

УДК 669.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-62-72

Высокопрочные композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные микро- и наноструктурами (миниобзор)

© 2018 г. **А.С. Конопацкий, Х.У. Юсупов, S. Corthay, А.Т. Матвеев, А.М. Ковальский, Д.В. Штанский**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 10.08.18 г., подписана в печать 13.08.18 г.

Настоящий миниобзор посвящен анализу последних достижений в области разработки композиционных материалов (КМ) на основе алюминия, упрочненных микро- и наноструктурами. Рассматриваются методы получения КМ, различные упрочняющие добавки (Al_2O_3 , AlN, SiC, CuO, B_4C , Li_3N , C, BN) и их морфологические типы (нанотрубки, нанопластины, микро- и наночастицы), а также структура и свойства КМ. Показана важность методов теоретического моделирования при изучении прочности границ раздела в КМ.

Ключевые слова: композиционные материалы, наноструктуры, алюминий, прочность.

Конопацкий А.С. – канд. техн. наук, науч. сотр. научно-исследовательской лаборатории «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: ankonopatsky@gmail.com.

Юсупов Х.У. – инженер той же лаборатории. E-mail: khabibususupov2014@gmail.com.

Corthay S. – лаборант той же лаборатории, аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС». E-mail: shakticorthay@protonmail.com.

Матвеев А.Т. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории НИТУ «МИСиС». E-mail: matveev59@gmail.com.

Ковальский А.М. – канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории НИТУ «МИСиС». E-mail: andreykovalskii@gmail.com.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, зав. науч.-исслед. лабораторией «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС», проф. кафедры ПМиФП, гл. науч. сотр. Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Для цитирования: Конопацкий А.С., Юсупов Х.У., Corthay S., Матвеев А.Т., Штанский Д.В. Высокопрочные композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные микро- и наноструктурами (миниобзор). *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2018. No. 4. С. 62–72. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-62-72.

Konopatsky A.S., Yusupov Kh.U., Corthay S., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Shtansky D.V.

High-strength composite materials based on aluminum reinforced by micro and nanostructures (mini review)

This mini review focuses on the analysis of the latest advances in the development of composite materials (CM) based on aluminum reinforced by micro and nanostructures. CM fabrication methods, different reinforcing additives (Al_2O_3 , AlN, SiC, CuO, B_4C , Li_3N , C, BN) and their morphological types (nanotubes, nanoplates, micro and nanoparticles), and the structure and properties of CM are considered. The paper demonstrates the importance of theoretical modeling methods in studying the strength of interfaces in CM.

Keywords: composite materials, nanostructures, aluminum, strength.

Konopatsky A.S. – Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: ankonopatsky@gmail.com.

Yusupov Kh.U. – engineer of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: khabibususupov2014@gmail.com.

Corthay S. – postgraduate student of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), engineer of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: shakticorthay@protonmail.com.

Matveev A.T. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior research scientist of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: matveev59@gmail.com.

Kovalskii A.M. – Cand. Sci. (Geol.-Miner.), senior research scientist of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: andreykovalskii@gmail.com.

Shtansky D.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), head of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS», principal scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, prof. of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Citation: Konopatsky A.S., Yusupov Kh.U., Corthay S., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Shtansky D.V. High-strength composite materials based on aluminum reinforced by micro and nanostructures (mini review). *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 4. P. 62–72 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-62-72.

Введение

Алюминий, благодаря уникальной комбинации химических и механических свойств (низкая плотность, высокие пластичность и коррозионная стойкость), является одним из самых перспективных материалов, используемых в качестве основы металломатричных композиционных материалов (КМ) для авиационной, аэрокосмической и автомобильной промышленности. Разработки КМ на основе алюминия (Al-КМ) направлены в первую очередь на повышение прочностных характеристик, особенно при повышенной температуре. Появление и внедрение новых видов наноматериалов (нанотрубки, наночастицы, нанопластины и др.) приближают ученых к получению КМ «мечты», т.е. легких, как алюминий, и прочных, как сталь. За последние годы был выполнен большой объем исследований, направленных на разработку методов получения Al-КМ [1–18], выбор упрочняющих добавок [7, 8, 17, 19–24], изучение особенностей формирования микроструктуры [4, 16, 17, 25–27] и ее влияния на механическое поведение материала под нагрузкой [7, 12, 17, 28–31]. Настоящий мини-обзор посвящен анализу последних достижений в области разработки Al-КМ, упрочненных микро- и наноструктурами.

Методы получения КМ на основе Al

Искровое плазменное спекание (ИПС) — один из наиболее перспективных методов получения Al-КМ (рис. 1, а). Основной особенностью и главным преимуществом данного метода является формирование искрового разряда в процессе спекания порошка, что приводит к более высоким скоростям нагрева, меньшему времени спекания и в конечном счете обеспечивает формирование относительно плотной и однородной структуры КМ [7, 9, 11, 16, 17].

Результаты пикнометрических исследований показывают, что плотность Al-КМ, упрочненного нанотрубками из BN (BNНТ), достигает 97,8 % от теоретической, в то время как плотность чистого Al, полученного тем же методом, составляет 99,4 % от теоретической [12]. Снижение относительной плотности связывают с возможной агломерацией BNНТ и образованием пустот. Изучение влияния температуры спекания на относительную плотность Al-КМ, упрочненных дисперсными микрочастицами (SiC, AlN, Si₃N₄, BN), позволи-

ло установить, что температура синтеза оказывает наибольшее влияние на относительную плотность КМ с высоким содержанием упрочняющих частиц [7]. Например, при изменении температуры спекания от 450 до 550 °С относительная плотность КМ с 10 об.% SiC возростала на 4 %.

При подготовке порошковой смеси для последующего ИПС часто используется ее предварительная обработка в шаровой планетарной мельнице. Механическое перемешивание позволяет активировать исходные реагенты, существенно повышая вероятность протекания химических реакций с образованием промежуточных фаз [14, 15]. Например, при механическом перемешивании порошка Al с микрочастицами [25] и наночастицами BN (BNНЧ) [17] возможно формирование фазы AlB₂, вносящей вклад в упрочнение материала. Образование AlN наблюдали при высокоэнергетическом перемешивании порошков Al и Li₃N [25]. Предварительное механическое перемешивание может способствовать повышению однородности распределения упрочняющих фаз в объеме КМ за счет размола упрочняющих добавок и уменьшения их размера от нескольких мкм до десятков нм, как это было показано на примере системы Al—Al₂O₃ [8].

Метод горячей экструзии применялся к предварительно спеченному в атмосфере аргона Al-КМ, упрочненному углеродными нанотрубками (СНТ) [4]. Использование нанодобавок в форме нанотрубок позволило добиться более прочной связи между упрочняющей фазой и алюминиевой матрицей за счет увеличения удельной площади их контакта без образования промежуточных фаз. Методами горячей экструзии и последующей холодной прокатки были получены ультрамелкозернистые Al-КМ, упрочненные наночастицами Al₂O₃, с пределом прочности в 20 раз выше, чем у чистого алюминия [3]. Технологически простой метод получения наноструктурного КМ Al/SiC путем холодной прокатки с высокой степенью деформации и большим числом проходов предложен в работе [2]. Заготовку, состоящую из нескольких алюминиевых пластин с упрочняющими микрочастицами SiC между ними, подвергали холодной прокатке, обеспечивающей сжатие на 66 % от исходной толщины образца. Далее образец разрезали на несколько слоев, укладывали их в форме «сэндвича» и повторяли операцию прокатки. В результате 8 последовательных проходов удалось получить достаточно однородное распределение частиц SiC в алюминиевой матрице.

Композиционные материалы на основе Al, упрочненные СНТ, были получены методом горячей прокатки [1]. Порошковую смесь Al—СНТ нагревали до 480 °С со скоростью 15 °С/мин, а затем подвергли обработке давлением (27 проходов) с обжатием 12 % в каждом проходе. Это позволило в 15 раз повысить прочностные характеристики КМ по сравнению с чистым Al. Преимущество метода горячей прокатки состоит в том, что он позволяет достичь более равномерного распределения упрочняющей фазы в металлической матрице без образования дефектов (пор). Более однородное распределение упрочняющей добавки (Al₂O₃), достигаемое методом горячей прокатки, способствует улучшению прочностных характеристик КМ [4]. Это объясняется тем, что граница раздела «матрица — упрочняющая фаза» часто является источником возникновения микротрещин. Более равномерное распределение границ раздела препятствует объединению микротрещин в макротрещину и приводит к повышению прочностных характеристик материала.

Еще одним перспективным методом получения КМ является кручение под высоким давлением (см. рис. 1, б). Полученный данным методом Al-КМ, упрочненный BNНТ, показал высокую прочность (до ~375 МПа). Предел прочности удалось дополнительно повысить до 420 МПа, последовательно применяя метод кручения под высоким давлением и последующую термообработку, которая, однако, повлекла за собой снижение твердости с ~135 до ~110 HV [13].

Методом горячего прессования получали наноструктурные Al-КМ, легированные медью и упрочненные микрочастицами нитрида бора (BNМЧ) [8]. Максимальная величина относительной плотности (99,6 %) была достигнута за счет частичного плавления алюминия в ходе прессования при температуре на 100 °С выше температуры солидуса. Количество образовавшейся жидкой фазы было достаточным для заполнения пустот и несплошностей посредством капиллярного эффекта, что привело к росту относительной плотности. Предел прочности данного КМ сильно зависел от размера частиц исходного Al-порошка. Так, при увеличении размера частиц с 2 до 35 мкм прочность снижалась с 763 до 525 МПа.

Зависимость относительной плотности от температуры прессования изучали на примере наноструктурного Al-КМ, упрочненного наночастицами Al₂O₃ [14]. Формирование наночастиц Al₂O₃

осуществлялось в ходе механического перемешивания порошков Al и ZnO (со средним размером частиц 250 нм). Повышение температуры прессования с 400 до 500 °С привело к росту относительной плотности с 95 до 99,6 %. Величина твердости при этом возросла с 150 до 185 HV. Важно отметить, что с ростом температуры средний размер зерна (40 нм) не изменился.

Для повышения однородности распределения нанодобавок в объеме КМ иногда используют достаточно сложные технологические цепочки. Например, схема подготовки порошковой смеси Al/СНТ состояла из нескольких технологических операций: 1) размол сферических частиц Al с целью получения хлопьевидных частиц и, тем самым, увеличения их удельной поверхности; 2) ультра-

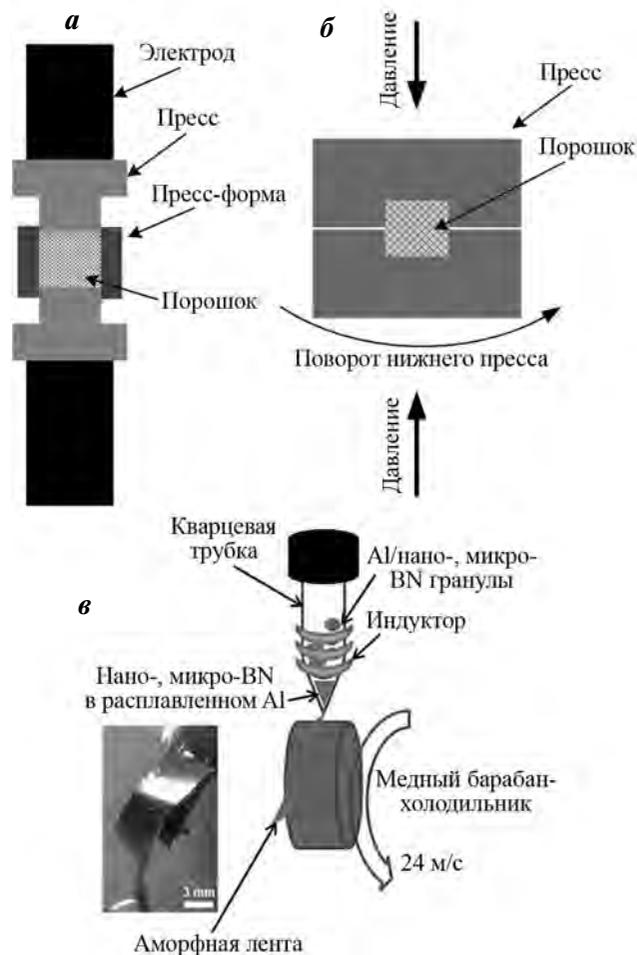


Рис. 1. Методы получения Al-КМ

а — искровое плазменное спекание; б — кручение под высоким давлением; в — спиннингование из расплава [27] Рисунок в [27] перепечатан с разрешения издательства «Elsevier»

звуковое диспергирование размолотых частиц Al и СНТ в жидкой среде; 3) фильтрация и просушка [18]. Подобная схема позволила повысить степень однородности распределения упрочняющей фазы в объеме материала после горячего прессования и обеспечить сохранность достаточно длинных СНТ (средняя длина СНТ в КМ составляла 0,9 мкм при исходной длине 0,5–2,0 мкм). КМ обладали не только достаточно высокими прочностными характеристиками (предел прочности 420 МПа), но и хорошей пластичностью (величина относительно удлинения составила 4,5 %).

Al-КМ, упрочненные BNHT, были получены методом спиннингования из расплава (см. рис. 1, в) [27]. В качестве образцов сравнения в тех же условиях были получены аморфные ленты из чистого алюминия и алюминия, упрочненного BNМЧ. Проведенные механические испытания на растяжение выявили трехкратный рост предела прочности КМ Al/BNHT (до 150 МПа) по сравнению с чистым

Al. В то же время КМ Al/BNМЧ показал лишь незначительный рост прочностных характеристик.

В таблице приведены механические характеристики Al-КМ, полученных различными методами. Можно отметить, что имеется лишь небольшое количество данных по механическому поведению Al-КМ при повышенных температурах. При этом прочностные характеристики КМ при комнатной и повышенной температурах могут существенно отличаться. Например, предел прочности КМ Al–AlN при комнатной температуре [32] был выше, чем у КМ Al–BNМЧ [25] (соответственно 518 и 380 МПа), однако у КМ Al–AlN этот показатель снижался до 125 МПа при $t = 400$ °С против 170 МПа при $t = 500$ °С у Al–BNМЧ.

Анализ литературных данных позволяет заключить, что Al-КМ с высокой относительной плотностью могут быть получены различными методами, однако методы горячей экструзии [4, 33, 34] и горячей прокатки [1, 3] позволяют дополни-

Прочностные характеристики Al-КМ с различными упрочняющими добавками

КМ	Метод получения	σ_B , МПа (растяжение)	σ_B^T , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ϵ , %	Твердость		$\rho_{\text{отн}}$, %	Источник
						HB	HV		
Al7075–наноAl ₂ O ₃	ГП	443	–	–	2,1	204		98,9	[39]
AA 6061–нано(SiC + B ₄ C)	УК	240	–	–	3,0	100		–	[40]
Al–микроTiB ₂	ИПС, ГЭ	543	–	483	1,4	206		96,0	[34]
7075Al–наноRGO	ВС, ГЭ	505	–	385	8,0	150		99,4	[33]
Al–наноAlN	ArC, ГЭ	518	125 (400 °С)	460	9,5	124		–	[32]
Al–СНТ	ГП	625	–	610	2,0	–		99,0	[1]
Al–микроBN	ИПС	380	170 (500 °С)	–	–	135		–	[25]
Al–микроLi ₃ N	ИПС	297	27 (500 °С)	–	–	133		–	[25]
Al–наноВ	ИПС	270	80 (500 °С)	–	–	57		–	[25]
Al–BNHT (функц. NH ₄ HCO ₃)	ВС	419 (сжатие)	–	–	–	180		95,0	[29]
Al–наноCuO	PM	94	–	47	–	–		–	[24]
Al–Al ₂ O ₃	ГЭ, ГД, ХД	373	–	282	–	106		99,7	[3]
Al–СНТ	ArC, ГЭ	420	–	–	5,3	130		98,0	[4]
Al–СНТ	ГП	421	–	–	4,0	–		–	[18]
Al–BNHT	ИПС	216 (сжатие)	–	88	–	66		97,8	[12]
Al–BNHЧ	ИПС	385	142 (500 °С)	–	–	135		97,0	[16]
Al–BNMЧ	ИПС	386	170 (500 °С)	–	–	135		–	[16]
Al–микроAl ₂ O ₃	ГП, ГП	196	–	–	4,7	61		–	[6]
Al–BNHT	КВД, ТО	420	–	–	5,5	140		–	[13]

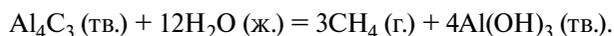
Примечание. ГП – горячее прессование, УК – ультразвуковая кавитация, ИПС – импульсное плазменное спекание, ВС – вакуумное спекание, ГЭ – горячая экструзия, ArC – спекание в атмосфере аргона, PM – расплавный метод, ГД – горячая деформация, ХД – холодная деформация, ГП – горячая прокатка, КВД – кручение под высоким давлением, ТО – термическая обработка.

тельно уменьшить пористость материала. Наиболее высокие пластические свойства Al-КМ (максимальная величина относительного удлинения) были достигнуты при использовании комбинации методов ИПС и горячей экструзии [4, 32, 33]. При этом стоит отметить, что данные материалы не обладали наиболее высокой относительной плотностью среди всех рассмотренных КМ.

Упрочняющие микро- и нанодобавки

К настоящему времени в качестве упрочняющей фазы в Al-КМ были опробованы следующие типы нанодобавок: Al_2O_3 , AlN, SiC, CuO, B_4C , Li_3N , СНТ, BNНЧ, BNНТ и др. [15, 18, 22, 24, 29, 34–42].

Основной проблемой при разработке Al-КМ, упрочненных углеродными нанотрубками, является образование фазы Al_4C_3 , которая может приводить к охрупчиванию материала. Формирование этой фазы во многом зависит от дефектности поверхности упрочнителя, а также времени изотермической выдержки при спекании [35]. В случае возникновения наноразмерного слоя Al_4C_3 между Al и CNTs, прочность границ раздела может возрастать [43]. Однако стоит отметить, что контроль толщины слоя Al_4C_3 является достаточно сложной задачей. Образование фазы Al_4C_3 наблюдалось во многих Al-КМ, в которых упрочняющие добавки содержали углерод. Например, в составе КМ Al/SiC, помимо Al, Si, C, SiO_2 , SiC, Al_2O_3 , Al_4SiC_3 , $Al_{1,7}Si_{0,15}O_{2,85}$, присутствовала фаза Al_4C_3 , приводящая к охрупчиванию материала [21]. Кроме того, наличие Al_4C_3 понижало коррозионную стойкость КМ, так как Al_4C_3 легко взаимодействует с водой с образованием гидроксида алюминия согласно реакции



При этом увеличение содержания кремния приводило к уменьшению объемной доли Al_4C_3 .

Еще одним перспективным упрочнителем Al-КМ является борид титана (TiB_2). Один из основных недостатков КМ Al– TiB_2 состоит в формировании охрупчивающей фазы Al_3Ti . Чтобы избежать образования этой фазы, применяли двухстадийный синтез (ИПС + горячая экструзия) [34]. В результате был получен наноструктурный КМ с пределом прочности 543 МПа.

Оригинальный подход к получению Al-КМ был предложен в работе [32]. В качестве упрочняющей

фазы были использованы наночастицы AlN, формирующиеся *in situ* в ходе синтеза, образующие в матрице разветвленную пространственную сеть из цепочек двойникованных наночастиц. КМ имел высокие значения прочности как при комнатной температуре (518 МПа), так и при $t = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ (125 МПа).

Помимо однородных наночастиц, для создания КМ используют и более сложные нанодобавки, например, частицы типа ядро-оболочка. Методика получения наночастиц Al_2O_3 – SiO_2 описана в работе [20]. Сначала наночастицы алюминия подвергали окислению с целью формирования на поверхности оксидного слоя Al_2O_3 . Затем полученные частицы обрабатывали стабилизирующим агентом — поливинилпирролидоном (ПВП), после чего методом золь-гель наносили покрытие SiO_2 . Гибридные частицы предназначены, в первую очередь, для полимерных КМ, однако метод их получения может применяться для функционализации поверхности частиц упрочняющей фазы с целью увеличения прочности границ раздела с Al-матрицей.

Известно, что однородность распределения упрочняющей фазы в значительной степени определяет прочностные характеристики КМ, однако морфология частиц упрочняющей фазы также имеет важное значение. Например, было показано, что при одинаковом объеме и массе частиц упрочняющей фазы (BNНТ) максимальный вклад в упрочнение вносят те частицы, которые обладают большей площадью границы раздела с матрицей [13]. Это связано с тем, что рост прочностных характеристик материала основан на торможении движения дислокаций на дисперсных включениях [44]. Отметим, что введение сферических частиц h-BN также позволяет значительно повысить прочность Al-КМ [16, 25].

В качестве упрочняющей фазы также рассматриваются различные металлические добавки. Например, сравнение упрочняющих эффектов от введения керамических микрочастиц Al_2O_3 и металлических аморфных микрочастиц $Al_{84}Ni_6V_5Zr_5$, полученных путем измельчения аморфной ленты $Al_{84}Ni_6V_5Zr_5$, на примере чистого Al и сплава 2618A проведено в работе [23]. Оба типа добавок позволили повысить предел прочности Al до 140–150 МПа, однако введение керамических частиц, в отличие от аморфных металлических, привело к заметному ухудшению пластичности Al. Данный эффект объясняется высокой адгезией

металлических частиц к Al-матрице и торможением трещин на границах раздела матрицы и металлических включений.

Структура и свойства Al-КМ

На рис. 2 показаны примеры структуры КМ Al–BN.

Образование промежуточных фаз в КМ Al–BN вносит существенный вклад в увеличение прочностных характеристик материала. Изучение влияния микроразмерных частиц (BN, B, Li₃N) на прочностные характеристики наноструктурных Al-КМ, полученных методами механического активирования порошковых смесей и последующего ИПС, позволило установить оптимальные содер-

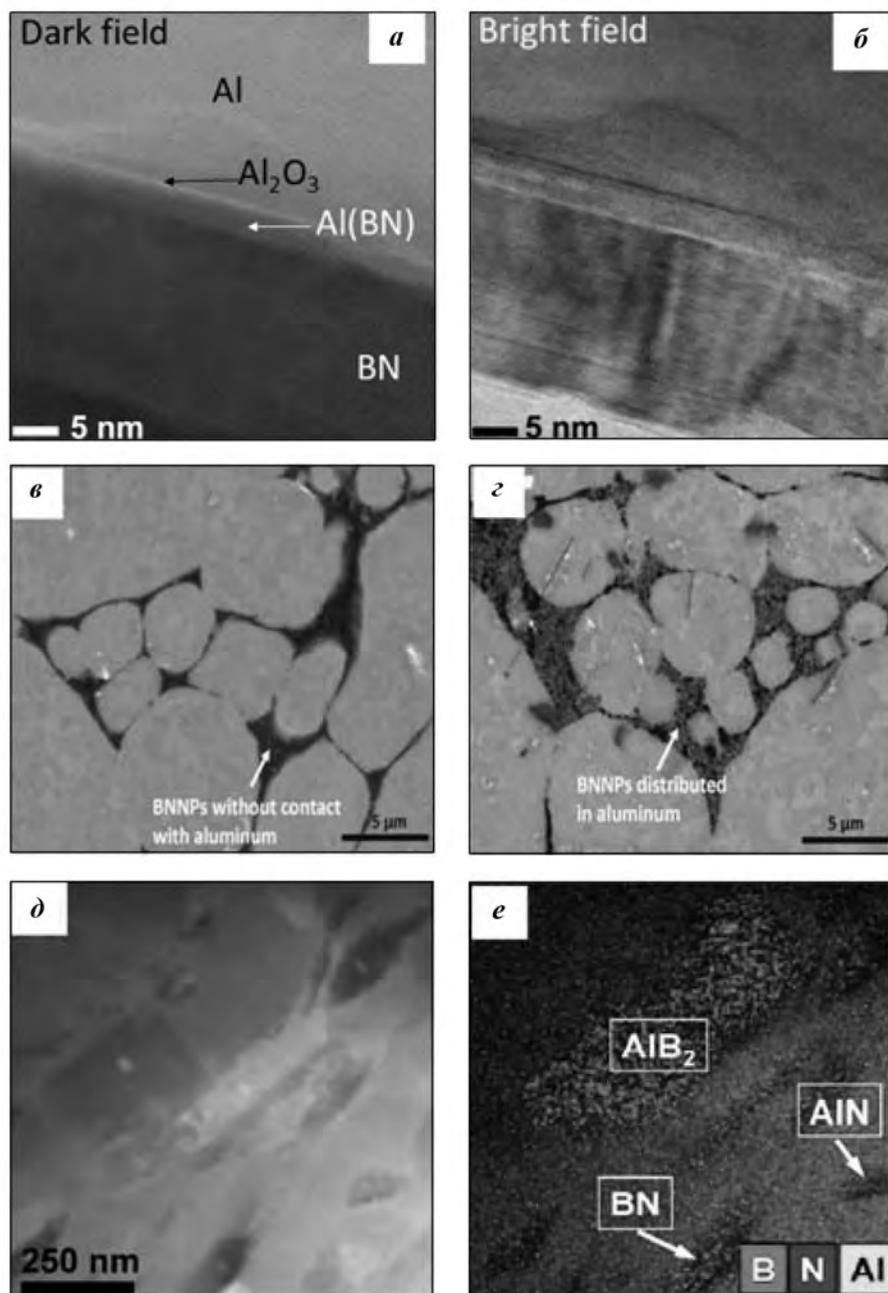


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения структуры КМ Al–BN

a, б – граница раздела BN/Al [13]; *в, г* – двухфазный Al/BN-каркас по границам зерен Al, образующийся при изотермической выдержке 5 мин (*в*) и 60 мин (*г*) в процессе ИПС [17]; *д, е* – вторичные фазы, формирующиеся при получении наноструктурного КМ Al–BN [25]

Представленные рисунки перепечатаны с разрешения издательства «Elsevier»

жания упрочняющих добавок, обеспечивающие максимальный вклад в упрочнение (рис. 3, в). Наибольшее увеличение прочности как при комнатной, так и при повышенной (500 °С) температурах наблюдалось при введении в Al-матрицу микрочастиц h-BN (рис. 3, з, д) [25]. Упрочняющий эффект достигался за счет формирования мелких включений AlN и AlB₂. Важным условием протекания химического взаимодействия между BN и Al является их равномерное распределение в объеме материала в процессе высокоэнергетического механического перемешивания в планетарной мельнице и сопутствующего активирования шихты. Частицы AlB₂ выделялись внутри зерен алюминия, а их размер варьировался от 0,25 до 1 мкм. В то же время выделение фазы AlN было отмечено только по границам зерен (см. рис. 2, д, е). Наиболее высоких значений прочности — 386 МПа (при $t = 20$ °С) и 170 МПа (при $t = 500$ °С) — удалось достичь при введении в Al-матрицу соответственно 4,5 и 7,0 мас.% BNМЧ. Предел прочности КМ Al—BNНТ, в котором наблюдали выделение частиц Al(B,N), составлял 420 МПа (см. рис. 3, а) [13]. Детальное изучение влияния технологических параметров процесса ИПС на микроструктуру и механические свойства КМ было выполнено в работе [17]. Показано, что при небольшом времени выдержки BNНЧ были плохо связаны с Al-матрицей, что, в свою очередь, привело к низкому упрочняющему эффекту. При оптимальном времени выдержки достигалась хорошая адгезия BNНЧ с Al, что позволило повысить прочность с 90 до ~150 МПа (см. рис. 2, в, з и рис. 3, б).

На рис. 3 представлены диаграммы «деформация—напряжение», а также гистограммы, отражающие результаты измерения прочностных характеристик КМ Al—BN, Al—В и Al—Li₃N.

В работе [29] показано, что предварительная функционализация BNНТ позволяет увеличить прочность границ раздела КМ BNНТ/Al. Функционализацию BNНТ аминогруппами проводили посредством ультразвуковой обработки, а также путем последующей обработки в планетарной шаровой мельнице в присутствии NH₄HCO₃. У полученных КМ отмечалось повышение микротвердости на 35 HV по сравнению с КМ, упрочненными нефункционализированными BNНТ. Это объясняется более равномерным распределением BNНТ в матрице Al и образованием переходного слоя AlB₂.

Изучение механических характеристик КМ на основе Al—4,5Mg (мас.%), упрочненного BNНЧ, было проведено в работе [31]. Рассматриваемые

композиты были получены методом пропитки в атмосфере азота без приложения давления. Предел прочности и условный предел текучести соответственно составили 390 и 233 МПа (КМ Al—4,5Mg/BN (5 об.%)) и 416 и 268 МПа (Al—4,5Mg/BN (7,5 об.%)). Рост прочностных характеристик сопровождался снижением величины относительного удлинения с 12 % для Al—4,5Mg/BN (5 об.%) до 10 % для Al—4,5Mg/BN (7,5 об.%). Пропитке порошковой смеси расплавом алюминия способствовали сублимация (возгонка) магния и последующее его взаимодействие с азотом, что привело к формированию фазы Mg₃N₂ на поверхности частиц упрочнителя. Это повысило смачиваемость частиц BN и в значительной степени упростило их пропитку жидким алюминием.

Результаты исследования влияния упрочняющей фазы TiB₂ на механические свойства наноструктурного композита Al—4,5 Cu (мас.%) приведены в работе [19]. КМ был получен путем механического перемешивания расплава под слоем солей K₂TiF₆ и KBF₄ с заданной скоростью (540 об/мин), что позволило обеспечить более полное протекание реакции AlB₂ + Al₃Ti → TiB₂ + 4Al и избежать формирования побочной фазы Al₃Ti. В то же время частицы упрочняющей фазы TiB₂ оказались равномерно распределены в Al-матрице. Предел прочности полученных композитов увеличился с 166 МПа до 212, 223, 251 и 243 МПа при скоростях перемешивания соответственно 0, 180, 360 и 540 об/мин.

Как отмечалось выше, однородность распределения частиц упрочнителя в объеме матрицы во многом определяет механические свойства КМ. Например, предел прочности КМ Al—7В (80 МПа) был существенно больше, чем у КМ Al—12В (мас.%) (37 МПа), что связано с неоднородным распределением частиц AlB₂ в объеме последнего [26]. Интересно отметить, что дополнительная термомеханическая обработка позволила дополнительно увеличить прочностные характеристики КМ. Прочность КМ Al—7В повысилась до 100 МПа после горячей прокатки и достигла 150 МПа после дополнительного отжига. Это связано со снижением остаточной пористости и ростом объемной доли упрочняющей фазы AlB₂. В то же время увеличение прочности КМ Al—12В не наблюдалось, по-видимому вследствие образования агломератов бора еще на стадии получения композита.

Влияние размера частиц упрочняющей фазы Al₂O₃ на свойства Al-КМ изучали в работе [5]. Рассматривались концентрации Al₂O₃ в диапазоне

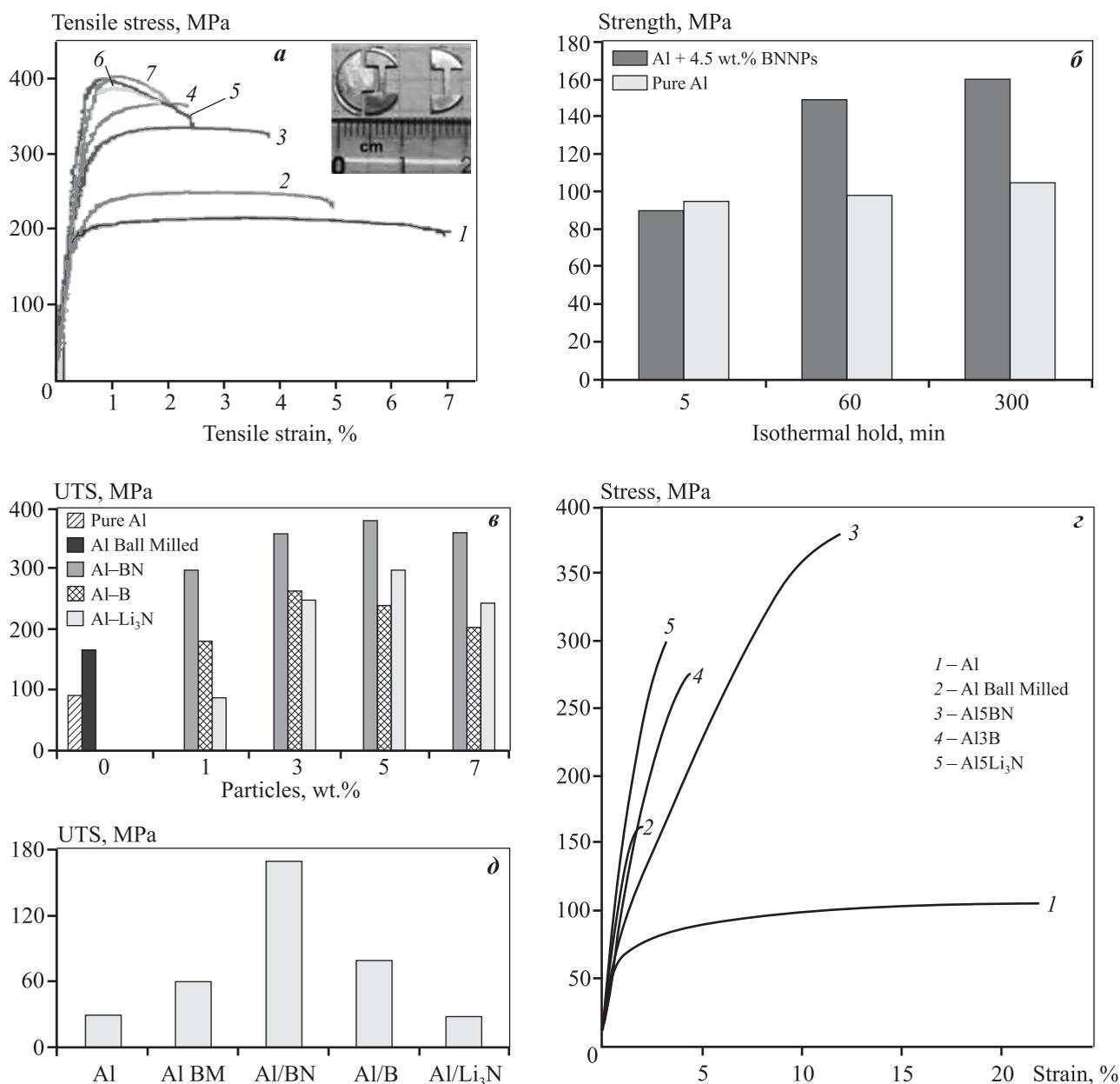


Рис. 3. Диаграммы «деформация–напряжение» Al–BNHT [13] (а); зависимость предела прочности Al–BNHT от времени изотермической выдержки при ИПС [17] (б); зависимость предела прочности Al–BN, Al–B и Al–Li₃N от содержания упрочняющей фазы в сравнении с чистым Al [25] (в); диаграммы «деформация–напряжение» для Al–BN, Al–B и Al–Li₃N [25] (г); предел прочности Al–BN, Al–B и Al–Li₃N при $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25] (д)

а: 1 – Al, 2 – Al1BN, 3 – Al3BN, 4 – Al5BN, 5 – Al3BN350 (после отжига при $t = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$), 6 – Al5BN350 (после отжига при $t = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$), 7 – Al5BN450 (после отжига при $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Представленные рисунки перепечатаны с разрешения издательства «Elsevier»

от 0 до 20 мас.% и различных размер частиц Al₂O₃ (3, 12 и 48 мкм) при постоянном размере частиц исходного Al-порошка, равном 30 мкм. Результаты механических испытаний показали, что прочность, предел текучести, прочность на сжатие и

растяжение возрастают при уменьшении размера упрочняющей фазы. Интересно отметить, что у КМ с меньшим содержанием упрочняющих добавок были более высокие прочностные характеристики. Наибольшее значение предела прочности

(307 МПа) удалось получить при введении 10 мас.% частиц Al_2O_3 размером 3 мкм.

В заключение остановимся на кратком рассмотрении недавних теоретических работ, посвященных изучению прочности границ раздела в КМ. Например, было установлено, что точечные дефекты (атомные вакансии и примеси замещения) оказывают значительное влияние на прочность химических связей между нанотрубками BN и Al-матрицей [45]. Вакансия по бору существенно изменяет структуру границы раздела и увеличивает величину критического напряжения сдвига, которое, при концентрации дефектов 6 %, может достигать величины 1,5 ГПа. Были выполнены оценки энергии связи и критических энергий сдвига на границе раздела нанопластин BN и Al-матрицы [46]. Было показано, что активные химические края нанолент приводят к образованию прочной химической связи и критическому напряжению сдвига в ГПа-диапазоне. Также методами классической молекулярной динамики были изучены структурные превращения в КМ Al–BN в процессе его получения [25]. Высокая прочность КМ объясняется формированием границ раздела $(111)_{Al} // (0001)_{AlN}$ с высокой энергией связи и $(111)_{Al} // (0001)_{AlB_2}$ с высокими значениями критического напряжения сдвига.

Теоретическое моделирование также использовалось при рассмотрении механических свойств Al-МК, упрочненных СНТ [47, 48]. При разработке соответствующих моделей необходимо учитывать множество различных факторов, например геометрическую форму нанодобавок, разность коэффициентов теплового расширения включений и матрицы, а также механизм торможения дислокаций Орована. Установлено, что наибольший упрочняющий эффект на Al-матрицу оказывают прямые СНТ, лежащие в одном направлении и обладающие пониженным коэффициентом температурного расширения [49]. Прочность Al-МК повышалась с ростом длины СНТ до $\sim 2,0\div 2,5$ мкм, после чего предел прочности практически не менялся, в то время как предел текучести линейно возрастал с ростом длины СНТ вплоть до 10 мкм. Увеличение диаметра СНТ приводило к снижению механических свойств Al-МК.

Заключение

Рассмотрено современное состояние исследований в области применения микро- и нанострук-

тур в качестве упрочняющих фаз при разработке металломатричных композиционных материалов на основе алюминия. В качестве упрочняющих добавок опробованы нанотрубки углерода и нитрида бора, частицы Al_2O_3 , AlN, SiC, CuO, B_4C , Li_3N и BN. Большинство работ направлено на определение оптимального содержания упрочняющих фаз, изучение химического взаимодействия на границах раздела и установление связи между микроструктурой и свойствами. К основным методам получения композиционных материалов на основе Al, упрочненных наноструктурами, относятся: горячее прессование, искровое плазменное спекание, горячая экструзия, холодная и горячая прокатка, кручение под высоким давлением, спиннингование из расплава, расплавный метод. Теоретическое моделирование играет важную роль при разработке новых видов КМ, давая возможность оценивать прочность границ раздела в зависимости от типа и морфологии упрочняющих фаз, типа и концентрации поверхностных дефектов. Среди большого числа различных упрочняющих добавок можно выделить гексагональный нитрид бора как один из наиболее перспективных материалов, обеспечивающих высокие прочностные характеристики композиционных материалов при повышенных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 11.937.2017.ПЧ).

Литература/References

1. Choi H., Shin J., Min B., Park J., Bae D. Reinforcing effects of carbon nanotubes in structural aluminum matrix nanocomposites. *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. P. 2610–2616.
2. Alizadeh M., Paydar M.H. Fabrication of nanostructure Al/SiCP composite by accumulative roll-bonding (ARB) process. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 492. P. 231–235.
3. Casati R., Wei X., Xia K., Dellasega D., Tuissi A., Villa E., Vedani M. Mechanical and functional properties of ultra-fine grained Al wires reinforced by nano- Al_2O_3 particles. *Mater. Des.* 2014. Vol. 64. P. 102–109.
4. Yang X., Zou T., Shi C., Liu E., He C., Zhao N. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the properties of in-situ synthesis CNT reinforced Al composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 660. P. 11–18.
5. Rahimian M., Parvin N., Ehsani N. Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by

- powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. Vol. 527. P. 1031–1038.
6. *Zabihi M., Toroghinejad M.R., Shafyei A.* Application of powder metallurgy and hot rolling processes for manufacturing aluminum/alumina composite strips. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 560. P. 567–574.
 7. *Sweet G.A., Brochu M., Hexemer R.L., Donaldson I.W., Bishop D.P.* Consolidation of aluminum-based metal matrix composites via spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 648. P. 123–133.
 8. *Chen C., Guo L., Luo J., Hao J., Guo Z., Volinsky A.A.* Aluminum powder size and microstructure effects on properties of boron nitride reinforced aluminum matrix composites fabricated by semi-solid powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 646. P. 306–314.
 9. *Saheb N., Iqbal Z., Khalil A., Hakeem A.S., Aqeeli N.A., Laoui T., Al-Qutub A., Kirchner R.* Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: A review. *J. Nanomater.* 2012. Vol. 2012. Article 983470.
 10. *Udhayabanu V., Ravi K.R., Murty B.S.* Development of in situ NiAl–Al₂O₃ nanocomposite by reactive milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. S223–S228.
 11. *Zhang Z.H., Liu Z.F., Lu J.F., Shen X.B., Wang F.C., Wang Y.D.* The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge. *Scr. Mater.* 2014. Vol. 81. P. 56–59.
 12. *Lahiri D., Hadjikhani A., Zhanga C., Xing T., Li L.H., Chen Y., Agarwal A.* Boron nitride nanotubes reinforced aluminum composites prepared by spark plasma sintering: Microstructure, mechanical properties and deformation behavior. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 574. P. 149–156.
 13. *Xue Y., Jiang B., Bourgeois L., Dai P., Mitome M., Zhang C., Yamaguchi M., Matveev A., Tang C., Bando Y., Tsuchiya K., Golberg D.* Aluminum matrix composites reinforced with multi-walled boron nitride nanotubes fabricated by a high-pressure torsion technique. *Mater. Des.* 2015. Vol. 88. P. 451–460.
 14. *Tavoosi M., Karimzadeh F., Enayati M.H., Heidarpour A.* Bulk Al–Zn/Al₂O₃ nanocomposite prepared by reactive milling and hot pressing methods. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 475. P. 198–201.
 15. *Umbrajkar S.M., Seshadri S., Schoenitz M., Hoffmann V.K., Dreizin E.L.* Aluminum-rich Al–MoO₃ nanocomposite powders prepared by arrested reactive milling. *J. Propuls. Power.* 2008. Vol. 24. P. 192–189.
 16. *Firestein K.L., Corthay S., Steinman A.E., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Golberg D., Shtansky D.V.* High-strength aluminum-based composites reinforced with BN, AlB₂ and AlN particles fabricated via reactive spark plasma sintering of Al–BN powder mixtures. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 681. P. 1–9.
 17. *Firestein K.L., Steinman A.E., Golovin I.S., Cifre J., Obratsova E.A., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Lebedev O.I., Shtansky D.V., Golberg D.* Fabrication, characterization, and mechanical properties of spark plasma sintered Al–BN nanoparticle composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 642. P. 104–112.
 18. *Liu Z.Y., Zhao K., Xiao B.L., Wang W.G., Ma Z.Y.* Fabrication of CNT/Al composites with low damage to CNTs by a novel solution-assisted wet mixing combined with powder metallurgy processing. *Mater. Des.* 2016. Vol. 97. P. 424–430.
 19. *Gao Q., Wu S., Lü S., Duan X., An P.* Preparation of in-situ 5 vol.% TiB₂ particulate reinforced Al–4.5Cu alloy matrix composites assisted by improved mechanical stirring process. *Mater. Des.* 2016. Vol. 94. P. 79–86.
 20. *Zhou Y., Wang H.* An Al/Al₂O₃/SiO₂/polyimide composite with multilayer coating structure fillers based on self-passivated aluminum cores. *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 132901.
 21. *Zhang L., Xu H., Wang Z., Li Q., Wu J.* Mechanical properties and corrosion behavior of Al/SiC composites. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 678. P. 23–30.
 22. *Kongshaug D.R., Ferguson J.B., Schultz B.F., Rohatgi P.K.* Reactive stir mixing of Al–Mg/Al₂O₃np metal matrix nanocomposites: Effects of Mg and reinforcement concentration and method of reinforcement incorporation. *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. P. 2106–2116.
 23. *Kukuła-Kurzyniec A., Dutkiewicz J., Góral A., Coddet C., Dembinski L., Perrière L.* Aluminium based composites strengthened with metallic amorphous phase or ceramic (Al₂O₃) particles. *Mater. Des.* 2014. Vol. 59. P. 246–251.
 24. *Ferguson J.B., Aguirre I., Lopez H., Schultz B.F., Cho K., Rohatgi P.K.* Tensile properties of reactive stir-mixed and squeeze cast Al/CuOnp-based metal matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 611. P. 326–332.
 25. *Steinman A.E., Corthay S., Firestein K.L., Kvashnin D.G., Kovalskii A.M., Matveev A.T., Sorokin P.B., Golberg D.V., Shtansky D.V.* Al-based composites reinforced with AlB₂, AlN and BN phases: Experimental and theoretical studies. *Mater. Des.* 2018. Vol. 141. P. 88–98.
 26. *Yuan L., Han J., Liu J., Jiang Z.* Mechanical properties and tribological behavior of aluminum matrix composites reinforced with in-situ AlB₂ particles. *Tribol. Int.* 2016. Vol. 98. P. 41–47.
 27. *Yamaguchi M., Bernhardt J., Faerstein K., Shtansky D., Bando Y., Golovin I.S., Sinning H.-R., Golberg D.* Fabrication and characteristics of melt-spun Al ribbons reinforced with nano/micro-BN phases. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 7604–7615.

28. Choi H.J., Kwon G.B., Lee G.Y., Bae D.H. Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites. *Scr. Mater.* 2008. Vol. 59. P. 360—363.
29. Singhal S., Srivastava A., Pasricha R., Mathur R. Fabrication of Al-matrix composites reinforced with amino functionalized boron nitride nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. Vol. 11. P. 5179—5186.
30. Ferguson J.B., Lopez H.F., Rohatgi P.K., Cho K., Kim C.S. Impact of volume fraction and size of reinforcement particles on the grain size in metal-matrix micro and nanocomposites. *Metall. Mater. Trans. A.* 2014. Vol. 45. P. 4055—4061.
31. Lee K.B., Sim H.S., Heo S.W., Yoo H.R., Cho S.Y., Kwon H. Tensile properties and microstructures of Al composite reinforced with BN particles. *Compos. A.* 2002. Vol. 33. P. 709—715.
32. Ma X., Zhao Y.F., Tian W.J., Qian Z., Chen H.W., Wu Y.Y., Liu X.F. A novel Al matrix composite reinforced by nano-AlN p network. *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 1—8.
33. Sun Y., Zhang C., Liu B., Meng Q., Ma S., Dai W. Reduced graphene oxide reinforced 7075 Al matrix composites: Powder synthesis and mechanical properties. *Metals.* 2017. Vol. 7. P. 499.
34. Sadeghian Z., Lotfi B., Enayati M.H., Beiss P. Microstructural and mechanical evaluation of Al—TiB₂ nanostructured composite fabricated by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 7758—7763.
35. Kurita H., Kwon H., Estili M., Kawasaki A. Multi-walled carbon nanotube-aluminum matrix composites prepared by combination of hetero-agglomeration method, spark plasma sintering and hot extrusion. *Mater. Trans.* 2011. Vol. 52. P. 1960—1965.
36. Bodunrin M.O., Alaneme K.K., Chown L.H. Aluminium matrix hybrid composites: A review of reinforcement philosophies; Mechanical, corrosion and tribological characteristics. *J. Mater. Res. Technol.* 2015. Vol. 4. P. 434—445.
37. Zhang W.W., Hu Y., Wang Z., Yang C., Zhang G.Q., Prashanth K.G., Suryanarayana C. A novel high-strength Al-based nanocomposite reinforced with Ti-based metallic glass nanoparticles produced by powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. Vol. 734. P. 34—41.
38. Zhang Z., Topping T., Li Y., Vogt R., Zhou Y., Haines C., Paras J., Kapoor D., Schoenunga J.M., Lavernia E.J. Mechanical behavior of ultrafine-grained Al composites reinforced with B₄C nanoparticles. *Scr. Mater.* 2011. Vol. 65. P. 652—655.
39. Mobasherpour I., Tofigh A.A., Ebrahimi M. Effect of nano-size Al₂O₃ reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying. *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. P. 535—541.
40. Poovazhagan L., Kalaichelvan K., Rajadurai A., Senthilvelan V. Characterization of hybrid silicon carbide and boron carbide nanoparticles-reinforced aluminum alloy composites. *Procedia Eng.* 2013. Vol. 64. P. 681—689.
41. Pramanik A., Basak A.K., Dong Y., Shankar S., Littlefair G. Milling of nanoparticles reinforced Al-based metal matrix composites. *J. Compos. Sci.* 2018. Vol. 2. P. 13.
42. Semenik T., Hu J., Kraemer S., Housley R., Sudre O. High hardness cubic boron nitride with nanograin microstructure produced by high-energy milling. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. P. 1—11.
43. Guo B., Chen B., Zhang X., Cen X., Wang X., Song M., Ni S., Yi J., Shen T., Du Y. Exploring the size effects of Al₄C₃ on the mechanical properties and thermal behaviors of Al based composites reinforced by SiC and carbon nanotubes. *Carbon.* 2018. Vol. 135. P. 224—235.
44. Kelly P.M. The effect of particle shape on dispersion hardening. *Scr. Metall.* 1972. Vol. 6. P. 647—656.
45. Krashennikov A.V., Berseneva N., Kvashnin D.G., Enkovaara J., Björkman T., Sorokin P., Shtansky D., Nieminen R.M., Golberg D. Toward stronger Al—BN nanotube composite materials: Insights into bonding at the Al/BN interface from first-principles calculations. *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. P. 26894—26901.
46. Kvashnin D.G., Ghorbani-Asl M., Shtansky D.V., Golberg D., Krashennikov A.V., Sorokin P.B. Mechanical properties and current-carrying capacity of Al reinforced with graphene/BN nanoribbons: a computational study. *Nanoscale.* 2016. Vol. 8. P. 20080—20089.
47. Kashyap K.T., Koppad P.G., Puneeth K.B., Aniruddha Ram H.R., Mallikarjuna H.M. Elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes reinforced aluminium matrix nanocomposite — A theoretical approach. *Comput. Mater. Sci.* 2011. Vol. 50. P. 2493—2495.
48. Silvestre N., Faria B., Canongia Lopes J.N. Compressive behavior of CNT-reinforced aluminum composites using molecular dynamics. *Compos. Sci. Technol.* 2014. Vol. 90. P. 16—24.
49. Hassanzadeh-Aghdam M.K., Mahmoodi M.J. A comprehensive analysis of mechanical characteristics of carbon nanotube-metal matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A.* Vol. 701. P. 34—44.