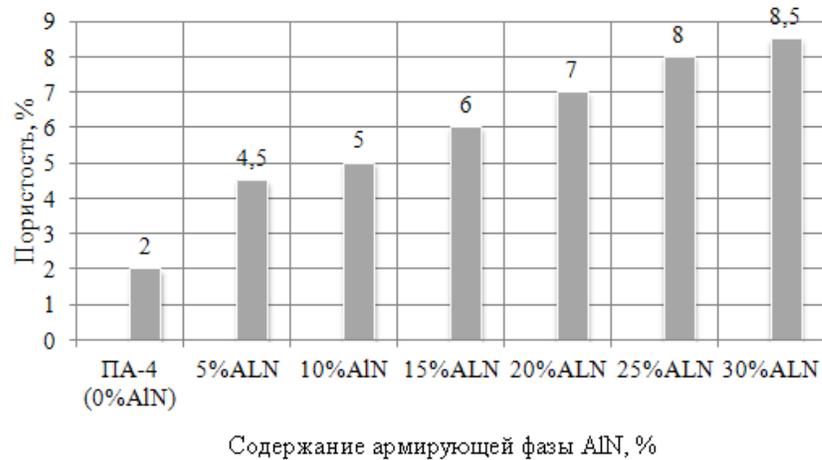


Рисунок 6.12 - Зависимость пористости спеченных при температуре 580°C образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆), приготовленных с добавлением парафина и спрессованных при давлении 300 МПа, от содержания армирующей фазы AlN

Согласно рисунку 6.12, с увеличением содержания армирующей фазы в исследуемых образцах их пористость увеличивается, так как исходные спрессованные образцы Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) обладали фактически аналогичной зависимостью пористости от содержания армирующей неметаллической фазы AlN.

Ниже, на рисунке 6.13, представлена зависимость микротвердости спеченных при температуре 580°C образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) от содержания армирующей фазы AlN.

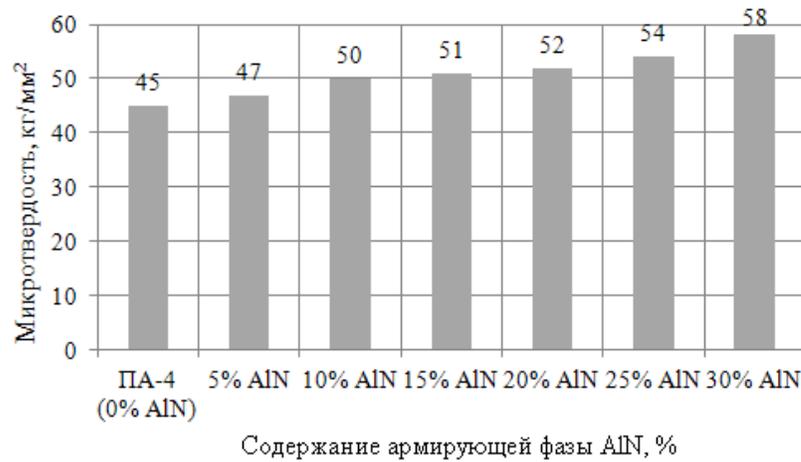


Рисунок 6.13 - Зависимость микротвердости спеченных при температуре 580°C образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆), приготовленных с добавлением парафина и спрессованных при давлении 300 МПа, от содержания армирующей фазы AlN

Согласно рисунку 6.13, микротвердость спеченных образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) увеличивается от ~4% (при добавлении 5%(AlN+5%Na₃AlF₆)) до ~29% (при добавлении 30%(AlN+5%Na₃AlF₆)).

Объемная усадка спеченных образцов Al-(AlN+5%Na₃AlF₆) составила:

- 1) 2,06% - образец Al+5%(AlN+5%Na₃AlF₆);
- 2) 2,17% - образец Al+10%(AlN+5%Na₃AlF₆);
- 3) 2,23% - образец Al+15%(AlN+5%Na₃AlF₆);
- 4) 2,28% - образец Al+20%(AlN+5%Na₃AlF₆);
- 5) 2,35% - образец Al+25%(AlN+5%Na₃AlF₆);
- 6) 2,44% - образец Al+30%(AlN+5%Na₃AlF₆).

Таким образом, минимальная объемная усадка (2,06%) отмечается у образца с минимальным содержанием дисперсной фазы AlN – 5%, а максимальная усадка (2,44%) – у образца с максимальным содержанием дисперсной фазы AlN – 30%.

На рисунках 6.14 – 6.19 представлены результаты рентгенофазового анализа спеченных при температуре 580°C образцов, содержащих (AlN+5%Na₃AlF₆) от 5 до 30%.

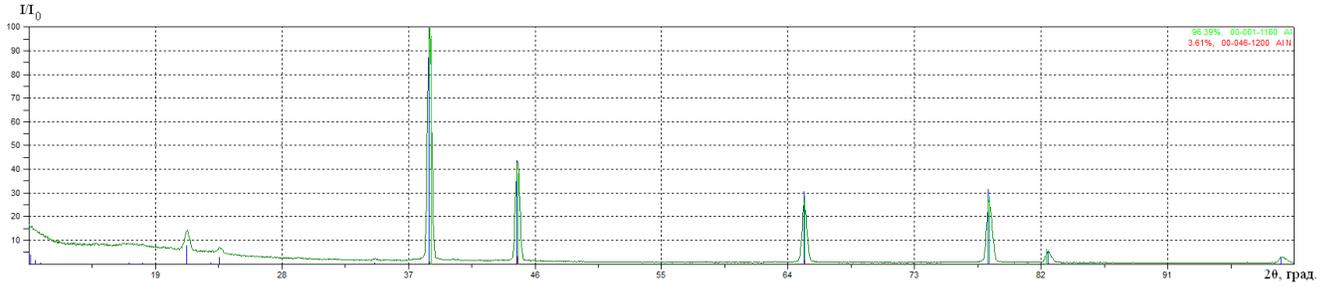


Рисунок 6.14 – Рентгенограмма спеченного образца Al+5% (AlN+5% Na₃AlF₆)

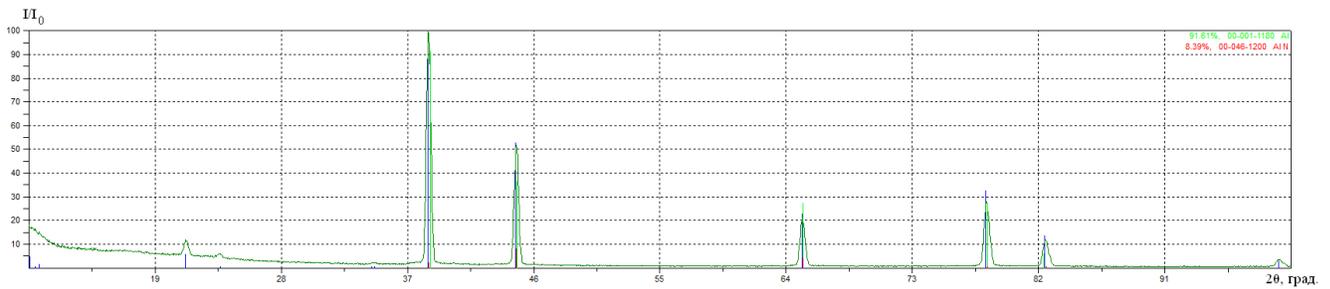


Рисунок 6.15 – Рентгенограмма спеченного образца Al+10% (AlN+5% Na₃AlF₆)

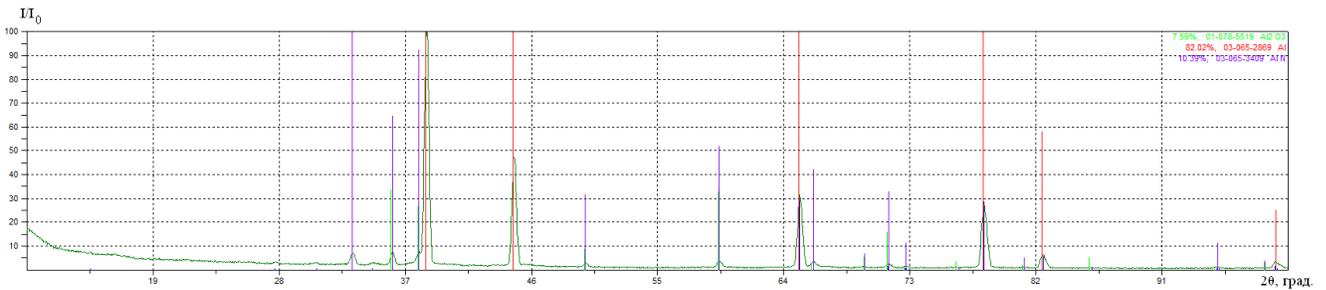


Рисунок 6.16 – Рентгенограмма спеченного образца Al+15% (AlN+5% Na₃AlF₆)

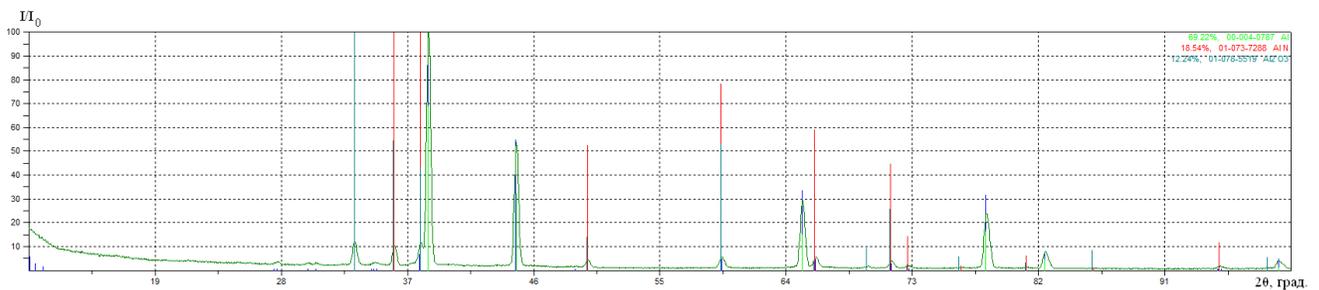


Рисунок 6.17 – Рентгенограмма спеченного образца Al+20% (AlN+5% Na₃AlF₆)

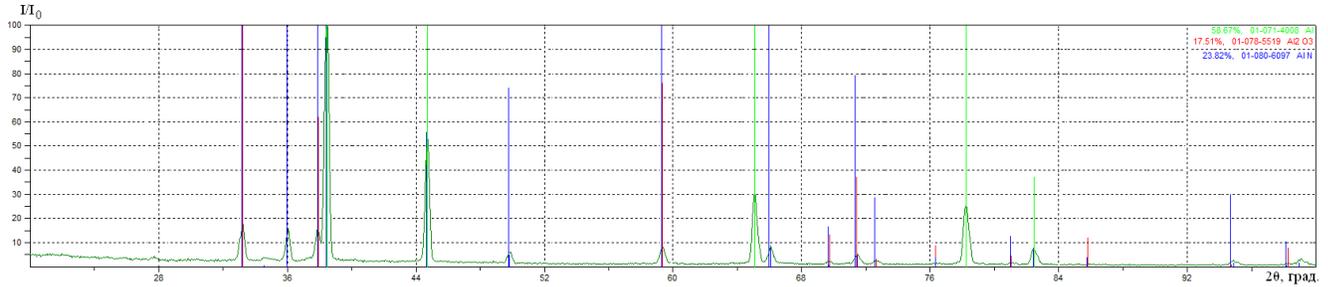


Рисунок 6.18 – Рентгенограмма спеченного образца Al+25%(AlN+5%Na₃AlF₆)

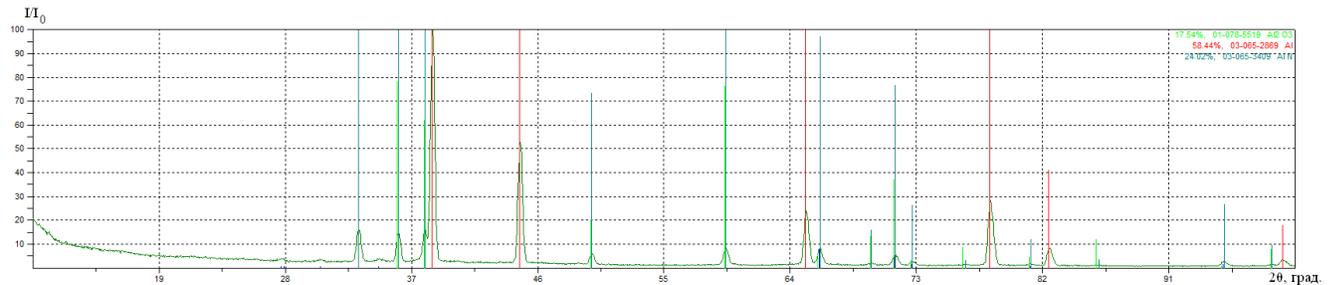


Рисунок 6.19 – Рентгенограмма спеченного образца Al+30%(AlN+5%Na₃AlF₆)

По рентгенограммам спеченных образцов Al+5...30%(AlN+5%Na₃AlF₆) методом корундовых чисел по нескольким одиночным пикам было определено количественное соотношение фаз в полученных образцах:

- 1) Al – 96,39% и AlN – 3,61% (в образце Al+5%(AlN+5%Na₃AlF₆));
- 2) Al – 91,61% и AlN – 8,39% (в образце Al+10%(AlN+5%Na₃AlF₆));
- 3) Al – 82,02%, AlN – 10,39% и Al₂O₃ – 7,59% (в образце Al+15%(AlN+5%Na₃AlF₆));
- 4) Al – 69,22%, AlN – 18,54% и Al₂O₃ – 12,24% (в образце Al+20%(AlN+5%Na₃AlF₆));
- 5) Al – 58,67%, AlN – 23,82% и Al₂O₃ – 17,51% (в образце Al+25%(AlN+5%Na₃AlF₆));
- 6) Al – 58,44%, AlN – 24,02% и Al₂O₃ – 17,54% (в образце Al+30%(AlN+5%Na₃AlF₆)).

Эти результаты показывают, что спеченные образцы АМКМ при небольшом добавлении армирующей фазы (5-10)% ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) состоят только из двух фаз: алюминия Al и нитрида алюминия AlN, а при большем добавлении армирующей фазы (15-30)% ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) – уже из трех фаз: Al, AlN, Al_2O_3 . Якобы большое, согласно результатам элементного микрорентгеноспектрального анализа в таблицах 6.5 и 6.6, содержание элемента углерода в образцах АМКМ не соответствует результатам рентгенофазового анализа, что подтверждает вывод о типичной ошибке в определении содержания элемента углерода с применением приставки микрорентгеноспектрального анализа в электронном микроскопе. Фазы криолита и Ноколка не обнаруживаются методом РФА в образцах спеченных АМКМ из-за очень малого содержания этих фаз на уровне 1-1,5%. На основании результатов полученных рентгенограмм (рисунки 6.14 – 6.19) можно сделать вывод, что увеличение микротвердости спеченных образцов Al-($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) с увеличением содержания армирующей фазы AlN (рисунок 6.12) достигается как за счет добавления в исследуемые образцы керамической фазы AlN, так и за счет окисления и образования другой керамической фазы – оксида алюминия Al_2O_3 .

6.4 Выводы

1. Предпринята попытка получить АМКМ с большим содержанием армирующей фазы нанопорошка $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ азидной технологии СВС, используя твердофазный метод порошковой металлургии с прессованием и спеканием смесей порошков матричного металла и армирующей фазы.

2. Механоактивацией в планетарной центробежной мельнице «Пульверизетте-5» в течение 1 минуты со скоростью вращения размольных шаров 250 об/мин приготовлены композиции Al-($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) порошка алюминия ПА-4 с синтезированным предварительно по азидной технологии СВС нанопорошком состава ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) в виде нановолокон AlN с примесью 5% соли Na_3AlF_6 .

Содержание дисперсной фазы ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) в образцах смеси составляло от 5 до 75 масс. %, распределение ее в смесях было равномерным. Наименьший средний размер порошковых частиц был получен в композиции $\text{Al}+75\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$. Наибольшее значение компактной плотности отмечено у смесей $\text{Al}+50\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ и $\text{Al}+75\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, и составило $2,86 \text{ г/см}^3$ и $2,95 \text{ г/см}^3$ соответственно. Максимальные значения удельной поверхности и насыпной массы порошков получены у композиций $\text{Al}+50\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ и $\text{Al}+75\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, и составили соответственно $10,57 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,993 \text{ г/см}^3$; $13,73 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,995 \text{ г/см}^3$.

3. Из полученных композиций порошков $\text{Al}-(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ одноосным холодным прессованием изготовлены компактные образцы массой до 2,5 граммов, с пористостью до 25% при давлении прессования 200 или 300 МПа. Минимальная пористость в полученных компактах достигается при давлении прессования 300 МПа. Однако прессованные образцы $\text{Al}+50\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ и $\text{Al}+75\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ получены довольно пористыми (их пористость составляет 20 и 25% соответственно) даже при давлении прессования 300 МПа. Поэтому их спекание проводить нецелесообразно. При давлении прессования 300 МПа минимальная пористость в прессованных образцах, содержащих дисперсную фазу AlN , отмечается в образце $\text{Al}+5\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ и составляет – 6%, а максимальная пористость в образце $\text{Al}+30\%(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ и составляет – 10%.

4. Спекание прессованных образцов $\text{Al}-(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ проводили тремя различными способами:

- В печи с принудительной циркуляцией воздуха при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ с выдержкой 5, 15 и 30 минут;
- В печи GRAFICARBO в воздушной атмосфере при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 5, 15 и 30 минут с использованием защитной среды в виде засыпки порошка коллоидного графита;

- В вакуумно-компрессионной печи модели VKPGr при температурах 580°C и 650°C в вакууме $2 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. с изотермической выдержкой - 40 минут.

5. Микрорентгеноспектральный анализ спеченных образцов АМКМ показал, что во всех трех способах наблюдается сильное окисление с образованием большого количества оксида алюминия Al_2O_3 , а также наличие элементов F и Na, свидетельствующее о том, что побочная соль криолит Na_3AlF_6 при спекании не удаляется из АМКМ, загрязняя его. Микроструктура спеченных образцов оказалась высокопористой. Лучшие спеченные образцы получены с давлением прессования 300 МПа и спеканием в вакууме при температуре 580°C. Минимальная пористость после спекания достигнута у образца $Al+5\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ и составила 4,5%; максимальная пористость – у образца $Al+30\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ и составила – 8,5%. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что спеченные в вакууме при температуре 580°C образцы АМКМ при небольшом добавлении армирующей фазы 5...10% ($AlN+5\%Na_3AlF_6$) состоят только из двух фаз: алюминия Al и нитрида алюминия AlN, а при большем добавлении армирующей фазы 15...30% ($AlN+5\%Na_3AlF_6$) – уже из трех фаз: Al, AlN, Al_2O_3 .

Таким образом, применение твердофазной технологии порошковой металлургии позволило ввести до 30% масс. наночастиц AlN, полученных по азидной технологии СВС, в состав композиции с порошком алюминия (ПА-4), отпрессовать и спечь эту порошковую смесь, получив АМКМ с минимальной пористостью 4,5% у образца $Al+5\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ и максимальной пористостью 8,5% - у образца $Al+30\%(AlN+5\%Na_3AlF_6)$. Однако в целом предпринятую попытку получить АМКМ с большим содержанием армирующей фазы нанопорошка $AlN+5\%Na_3AlF_6$ азидной технологии СВС, используя твердофазный метод порошковой металлургии с прессованием и спеканием смесей порошков матричного металла и армирующей фазы, можно признать неудачной по сравнению с жидкофазным методом с применением нанопорошковых псевдолигатур. При использованных методах

спекания не удалось удалить примесь побочной соли криолита Na_3AlF_6 , и она вошла в конечный состав АМКМ, загрязняя его. Спеченные образцы АМКМ получились сильно окисленными и высокопористыми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение задач, поставленных в работе, позволили сделать следующие общие выводы:

1. Впервые предпринято систематическое исследование возможности применения керамических нанопорошков нитридов и карбидов Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN , полученных по простой энергосберегающей азидной технологии СВС (марки СВС-Аз), для дискретного армирования алюмоматричных композиционных материалов (АМКМ). Эти нанопорошки могут быть на порядок дешевле аналогичных нанопорошков плазмохимического синтеза, представленных на рынке России и за рубежом, однако для них характерно наличие примеси побочной соли криолита Na_3AlF_6 в нанопорошках: $(\text{SiC}+32,8\%\text{Si}_3\text{N}_4+18,6\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, $(\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ и $(\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$. Исследованы самые простые методы применения нанопорошков марки СВС-Аз для армирования АМКМ: жидкофазный метод с вводом в алюминиевый расплав нанопорошковых псевдолигатур в виде прессованной смеси керамического нанопорошка с металлическим порошком-носителем, и твердофазный метод порошковой металлургии с прессованием и спеканием смеси керамического нанопорошка с алюминиевым порошком.

2. Установлены закономерности процессов смешивания и прессования порошков при получении нанопорошковых псевдолигатур на основе различных металлических порошков-носителей: меди, никеля или алюминия, содержащих армирующие наночастицы керамических порошков Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз, для применения при жидкофазном изготовлении АМКМ. Показано, что длительное по времени и относительно медленное по скорости смешивание металлических и керамических нанопорошков в шаровой мельнице приводит к насыщению кислородом, загрязнению порошковых смесей и не позволяет достичь равномерного распределения компонентов в смесях, в то время как применение планетарной мельницы с более интенсивным смешиванием и механоактивацией

порошков позволяет сократить время смешивания, уменьшить окисление, загрязнение композиций и улучшить однородность их смеси. Найдены оптимальные режимы изготовления смесей порошков в планетарной мельнице. Определены давления прессования полученных смесей для изготовления брикетов нанопорошковых псевдолигатур с различной пористостью и массой.

3. Установлено оптимальное содержание 2,5% и 5% армирующих наночастиц марки СВС-Аз: Si_3N_4 , $(\text{SiC}+32,8\%\text{Si}_3\text{N}_4+18,6\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ и $(\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ в брикетах псевдолигатур на металлических порошках-носителях медь, никель или алюминий для их полного растворения в алюминиевом расплаве А7 и АК12 при температуре расплава 900°C и времени выдержки 30 минут, что позволяет ввести не более 0,1% армирующего керамического нанопорошка в состав АМКМ. При этом пористость брикетов псевдолигатур должна быть в пределах от 10 до 15%, а масса от 2 до 3 граммов. Для растворения более плотных и крупных брикетов необходимо увеличивать длительность выдержки и температуру расплава, что усложняет и удорожает процесс ввода брикетов нанопорошковых псевдолигатур. Примесь криолита Na_3AlF_6 в составе псевдолигатуры играет роль рафинирующего флюса в расплаве алюминиевых сплавов, выходит в шлак и в конечный состав АМКМ не входит, не загрязняет АМКМ. Введение псевдолигатур с нанопорошками марки СВС-Аз приводит к измельчению структуры АМКМ.

4. Показано, что применение обработки расплава алюминия (А7 или АК12) электромагнитными акустическими полями (ЭМАП) с частотой 500 кГц или 1000 кГц длительностью от 2 до 45 минут практически не влияет на растворимость псевдолигатур, содержащих нанопорошки Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и AlN марки СВС-Аз, но при большой длительности 30-45 минут приводит к повышенной пористости и насыщению кислородом воздуха, поэтому применять воздействие ЭМАП на расплав алюминия для ввода нанопорошковых псевдолигатур марки СВС-Аз не целесообразно.

5. Впервые определено влияние наночастиц керамических порошков Si_3N_4 , SiC - Si_3N_4 и AlN марки СВС-Аз на пористость и механические свойства АМКМ, полученных жидкофазным методом. Выявлено, что пористость полученных литых АМКМ с матрицами из А7 и АК12 составляет от 0,5 до 2,0 %; при этом минимальная пористость отмечается при армировании псевдолигатурами на порошке – носителе медь, максимальная – при армировании псевдолигатурами на порошке – носителе алюминий. Армирование наночастицами марки СВС-Аз приводит к увеличению твердости на 20-34%, предела прочности на 10-17%, предела текучести на 8-15%, причем наибольшее повышение прочностных свойств наблюдается при армировании нанопорошком Si_3N_4 , который не содержит примеси побочной соли криолита. Армирование этим нанопорошком приводит к наименьшему падению относительного удлинения с 2 до 1,7%, в то время как при других нанопорошках этот показатель пластичности уменьшается до 1,3%. Ударная вязкость снижается примерно одинаково с 0,04 до 0,03-0,035 МДж/м². Для всех составов полученных АМКМ характерен вязкий излом матрицы – алюминия, что свидетельствует о сохранении достаточной пластичности АМКМ.

6. Исследована возможность изготовления композита Al-AlN с большим содержанием (5-75)% армирующей фазы нанопорошка ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) марки СВС-Аз твердофазным методом порошковой металлургии с прессованием и спеканием смесей порошка алюминия марки ПА-4 и нанопорошка армирующей фазы. При содержании нанопорошка ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) более 30% прессованные порошковые образцы получались слишком пористыми и непрочными, что затрудняло их изготовление и спекание. Спеченные образцы АМКМ с минимальной пористостью (4,5-8,5)% были получены при содержании армирующей фазы от 5 до 30% путем смешивания в планетарной мельнице в течение 1 минуты со скоростью 250 об/мин, холодного прессования смесей с давлением 300 МПа, спекания при температуре 580°C в вакууме 2×10^{-1} мм рт. ст. с изотермической выдержкой в течение 40 минут.

Однако эти спеченные образцы оказались не только пористыми, но и сильно окисленными, с содержанием элемента кислорода (10-20)%, и загрязненными примесью соли криолита Na_3AlF_6 , которую не удалось удалить при спекании.

Таким образом, керамические нанопорошки нитридов и карбидов Si_3N_4 , SiC - Si_3N_4 и AlN марки СВС-Аз могут быть использованы для дискретного армирования алюмоматричных композиционных материалов жидкофазным методом с вводом в алюминиевый расплав нанопорошковых псевдолигатур в виде прессованной смеси керамического нанопорошка с металлическим порошком-носителем при содержании нанопорошка не более 5%, что позволяет ввести в состав литого АМКМ не более 0,1% армирующей фазы. При этом примесь побочной соли криолита Na_3AlF_6 играет роль флюса, удаляется из расплава и не входит в конечный состав литого АМКМ. Попытку изготовления композита Al-AlN с большим содержанием (5-75)% армирующей фазы нанопорошка ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) марки СВС-Аз твердофазным методом порошковой металлургии с прессованием и спеканием смесей порошка алюминия марки ПА-4 и нанопорошка армирующей фазы следует признать неудачной, так как при спекании побочная соль криолита Na_3AlF_6 не удаляется, спеченные образцы АМКМ получают загрязненными примесью криолита, сильно окисленными и высокопористыми.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АМКМ - алюмоматричные композиционные материалы;

КМ - композиционные материалы;

СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

МКМ - композиционные материалы на металлической основе;

ЭМАП - электромагнитные акустические поля;

ИПС - искро-плазменное спекание;

УЗ - ультразвуковая обработка;

МУНТ - многостенные углеродные нанотрубки;

УЗ - ультразвуковая обработка;

ПХС - плазмохимический синтез;

σ_b - предел прочности;

$\sigma_{0,2}$ - предел текучести (условный);

δ - относительное удлинение;

ψ - относительное сужение;

НВ – твердость по Бринеллю;

НV - твердость по Виккерсу;

Метод БЭТ - метод Брунауэра, Эммета и Теллера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фетисов, Г. П. *Материаловедение и технология металлов* / Г. П. Фетисов, М. Г. Карпман, В. М. Матюнин, В. С. Гаврилюк, В. С. Соколов, Н. Х. Соколова, Л. В. Тутатчикова, И. П. Спирихин, В. А. Гольцов. – Москва : Высшая школа, 2000. - 638 с.
2. Арзамасов, Б. Н. *Материаловедение* / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин, Н. М. Рыжов, В. И. Силаева. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. - 648 с.
3. Kainer, Karl U. *Metal Matrix Composites* / Karl U. Kainer. - Verlag GmbH & Co. KGaA : Weinheim, 2006. – 332 p.
4. Батаев, А. А. *Композиционные материалы: строение, получение, применение* / А. А. Батаев, В. А. Батаев. – Новосибирск : НГТУ, 2002. - 384 с.
5. Adebisi, A. A. *Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis* / A. A. Adebisi // *Int. J. Autom. Mech. Eng.* - 2011. - Vol. 4. - P. 471-480.
6. Анисимов, О. В. *Разработка металлокомпозитов на основе алюминия, упроченных наночастицами тугоплавких соединений* / О. В. Анисимов, В. И. Костиков, Е. В. Лобачева и др. // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* - №3. - 2011. - С. 33 - 39.
7. Панфилов, А. В. *Современное состояние и перспективы развития литых дискретно-армированных алюмоматричных композиционных материалов* / А. В. Панфилов // *Литейщик России.* - 2008. - №7. - С. 23 - 28.
8. Singh, H. *An overview of metal matrix composite: processing and SiC based mechanical properties* / H. Singh, Sarabjit, N. Jit, A. K. Tyagi // *J. of Eng. Research & Studies.* - 2011. - Vol. II. - P. 72 - 78.
9. Rana, R. S. *Review of recent studies in Al matrix composites* / R. S. Rana, R. Purohit, S. Das // *Int. J. of Sci. & Eng. Research.* - 2012. - Vol. 3. - No. 6. - P. 1 - 16.

10. Михеев, Р. С. Дискретно армированные композиционные материалы системы Al-TiC (обзор) / Р. С. Михеев, Т. А. Чернышова // Заготовительные производства в машиностроении. - 2008. - №11. - С. 44 - 53.
11. Duralcan Composites for Gravity Castings. - San Diego : Duralcan USA, 1992.
12. Borgonovo, C. Aluminum nanocomposites for elevated temperature applications / C. Borgonovo, D. Apelian, M. M. Makhlof // JOM. - 2011. - Vol. 63. - № 2. - P. 57 - 64.
13. Tjong, S. C. Novel Nanoparticle-Reinforced Metal Matrix Composites with Enhanced Mechanical Properties / S. C. Tjong // Adv. Eng. Mater. - 2007. - Vol. 9. - № 8. - P. 639 - 652.
14. Camargo, P. H. C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych // Mat. Research. - 2009. - Vol. 12. - № 1. - P. 1 - 39.
15. Петрунин, А. В. О влиянии модифицирования наноразмерными тугоплавкими частицами на структуру и свойства алюмоматричных композитов / А. В. Петрунин, А. В. Панфилов, А. А. Панфилов // Литейное производство. - 2009. - №10. - С. 17 - 20.
16. Крушенко, Г. Г. Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов / Г. Г. Крушенко // Металлургия машиностроения. - 2011. - № 1. - С. 20 - 24.
17. Косников, Г. А. Литейные наноструктурные композиционные алюмоматричные сплавы / Г. А. Косников, В. А. Баранов, С. Ю. Петрович, А. В. Калмыков // Литейное производство. - 2012. - №2. - С. 4 - 9.
18. Casati, R. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles - A Review / R. Casati, M. Vedani // Metals. - 2014. - No. 4. - P. 65 - 83.
19. Zhou, D. The nano-sized TiC particle reinforced Al-Cu matrix composite with superior tensile ductility / D. Zhou, F. Qiu, Q. Jiang // Mater. Sci. and Eng. A. - 2015. - Vol. 622. - P. 189 - 193.

20. Браутман, Л. Современные композиционные материалы / Л. Браутман, Р. Крок. - М. : Мир, 1970. - 672 с.
21. Nardone, V. C. On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites / V. C. Nardone, K. M. Prewo // Scripta Metallurgica. - 1986. - Vol. 20. - No. 1. - P. 43 - 48.
22. Zhang, Z. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites / Z. Zhang, D. L. Chen // Materials Science and Engineering: A. - 2008. - Vol. 483 - 484. - P. 148 - 152.
23. Hull, D. Introduction to Dislocations / D. Hull, D. J. Bacon. - 4th ed. - Butterworth Einemann : Oford, UK, 2001. - 256 p.
24. Sanaty-Zadeh, A. Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall-Petch effect / A. Sanaty-Zadeh // Mat. Sci. Eng. A. - 2012. - Vol. 531. - P. 112 - 118.
25. Smallman, R. E. Physical Metallurgy and Advanced Materials / R. E. Smallman, A. H. W. Ngan. - 7th ed. - Butterworth Einemann : Oxford, UK, 2007. - 672 p.
26. Zhang, Q. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: a model for predicting their yield strength / Q. Zhang, D. L. Chen // Scripta Materialia. - 2006. - Vol. 54. - P. 1321 - 1326.
27. Hull, D. An Introduction to Composite Materials / D. Hull, T. W. Clyne. - 2th ed. - Cambridge University Press : Cambridge, UK, 1996. - 345 p.
28. Casati, R. Al/Al₂O₃ nano-composite produced by ECAP / R. Casati, M. Amadio, C. A. Biffi, D. Dellasega, A. Tuissi, M. Vedani // Mater. Sci. Forum. - 2013. - Vol. 762. - P. 457 - 464.
29. Poirier, D. Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminum nanocomposites / D. Poirier, R. A. L. Drew, M. L. Trudeau, R. Gauvin // Materials Science and Engineering: A. - 2010. - Vol. 527. - No 29. - 30. - P. 7605 - 7614.
30. Кислый, П. С. Керметы / П. С. Кислый, Н. И. Боднарчук, М. С. Боровикова и

др. - Киев : Наук. Думка, 1985. - 272 с.

31. Попова, Э. А. Изучение процессов смачивания карбида кремния алюминиевым расплавом / Э. А. Попова, Л. Е. Бодрова, В. П. Ченцов, А. В. Долматов, Э. А. Пастухов // Расплавы. - 2008. - №3. - С. 10 - 12.

32. Найдич, Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах / Ю. В. Найдич. – Киев : Наукова думка, 1972. – 196 с.

33. Qin, An Roles of alloying elements in wetting of SiC by Al / An Qin, Cong Xiaoshuang, Shen Ping, Jiang Qi-chuan // Journal of Alloys and Compounds. - 2019. - Vol. 784. - P. 1212 - 1220.

34. Квасов, Ф. И. Алюминиевые сплавы типа дуралюмин / Ф. И. Квасов, И. Н. Фридляндер. - М. : Metallurgia, 1984. - 240 с.

35. Кем, А. Ю. Технологические основы производства порошковых и композиционных наноструктурных материалов и изделий / А. Ю. Кем. - Ростов н/Д : Издательский центр ДГТУ, 2008. - 115 с.

36. Hausner, H. H. Modern Developments in Powder Metallurgy: Vol. 5 / H. H. Hausner. - New York - London : Plenum-Press, 1971. - 494 p.

37. Анисимов, О. В. Технология получения композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных наночастицами ZrO_2 и SiC в поле центробежных сил центрифуги : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.09 / Анисимов Олег Владимирович. - М., 2012. - 112 с.

38. Амосов, А. П. Применение процессов СВС для получения in-situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана: Обзор / А. П. Амосов, А. Р. Луц, Е. И. Латухин, А. А. Ермошкин // Изв. вузов. Цвет. металлургия. - 2016. - №. 1. - С. 39 - 49.

39. Иванов, Б. С. Исследование структурных и фазовых превращений в алюмокомпозитах систем Al-Cu, Al-Ni-Cu, Al-Mg при модифицировании их керамическими наночастицами : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / Иванов Борис

Сергеевич. – М., 2019. - 153 с.

40. Агуреев, Л. Е. Порошковые алюмокомпозиты системы Al-Cu с микродобавками оксидных наночастиц / Л. Е. Агуреев, В. И. Костиков, Ж. В. Еремеева, А. А. Бармин, Р. Р. Ризаханов, Б. С. Иванов, А. А. Ашмарин, И. Н. Лаптев, Р. И. Рудштейн // Перспективные материалы. - 2016. - № 5. - С. 18 - 24.

41. Костиков, В. И. Исследование структуры и свойств алюмокомпозитов с микродобавками наночастиц оксидов / В. И. Костиков, Ж. В. Еремеева, Л. Е. Агуреев, В. Ю. Лопатин, С. В. Савушкина, А. А. Бармин, Б. С. Иванов, А. И. Канушкин, А. А. Ашмарин, И. Н. Лаптев // Нанотехнологии: наука и производство. - 2017. - № 2. - С. 5 - 13.

42. Бунаков, Н. А. Особенности микроструктуры и физико-механических свойств композиционного материала на основе алюминия с углеродными нанотрубками, полученного с использованием искро-плазменного спекания : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / Бунаков Никита Андреевич. - Ульяновск, 2020. - 159 с.

43. Климов, Е. С. Разработка методик введения дисперсий многостенных углеродных нанотрубок в полимерную и металлическую матрицы / Е. С. Климов, М. В. Бузаева, О. А. Давыдова, Е. С. Ваганова, И. А. Макарова, Н. А. Бунаков, Д. В. Козлов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2018. - Т. 20. - № 4 (3). - С. 376 - 382.

44. Бунаков, Н. А. Исследование взаимосвязи микроструктуры и механических свойств композиционного материала «Алюминий-Многостенные углеродные нанотрубки», полученного искро-плазменным спеканием / Н. А. Бунаков, В. Н. Голованов, Д. В. Козлов, М. С. Ефимов, И. С. Белобров, А. А. Адамович // Инженерная физика. - 2020. - № 4. - С. 26 - 38.

45. Gupta, R. K. An Overview of High-energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys / R. K. Gupta, B. S. Murty, N. Birbilis. - Springer Briefs in Materials (Springer). - 2017. - 103 p.

46. Suryanarayana, C. Mechanically alloyed nanocomposites / C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli // *Progr. Mater. Sci.* - 2013. - Vol. 58. - P. 383 - 502.
47. Carreño-Gallardo, C. Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{NP-Al2024}$ and AgCNP-Al2024 composites prepared by mechanical processing in a high energy ball mill / C. Carreño-Gallardo, I. Estrada-Guel, M. Romero-Romo, R. Cruz-García, C. López-Meléndez, R. Martínez-Sánchez // *Journal of alloys and compounds.* - 2012. - Vol. 536. - P. S26 - S30.
48. Arami, H. Mechanical induced reaction in Al-CuO system for in-situ fabrication of Al based nanocomposites / H. Arami, A. Simchi, S. M. Reihani // *Journal of Alloys and Compounds.* - 2008. - Vol. 465. - No. 1 - 2. - P. 151 - 156.
49. RazaviHesabi, Z. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al_2O_3 reinforced Al matrix compsites / Z. RazaviHesabi, A. Simchi, S. M. SeyedReihani // *Mater. Sci. Eng. A.* - 2006. - Vol. 428. - P. 159 - 168.
50. Arik, H. Production and characterization of in situ Al_4C_3 reinforced aluminum-based composite produced by mechanical alloying technique / H. Arik // *Materials & Design.* - 2004. - Vol. 25. - P. 31 - 40.
51. Kubota, M. Properties of mechanically milled and spark plasma sintered Al- AlB_2 and Al- MgB_2 nano-composite materials / M. Kubota, J. Kaneko, M. Sugamata // *Mater. Sci. Eng. A.* - 2008. - Vol. 475. - P. 96 - 100.
52. Abdoli, H. Processing and surface properties of Al-AlN composites produced from nanostructured milled powders / H. Abdoli, E. Saebnouri, S. K. Sadrnezhaad, M. Ghanbari, T. Shahrab // *Journal of Alloys and Compounds.* - 2010. - Vol. 490. - P. 624 - 630.
53. Kollo, L. Investigation of planetary milling for nano-silicon carbide reinforced aluminium metal matrix composites / L. Kollo, M. Leparoux, C. R. Bradbury, C. Jäggi, E. Carreño-Morelli, M. Rodríguez-Arbaizar // *Journal of Alloys and Compounds.* - 2010. - Vol. - 489. - P. 394 - 400.
54. Mostaed, E. Investigation on preparation af Al-4.5%Cu/SiCp nanocomposites powder via mechanical milling / E. Mostaed, H. Saghafian, A. Mostaed, A. Shokuhfar, H. R.

Rezaie // Powder Tech. - 2012. - Vol. 221. - P. 278 - 283.

55. Sadeghian, Z. In-situ production of Al-TiB₂ nanocomposite by double-step mechanical alloying / Z. Sadeghian, M. H. Enayati, P. Beiss // Journal of Material Science. - 2009. - Vol. 44. - P. 2566 - 2572.

56. Zhang, F. Formation of Al-TiN metal matrix composite via mechanochemical route / F. Zhang, W. A. Kacmarek, L. Lu, M. O. Lai // Scripta Materialia. - 2000. - Vol. 43. - No. 12. - P. 1097 - 1102.

57. Birol, Y. Response to thermal exposure of the mechanically alloyed Al-Ti/C powders / Y. Birol // Journal of Materials Science. - 2007. - Vol. 42. - P. 5123 - 5128.

58. Estrada-Guel, I. Graphite nanoparticle dispersion in 7075 aluminum alloy by means of mechanical alloying / I. Estrada-Guel, C. Carreño-Gallardo, D. C. Mendoza-Ruiz, M. Miki-Yoshida, E. Rocha-Rangel, R. Martínez-Sánchez // Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - Vol. 483. - P. 173 - 177.

59. Morsi, K. Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)-CNT composite powders / K. Morsi, A. Esawi // Journal of Materials Science. - 2007. - Vol. 42. - P. 4954 - 4959.

60. Povstugar, I. V. Mechanochemical synthesis of activated Me-BN (Me = Al, Mg, Ti) nanocomposites / I. V. Povstugar, A. N. Streletskii, D. G. Permenov, I. V. Kolbanev, S. N. Mudretsova // Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - Vol. 483. - P. 298 - 301.

61. Shafiei-Zarghani, A. Microstructures and mechanical properties of Al/Al₂O₃ surface nano-composite layer produced by friction stir processing / A. Shafiei-Zarghani, S. F. Kashani-Bozorg, A. Zarei-Hanzaki // Materials Science and Engineering: A. - 2009. - Vol. 500. - P. 84 - 91.

62. Ищенко, А. Я. Сварка трением с перемешиванием алюминиевых сплавов (обзор) / А. Я. Ищенко, С. В. Подбельников, А. Г. Покляцкий // Автоматическая сварка. - 2007. - № 11. - С. 32 - 38.

63. Kennedy, A. R. Characterising particle-matrix interfacial bonding in particulate

Al - TiC MMCs produced by different methods / A. R. Kennedy, S. M. Wyatt // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. - 2001. - Vol. 32. - No. 3 - 4. - P. 555 - 559.

64. Ковтунов, А. И. Жидкофазные способы производства слоистых композиционных материалов / А. И. Ковтунов, С. В. Мямин. – Тольятти : Тольяттинский государственный университет, 2016. - 135 с.

65. Mazaheri, Y. Comparison of microstructural and mechanical properties of Al-TiC, Al-B₄C and Al-TiC-B₄C composites prepared by casting techniques / Y. Mazaheri, M. Meritian, R. Emadi, A. R. Najarian // Mater. Sci. Eng. A. - 2013. - Vol. 560. - P. 278 - 287.

66. Duralcan Composites for High-Pressure Die Castings. - San Diego : Duralcan USA, 1992.

67. Surappa, M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities / M. K. Surappa // Sadhana. - 2003. - Vol. 28. - Parts 1&2. - P. 319 - 334.

68. Hashim, J. The Production of Cast Metal Matrix Composite by a Modified Stir Casting Method / J. Hashim // Jurnal Teknologi. - 2001. - 35(A) - P. 9 - 20.

69. Amirkhanlou, S. Synthesis and characterization of 356-SiC_p composites by stir casting and compocasting methods / S. Amirkhanlou, B. Niroumand // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. - 2010. - Vol. 20. - P. 788 - 793.

70. Sahoo, B. P. Critical review on liquid state processing of aluminium based metal matrix nano-composites / B. P. Sahoo, D. Das // Materials Today: Proceedings. - 2019. - Vol. 19. - P. 493 - 500.

71. Ji, S. Semi-solid processings of engineering alloys by a twin-screw rheomoulding process / S. Ji, Z. Fan, M. J. Bevis // Materials Science and Engineering: A. - 2001. - Vol. 299. - P. 210 - 217.

72. Barekar, N. Processing of aluminum-graphite particulate metal matrix composites by advanced shear technology / N. Barekar, S. Tzamtzis, B. K. Dhindaw, J. Patel, N. Hari Babu, Z. Fan // Journal of Materials Engineering and Performance. - 2009. - Vol. 18. - P. 1230 - 1240.

73. Courtright, E. L. Technology spotlight / E. L. Courtright // Adv. Mater. Proc. - 1990. - Vol. 11. - P. 71.

74. Ray, S. Review Synthesis of cast metal matrix particulate composites / S. Ray // Journal of Materials Science. - 1993. - Vol. 28. - P. 5397 - 5413.

75. Фаерштейн, К. Л. Синтез наноструктур BN и их применение для упрочнения легких металлических матриц на основе Al : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.09 / Фаерштейн Константин Леонидович. - М., 2016. - 137 с.

76. Li, X. Ultrasonic-assisted fabrication of metal matrix composites / X. Li, Y. Yang, X. Cheng // Journal of Materials Science. - 2004. - Vol. 39. - P. 3211 - 3212.

77. Poovazhagan, L. Devopment of AA6061/SiCp Metal Matrix Composites by Conventional Stir Casting and Ultrasonic Assisted Casting Routes - A Comparative Study / L. Poovazhagan, K. Kalaichelvan, V. R. Balaji, P. Ganesh, A. K. Avudaiappan // Adv. Mater. Res. - 2014. - Vol. 984 - 985. - P. 384 - 389.

78. Yang, Y. Ultrasonic Cavitation Based Nanomanufacturing of Bulk Aluminum Matrix Nanocomposites / Y. Yang, X. Li // Journal of Manufacturing Science and Engineering. - Vol. 129. - 2007. - P. 497 - 501.

79. Method for making materials having artificially dispersed nano-sized phases and articles made therewith // United States Patent US 6,939,388 B2. 2005. / Angeliu T. M.

80. 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 // Material Science and Engineering. - A380. - 2004. - P. 378 - 383.

81. Агранат, Б. А. Основы физики и техники ультразвука / Б.А. Агранат, М. Н. Дубровин, Н. Н. Хавский. - М. : Высш. школа, 1987. - 352 с.

82. Косников, Г. А. Литейные наноструктурные композиционные алюмоматричные сплавы / Г. А. Косников, В. А. Баранов, С. Ю. Петрович, А. В. Калмыков // Литейное производство. - 2012. - №2. - С. 4 - 9.

83. Ри, Э. Х. Влияние облучения жидкой фазы наносекундными

электромагнитными импульсами на ее строение, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства литейных сплавов / Э.Х. Ри, Хосен Ри, С. В. Дорофеев, В. И. Якимов. - Владивосток: Дальнаука, 2008. - 177 с.

84. Тимошкин, И. Ю. Влияние обработки расплавов электромагнитными акустическими полями на структуру и свойства сплавов системы Al-Si / И. Ю. Тимошкин, К. В. Никитин, В. И. Никитин, В. Б. Деев // Изв. вузов. Цвет. металлургия. - 2016. - №. 3. - С. 28 - 33.

85. Вдовин, К.Н. Влияние магнитного поля на процесс кристаллизации алюминиевых расплавов / К. Н. Вдовин, Г. А. Дубский, Л. Г. Егорова // Изв. вузов. Цвет. металлургия. - 2018. - №. 2. - С. 34 - 42.

86. Глущенко, В. А. О воздействии импульсных магнитных полей на расплавы / В. А. Глущенко, Д. Г. Черников, В. И. Никитин, К. В. Никитин // Металлургия машиностроения. - 2012. - №4. - С. 47 - 50.

87. Грабовый, В. М. Выбор технологии электрогидроимпульсной подготовки расплава к заливке / В. М. Грабовый // Металлургия машиностроения. - 2009. - №1. - С. 29 - 34.

88. Найдек, В.Л. Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмореагентной обработкой их расплавов / В. Л. Найдек, А. В. Наривский. – Киев : Наукова Думка, 2008. - 183 с.

89. Никитин, К. В. Влияние структуры лигатур $AlSi_{30}$ и $AlNi_{30}$, полученных с применением комбинированной обработки, на свойства сплава АК10М2Н / К. В. Никитин, А. А. Паркин, С. С. Жаткин, Д. А. Мулендеев // Литейщик России. - 2012. - №9. – С. 14 - 16.

90. Селянин, И. Ф. Физические модифицирующие воздействия и их влияние на кристаллизацию литейных сплавов / И. Ф. Селянин, В. Б. Деев, Н. А. Белов, О. Г. Приходько, К. В. Пономарева // Изв. вузов. Цвет. металлургия. - 2015. - №. 3. - С. 56 - 59.

91. Wang, X. A new approach for preparing SiC particle reinforced aluminum matrix composites by applying electromagnetic field / X. Wang, G. Sun, L. Wang, Q. Ma, J. Cui // J. Wuhan Univ. of Technology (Mater. Sci.). - 2016. - Vol. 31. - No. 4. - P. 717 - 721.
92. Гаврилин, И. В. САМ-процесс – метод композиционного литья / И. В. Гаврилин // Литейное производство. - 1996. - № 9. - С. 28 - 29.
93. Амосов, А. П. Литые СВС-композиты / А. П. Амосов // Литейное производство. - 1999. - № 1. - С. 36 - 37.
94. Прусов, Е.С. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами / Е. С. Прусов, А.А. Панфилов, В. А. Кечин // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2016. - № 2. - С. 47 - 58.
95. Nath, H. SHS amidst Other New Processes for In-Situ Synthesis / H. Nath, A. P. Amosov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016. - Vol. 25. - No. 1. - P. 50 - 58.
96. Hou, Q. Feasibility of aluminium nitride formation in aluminum alloys / Q. Hou, R. Mutharasan, M. Koczak // Mater. Sci. Eng. A. - 1995. - Vol. 195. – P. 121 - 129.
97. Borgonovo, C. Synthesis of Aluminum-Aluminum Nitride Nanocomposites by Gas-Liquid Reactions : A Thesis of PhD : Material Science & Engineering / Borgonovo Cecilia. - Worcester Polytechnic Institute, 2013. – 185 p.
98. Wu, B. In-situ formation of SiC-reinforced Al-Si alloy composite using methane gas mixture / B. Wu, R.G. Reddy // Metallurgical and Materials Transaction B. - 2002. - Vol. 33B. - P. 543 - 550.
99. Huashun, Y. The formation of AlN and TiN particles during nitrogen bearing gas injection into Al–Mg–Ti melt / Y. Huashun, J. D. Kim, S. B. Kang // Mater. Sci. Eng. A. - 2004. - Vol. 386. - P. 318 - 325.
100. Mitsuaki, M. Production of in-situ aluminum matrix composites through addition of metal powders / M. Mitsuaki, K. Tadashi // Journal of Japan Foundry Engineering

Society. - 2005. - Vol. 77. - No. 11. - P. 731 - 737.

101. Hamid, A. A. Processing, microstructure and mechanical properties of cast in-situ Al(Mg,Mn)-Al₂O₃(MnO₂) composite / A. A. Hamid, P. K. Ghosh, S. C. Jain, S. Ray // Metallurgical and Materials Transaction A. - 2005. - Vol. 36A. - P. 2211 - 2223.

102. Hamid, A. A. Processing, microstructure and mechanical properties of cast in-situ Al(Mg,Ti)-Al₂O₃(TiO₂) composite / A. A. Hamid, P. K. Ghosh, S. C. Jain, S. Ray // Metallurgical and Materials Transaction A. - 2006. - Vol. 37A. - P. 469 - 480.

103. Hamid, A. A. Characterisation and tribological behavior of cast in-situ Al(Mg,Mo)-Al₂O₃(MoO₂) composite / A. A. Hamid, P. K. Ghosh, S. C. Jain, S. Ray // Metallurgical and Materials Transaction B. - 2006. - Vol. 37B. - P. 519 - 529.

104. Zhao, D. In situ preparation of Al matrix composites reinforced by TiB₂ particles and sub-micron ZrB₂ / D. Zhao, X. Liu, Y. Liu, X. Bian // Journal of Materials Science. - 2005. - Vol. 40. - No. 16. - P. 4365 - 4368.

105. Liang, Y. Thermodynamic analysis of the formation of in-situ reinforced phases in cast Al-4.5Cu alloy / Y. Liang, J. Zhou, S. Dong, T. Yang // Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed. - 2008. - Vol. 23. - No. 3. - P. 342 - 345.

106. Birol, Y. In situ processing of TiC_p-Al composites by reacting graphite with Al-Ti melts / Y. Birol // Journal of Materials Science. - 1999. - Vol. 34. - P. 1653 - 1657.

107. Jerome, S. Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of in-situ Al-TiC composites / S. Jerome, B. Ravisankar, P. K. Mahato, S. Natarajan // Tribology International. - 2010. - Vol. 43. - No. 11. - P. 2029 - 2036.

108. Lü, L. In-situ synthesis of TiC composite for structural application / L. Lü, M. O. Lai, J. L. Yeo // Composite Structures. - 1999. - Vol. 47. - No. 1 - 4. - P. 613 - 618.

109. Kim, W. J. Dispersion of TiC particles in an in-situ aluminum matrix composite by shear plastic flow during high-ratio differential speed rolling / W. J. Kim, S. I. Hong, J. M. Lee, S. H. Kim // Mater. Sci. Eng. A. - 2013. - Vol. 559. - No. 1. - P. 325 - 332.

110. Vinod Kumar, G. S. Development of Al-Ti-C grain refiners and study of their

grain refining efficiency on Al and Al–7Si alloy / G. S. Vinod Kumar, B. S. Murty, M. Charaborty // *J. Alloys Compd.* - 2005. - Vol. 396. - No. 1 - 2. - P. 143 -150.

111. Liu, Zh. Ultrasound assisted in situ technique for the synthesis of particulate reinforced aluminum matrix composites / Zh. Liu, Q. Han, J. Li // *Composites. B: Eng.* - 2011. - Vol. 42. - No. 7. - P. 2080 - 2084.

112. Rai, R. N. Forming behavior of Al–TiC in-situ composites / R. N. Rai, A. K. Prasado Rao, G. L. Dutta, M. Chakraborty // *Mater. Sci. Forum.* - 2013. - Vol. 765. - P. 418 - 422.

113. Терентьев, Н. А. Исследование и разработка литейных технологий при получении дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04 / Терентьев Никита Анатольевич. - Красноярск, 2017. - 114 с.

114. Бабкин, В. Г. Литые металломатричные композиционные материалы электротехнического назначения / В. Г. Бабкин, Н. А. Терентьев, А. И. Перфильева // *Журнал Сибирского Федерального университета. Серия: Техника и технологии.* - 2014. - Т. 7. - № 4. - С. 416 - 423.

115. Yu, P. Structure, thermal and mechanical properties of in situ Al based metal matrix composite reinforced with Al₂O₃ and TiC submicron particles / P. Yu, Z. Mei, S. C. Tjong // *Materials Chemistry and Physics.* - 2005. - Vol. 93. - P. 109 - 116.

116. Kalkanlı, A. Synthesis and characterization of aluminum alloy 7075 reinforced with silicon carbide particulates / A. Kalkanlı, S. Yılmaz // *Materials and Design.* - 2008. - No. 29. - P. 775 - 780.

117. Pardeep, Sharma Production and some properties of Si₃N₄ reinforced aluminium alloy composites / Sharma Pardeep, Sharma Satpal, Khanduja Dinesh // *Journal of Asian Ceramic Societies.* - 2015 - No. 3. - P. 352 - 359.

118. Kirubagharan, R. Mechanical behaviour of aluminium based metal matrix composite reinforced with Si₃N₄ and B₄C / R. Kirubagharan, C. Ramesh, M. Ranjith, V. Senthil Kumar, N. Soundhirarajan // *Materials Today: Proceedings.* - 2020. - Vol. 33. - P.

3347 - 3352.

119. Essam, A. M. Shalaby Preparation and characterization of hybrid A359/(SiC+Si₃N₄) composites synthesized by stir/squeeze casting techniques / Essam A.M. Shalaby, A. Yu. Churyumov, A. N. Solonin, A. Lotfy // Materials Science&Engineering A. - 2016. - Vol. 674. - P.18 - 24.

120. Parveen, Aasiya Study of Si₃N₄ reinforcement on the morphological and tribomechanical behaviour of aluminium matrix composites / Aasiya Parveen, Nathi Ram Chauhan, Mohd Suhaib // Materials Research Express. - 2019. - Vol. 6. - No. 4. - 042001.

121. Halil, Arik Effect of mechanical alloying process on mechanical properties of a-Si₃N₄ reinforced aluminum-based composite materials / Arik Halil // Materials and Design. - 2008. - Vol. 29. - P. 1856 - 1861.

122. Shukla, Manish Characteristic Behaviour of Aluminium Metal Matrix Composites: A Review / Manish Shukla, S. K. Dhakad, Pankaj Agarwal, M. K. Pradhan // Materials Today: Proceedings. - 2018. - Vol. 5. - P. 5830 - 5836.

123. Sweet, G. A. W. A microstructural and mechanical property investigation of a hot upset forged 2xxx series aluminum powder metallurgy alloy reinforced with AlN / G. A. W. Sweet, B. W. Williams, A. Taylor, R. L. Hexemer, I. W. Donaldson, D. P. Bishop // Journal of Materials Processing Technology. - 2020. - Vol. 284. - 116742.

124. Левашов, Е. А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид. - М. : МИСиС, 2011. - 377 с.

125. Gotman, I. Fabrication of Al matrix in-situ composites via self-propagating synthesis / I. Gotman, M. J. Koczak, E. Shtessel // Materials Science and Engineering. - 1994. - Vol. 187. - No. A187. - P. 189 - 199.

126. Shu, S. High volume fraction TiC_x/Al composites with good compressive performance fabricated by combustion synthesis and hot press consolidation / Shili Shu,

- 2013. - №8. - С. 3 - 10.

134. Панфилов, А. В. Синтез, структура и свойства объёмных наноструктурированных алюмоматричных композиционных материалов конструкционного назначения / А. В. Панфилов, А. В. Петрунин, А. А. Панфилов // Нанотехника. - 2007. - №3(11). - С. 76 - 81.

135. Панфилов, А. В. Исследование влияния наночастиц тугоплавких соединений на формирование структуры и свойств алюмоматричных композиционных материалов / А. В. Панфилов, А. А. Панфилов, А. В. Петрунин // Литейщик России. - №7. - 2008. - С. 42 - 45.

136. Петрунин, А. В. О влиянии модифицирования наноразмерными тугоплавкими частицами на структуру и свойства алюмоматричных композитов / А. В. Петрунин, А. В. Панфилов, А. А. Панфилов // Литейное производство. - 2009. - №10. - С. 17 - 20.

137. Напалков, В. И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В. И. Напалков, С. В. Махов. - М. : МИСИС, 2002. – 376 с.

138. Крушенко, Г. Г. Средства и технологии увеличения содержания нанопорошков в алюминиевых модифицирующих прутках / Г. Г. Крушенко // Нанотехника. - №3. - 2011. - С. 55 - 64.

139. Vorozhtsov, S. Synthesis of micro-and nanoparticles of metal oxides and their application for reinforcement of Al-based alloys / S. Vorozhtsov, I. Zhukov, A. Vorozhtsov, A. Zhukov, D. Eskin, A. Kvetinskaya // Advances in Materials Science and Engineering. - 2015. - Vol. 2015. - P. 1 - 6.

140. Михеев, Р. С. Разработка износостойких дисперсно-наполненных композиционных материалов и покрытий из них : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.06 / Михеев Роман Сергеевич. - М., 2010. - 202 с.

141. Баландин, В. М. Исследование условий получения и свойств литых композиционных материалов на основе алюминия с добавками углерода и титана :

дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / Баландин Владимир Михайлович. - Владимир, 1992. - 185 с.

142. Патент 2323991 РФ. Литой композиционный материал на основе алюминиевого сплава и способ его получения / А.В. Панфилов, Д.Н. Бранчуков, А.А. Панфилов, А.В. Петрунин, Т.А. Чернышева, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова. Опубл. 10.05.2008. Бюл. № 13. - 5 с.

143. Akbari, M. K. Nano-sized aluminum oxide reinforced commercial casting A356 alloy matrix: Evaluation of hardness, wear resistance and compressive strength focusing on particle distribution in aluminum matrix / K. Akbari, H. R. Baharvandi, O. Mirzaee // Composites Part B : Engineering. - 2013. - Vol. 5. - P. 262 - 268.

144. Курдюмов, А. В. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А. В. Курдюмов, М. В. Пикунов, В. М. Чурсин, В. Л. Бибииков. - М. : МИСИС, 2011. - 615 с.

145. Borgonovo, C. Manufacture of aluminum nanocomposites: a critical review / C. Borgonovo, D. Apelian // Materials Science Forum. - 2011. - Vol. 678. - P. 1 - 22.

146. Алымов, М. И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов / М. И. Алымов. - М. : Наука, 2007. - 169 с.

147. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2007. - 416 с.

148. Рыжонков, Д. И. Наноматериалы / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. - М. : БИНОМ, Лаб. знаний, 2008. - 365 с.

149. Nanomaterials and related products: catalogue and price-list. - Режим доступа: URL: http://www.plasmachem.com/download/PlasmaChem-General_Catalogue_Nanomaterials.pdf (дата обращения: 06.01.2019).

150. Плазмотерм. - Режим доступа: URL: <http://plasmotherm.ru> (дата обращения: 17.02.2019).

151. Амосов, А. П. Азидная технология самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов / А. П. Амосов, Г. В. Бичуров. - М. : Машиностроение-1, 2007. - 526 с.

152. Бичуров, Г. В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций / Бичуров Г. В., Шиганова Л. А., Титова Ю. В. - М. : Машиностроение, 2012. – 519 с.

153. Bichurov, G. V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining. In: Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications / G. V. Bichurov // Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. - 2015. - P. 229 -263.

154. Шиганова, Л. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида титана с использованием азиды натрия и галоидной титаносодержащей соли / Л. А. Шиганова, Г. В. Бичуров, А. П. Амосов, Ю. В. Титова, А. А. Ермошкин, П. Г. Бичурова // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2010. - № 1. - С. 18 - 22.

155. Титова, Ю. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида алюминия с использованием фторида алюминия и азиды натрия / Ю. В. Титова, Л. А. Шиганова, Д. А. Майдан, Г. В. Бичуров // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2012. - №3 - С. 25 - 29.

156. Титова, Ю. В. Получение нанопорошка карбида кремния и композиции на его основе по азидной технологии СВС / Ю. В. Титова, А. П. Амосов, А. А. Ермошкин, Ю. М. Марков, Т. Н. Хусаинова, А. В. Попова // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2013. - № 3. - С. 45 - 51.

157. ГОСТ 11069-2019 Алюминий первичный. Марки. - М. : Стандартинформ, 2019. - 11 с.

158. ГОСТ 1583-93 Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия (с Поправками). - М. : Издательство стандартов, 2003. - 31 с.

159. ГОСТ 6058-73 Порошок алюминиевый. - Москва : Государственный

Комитет Стандартов Совета Министров СССР, 1973. – 10 с.

160. Amosov, A. P. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of an Aluminum Nitride Nanopowder from a $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3 + n\text{Al}$ Powder Mixture / A. P. Amosov, Yu. V. Titova, D. A. Maidan, A. V. Sholomova // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2016. - Vol. 61. - No. 10. - P. 1282 - 1291.

161. Titova, Yu. V. SHS of ultrafine and nanosized powder of aluminum nitride using sodium azide and halide salt $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ / Yu. V. Titova, A. P. Amosov, D. A. Maidan, A. V. Sholomova, A. V. Bolotskaya // Book of abstracts SHS. XIV International symposium on self-propagating high temperature synthesis. - 2017. - P. 25 - 28.

162. Гопиенко, В. Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения / В. Г. Гопиенко, С. Ю. Петрович, В. П. Черепанов, А. К. Ярмолович, А. Ю. Баймаков, И. Б. Грищенко, В. А. Баранов; под ред. чл.-кор. РАН, проф. А. И. Рудского. - СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. - 356 с.

163. Кузина, А. А. Получение нанопорошковых псевдолигатур $\text{Cu}-(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$ для модифицирования и армирования алюминиевых сплавов / А. А. Кузина // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2016. - № 5. - С. 78 - 84.

164. ГОСТ 4960-2017 Порошок медный электролитический. Технические условия (с Поправкой). - М. : Стандартинформ, 2017. - 20 с.

165. ГОСТ 9722-97 Порошок никелевый. Технические условия. - М. : Стандартинформ, 2011. - 15 с.

166. Белов, Н. А., Алабин, А. Н. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам / Н. А. Белов, А.Н. Алабин // Материалы в машиностроении. - 2010. - № 2. - С. 50-54.

167. Белов, Н. А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов / Н. А. Белов. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2010. – 511 с.

168. Финдайзен, Б. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / Б. Финдайзен, Э. Фридрих, И. Калнинг, А. Мерц, К. Мюллер, Г. Рэбш и др. - М. : Металлургия, 1983. - 520 с.

169. Либенсон, Г. А. Производство порошковых изделий / Г. А. Либенсон. - М. : Металлургия, 1990. - 240 с.

170. Кипарисов, С. С. Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. - М. : Металлургия, 1980. - 496 с.

171. Волков, Н. В. Физическое материаловедение в 6 т. Том 3 / Н. В. Волков, В. И. Скритный, В. П. Филиппов, В. Н. Яльцев. - М. : МИФИ, 2008. - 808 с.

172. Chung, F. H. A new X-ray diffraction method for quantitative multicomponent analysis / F. H. Chung // Advances in X-ray Analysis. - 1973. - V.17. - P. 106 - 115.

173. Hubbard, C. R., Evans, E. H. The reference intensity ratio, I/I_c , for computer simulated powder patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans // J. Appl. Cryst. - 1976. - V.9. - P. 169.

174. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение (с Изменениями N 1, 2, 3). - М. : Стандартиформ, 2008. - 24 с.

175. ГОСТ 9454-78 Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах. - М. : ИПК Издательство стандартов, 2003. - 12 с.

176. ГОСТ 9012-59 Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю (с Изменениями N 1, 2, 3, 4, 5). - М. : Стандартиформ, 2007. - 40 с.

177. ГОСТ 9013-59 Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу (с Изменениями N 1, 2, 3, с Поправкой). - М. : ИПК Издательство стандартов, 2001. - 10 с.

178. Ермилов, А. Г. Предварительная механоактивация / А. Г. Ермилов, Е. В. Богатырева. - М. : Изд. Дом МИСиС, 2012. - 135 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о внедрении диссертационного исследования в учебный процесс



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

/Гаврилов А.В.

« 26 » марта 2020 г.

АКТ

о внедрении диссертационного исследования в учебный процесс

Результаты диссертационного исследования «Применение керамических нанопорошков азидной технологии СВС для армирования алюмоматричных композиционных материалов», выполненного на кафедре технологии металлов и авиационного материаловедения, внедрены в учебный процесс на кафедре технологии металлов и авиационного материаловедения на основании решения кафедры (протокол №8 от «5» марта 2019 г.).

Указанные результаты включены в курсы «Композиционные материалы», «Материаловедение», «Неметаллические и композиционные материалы», «Материаловедение и термическая обработка», «Современные проблемы металлургии и материаловедения» направлений подготовки 28.03.02 «Наноинженерия», 22.03.02 «Металлургия», 15.03.01 «Машиностроение», 22.04.02 «Металлургия» (учебные планы 280302-2019-О-ПП-4г00м-00, 220302.62-2019-О-ПП-4г00м-01, 150301.62-2019-О-ПП-4г00м-00, 220402-2019-О-ПП-2г00м-01).

Заведующий кафедрой
д.т.н., профессор

/Коновалов С.В.
« 26 » марта 2020 г.

(Соискатель ученой степени)
старший преподаватель

/Кузина А.А.
« 26 » марта 2020 г.

Начальник методического отдела
учебно-методического управления
к.т.н., доцент

/Вдовин Р.А.
« 26 » марта 2020 г.

Начальник отдела сопровождения
научных исследований
к.т.н., доцент

/Родионов Л.В.
« 26 » марта 2020 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Свидетельство о регистрации базы данных

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации базы данных
№ 2019620463

Свойства порошковых композиций Al-AlN, полученных
механоактивацией порошка алюминия марки ПА-4 и
нанопорошков марки СВС-Аз ($\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) и
($\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$)

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования "Самарский
национальный исследовательский университет имени академика
С.П.Королева" (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2019620359
Дата поступления 15 марта 2019 г.
Дата государственной регистрации
в Реестре баз данных 22 марта 2019 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности



Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

Авторы: *Кузина Антонина Александровна (RU), Амосов Александр Петрович (RU), Титова Юлия Владимировна (RU), Коновалов Сергей Валерьевич (RU)*

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Свидетельство о регистрации базы данных

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации базы данных
№ 2019620760

Состав порошковых композиций $Cu-Si_3N_4$, полученных механическим смешиванием порошка меди марки ПМС-1 и нанопорошка нитрида кремния марки СВС-Аз, предназначенных для изготовления псевдоолигатур

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева" (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № **2019620698**
Дата поступления **29 апреля 2019 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре баз данных **17 мая 2019 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности



Г.П. Ильин Г.П. Ильин

Авторы: *Кузина Антонина Александровна (RU), Амосов Александр Петрович (RU), Титова Юлия Владимировна (RU), Коновалов Сергей Валерьевич (RU)*