

УДК 669.018.9

РАЗРАБОТКА УПРОЧНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ АЛЮМОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

© 2014 г. **В.И. Костиков, Л.Е. Агуреев, Ж.В. Еремеева**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 14.05.2013 г., доработана 13.06.2013 г., подписана в печать 19.06.2013 г.

В. И. Костиков – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: zeinalova@rambler.ru.

Л. Е. Агуреев – аспирант этой кафедры. E-mail: trynano@gmail.com.

Ж. В. Еремеева – докт. техн. наук, доцент этой кафедры. Тел.: (495) 638-44-09. E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.

Изложены некоторые результаты разработки композиционного материала на основе спеченного порошка алюминия с малыми добавками наночастиц Al_2O_3 , полученных плазмохимическим методом. Приведены причины использования малых концентраций наночастиц с точки зрения роли межфазного слоя, механизма упрочнения Орована и др. Показаны некоторые свойства и микроструктура полученных алюмокомпози́тов с различным содержанием наночастиц. По известным законам для исследуемых компози́тов было рассчитано напряжение Орована как один из возможных вкладов в увеличение прочности материала.

Ключевые слова: алюмокомпозит, нанотехнологии, космонавтика.

Some results are described concerning the development of composite material based on sintered aluminum powder containing small additives of Al_2O_3 nanoparticles produced by plasma-chemical method. The reasons of using small nanoparticle concentrations from the point of view of the role of interphase layer, Orowan hardening mechanism, etc. are given. Some properties and the microstructure of produced alumina-composites with various content of nanoparticles are presented. According to the known laws, the Orowan strain is calculated for investigated composites as one of possible contributions to the increase in material strength.

Key words: alumina-composite, nanotechnology, cosmonautics.

Для осуществления проекта, утвержденного Советом при Президенте РФ по модернизации экономики и инновационному развитию России, целью которого является формирование нового поколения космических средств высокой энерговооруженности для реализации перспективных программ по освоению космического пространства, в том числе пилотируемой экспедиции на Марс [1, 2], необходимы разработки новых эффективных компози́тов [3]. При этом для изготовления рам и ферм нового транспортно-энергетического модуля с ядерной энергодвигательной установкой (рис. 1) требуются легкие и высокопрочные материалы. Перспективны для этих целей алюминиевые компози́ты, упрочненные малыми добавками наночастиц различных веществ.

Кроме того, новые компози́ты смогут применяться в авиации, судостроении, автомобилестроении, архитектуре и строительстве.

Согласно работам школы акад. РАН И. Ф. Образцова [4], наноразмерные добавки в малых долях существенно влияют на свойства межфазного слоя, находясь в матрице. Это явление позволяет в разы увеличить прочностные, упругие и эксплуатационные характеристики материала.

Также известно, что упрочнение металлов дисперсными частицами происходит по механизму огибания их дефектами (механизм Орована) и формирования вокруг наночастиц петель дислокаций [5]. Модель Орована удовлетворительно описывает повышение напряжения только в начале пластической деформации (область микропластичности) и учитывает только часть прироста прочности при использовании наночастиц в качестве модификатора.

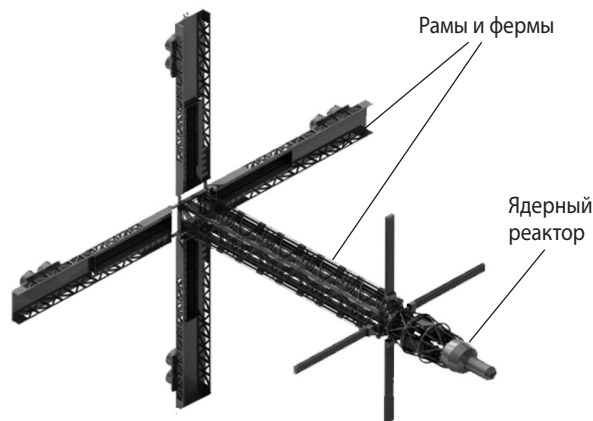


Рис. 1. Транспортно-энергетический модуль для межпланетных экспедиций

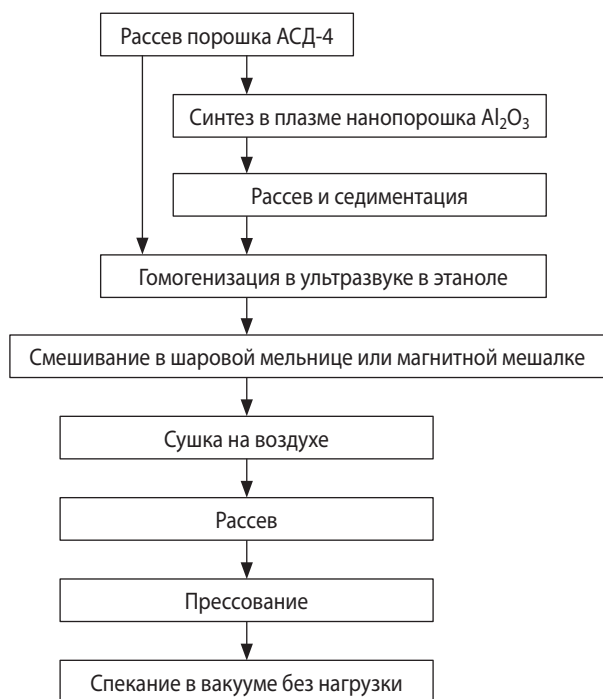


Рис. 2. Технологическая схема производства алюмокомпозитов, упрочненных наночастицами

Причина в упрочнении металлов наночастицами связана также с измельчением зерна матрицы, что по закону Холла–Петча приводит к росту предела текучести и твердости материала [6].

В общем можно высказать идею, что в упрочнение алюминия вносят свой вклад механизм Орована, уменьшение размера зерна по Холлу–Петчу, наличие тонких оксидных пленок на порошке алюминия. Однако это до конца не объясняет резкого повышения прочностных характеристик металла в области малых концентраций наночастиц, достигнутого под руководством чл.-кор. РАН В. И. Костикова [7], что связано с изменением свойств межфазного слоя. В общем предел текучести (σ) спеченного алюминиевого порошка (САП), армированного малыми добавками наночастиц, можно выразить следующим образом:

$$\sigma = \sigma_{\text{САП}} + \sigma_{\text{ХП}} + \sigma_{\text{Ор}} + \sigma_{\text{МФ}},$$

где $\sigma_{\text{САП}}$ – предел текучести матрицы, содержащей пленки оксида алюминия; $\sigma_{\text{ХП}}$ – напряжения, вызванные уменьшением размера зерна по Холлу–Петчу; $\sigma_{\text{Ор}}$ – напряжение Орована; $\sigma_{\text{МФ}}$ – напряжение, обусловленное изменением свойств межфазного слоя.

Ко всему прочему необходимо отметить, что огромное влияние на упрочнение матрицы оказывают гомогенность по размеру зерен, а также

равномерность диаметра наночастиц и их распределения в металле.

Совместно с ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» (г. Москва) созданы образцы материала с алюминиевой матрицей, упрочненной наночастицами, по технологической схеме, показанной на рис. 2. Алюмокомпозиты содержали от 0,36 до 2,23 об.% наночастиц оксида алюминия.

Рассев смесей производили через сито с шириной ячейки, равной 70 мкм.

Для получения нанодисперсных порошков оксида алюминия использовали плазмохимическую установку конструкции ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова (г. Москва).

Диаметр синтезированных наночастиц составил 50–70 нм. Удельная поверхность порошка была $\sim 40 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ было порядка 90 %, остальное – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В качестве матрицы использовали порошок алюминия АСД-4 («СУАЛ», ТУ 48-5-226-87, $S_{\text{уд}} = 0,34 \div 0,38 \text{ м}^2/\text{г}$, $d = 2 \div 10 \text{ мкм}$). По данным [8], средняя толщина оксидной пленки на частицах АСД-4 составляет 4–17,9 нм.

Смеси порошков матрицы и упрочнителя были спрессованы при разных давлениях – 1, 2 и 5 МПа. Прессование образцов осуществляли в цилиндрической пресс-форме. При наполнении ее засыпной полости в порошковом теле отдельные частицы свя-

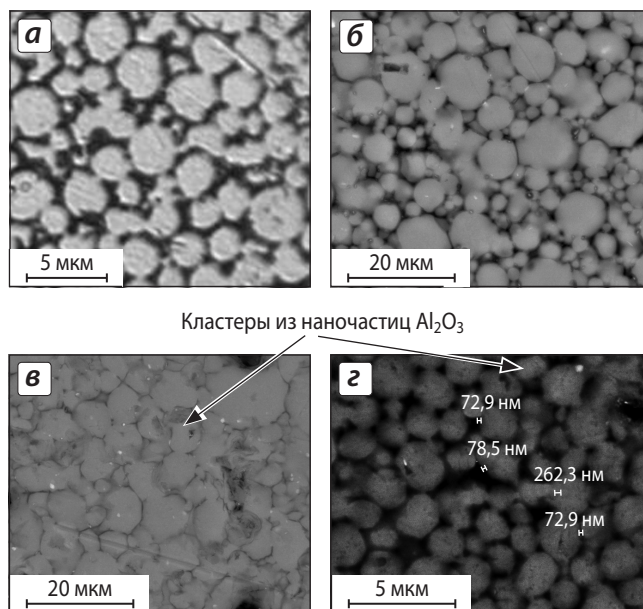


Рис. 3. Микроструктура спеченных нанокompозитов Al/Al₂O₃нано, спрессованных при различных давлениях P, МПа: 1 (а), 2 (б), 5 (в, г)

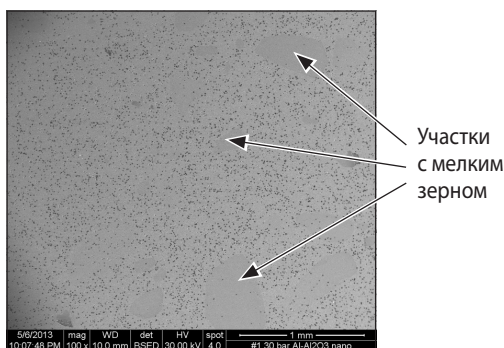


Рис. 4. Области микроструктуры с неравномерным распределением участков с мелким зерном внутри крупнозернистой матрицы (0,9 об.% Al_2O_3 , $P = 5$ МПа)

заны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Кроме того, они могут зацепляться в связи с шероховатостью поверхности или сложной формой частиц либо свободно опираться на другие частицы и пр.

Спекание проводили в форвакууме (0,05 мм рт. ст.) при температуре 590 °С в течение 180 мин в печи ВМС-22-10,5 (ВакЭТО, г. Москва).

На рис. 3 показана микроструктура спеченных композитов, спрессованных при различных давлениях.

Отмечено, что микроструктура нанокompозитов неоднородна. Наблюдаются участки с мелкими зернами (0,5–3,5 мкм), расположенные внутри крупнозернистой матрицы (3,5–10,0 мкм) (рис. 4).

Изменение микротвердости (HV) композитов в зависимости от давления прессования представлено на рис. 5. Максимальная микротвердость отмечена у материала, приготовленного при $P = 2$ МПа, на участках с мелким зерном, которая составила 0,52 ГПа. Для сравнения: микротвердость алюминия находится в пределах 0,1–0,37 ГПа при различных нагрузках. Микротвердость композитов на участках с крупным зерном была меньше и не изменялась для всех образцов при нагрузке 50 г, составив 0,32 ГПа. Это можно объяснить недостатками операции смешивания, из-за чего произошло неравномерное распределение наночастиц в матрице.

При исследовании образцов было выявлено их неравномерное спекание. Были обнаружены области сегрегации зерен по размеру (от 1 до 10 мкм), что в дальнейшем может привести к ухудшению свойств композита. Эти проблемы можно решить увеличением времени выдержки при спекании, а также седиментацией наночастиц и более тонким рассевом порошковой смеси.

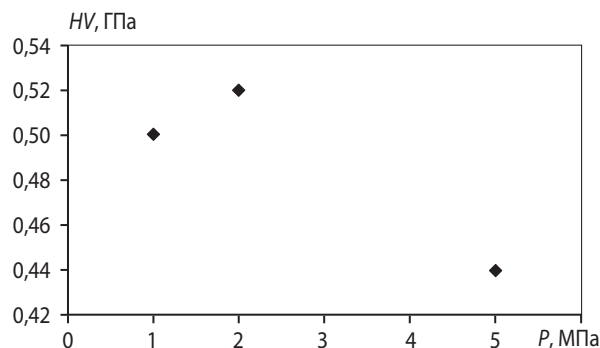


Рис. 5. Изменение микротвердости композитов в зависимости от давления прессования в областях с мелкими зернами (0,9 об.% Al_2O_3)

Если в общем частицы равноосные в диаметре < 1 мкм, то напряжение Орована (σ_{Op}) можно определить по формуле [9]:

$$\sigma_{Op} = m \frac{kGb}{\lambda - d},$$

где k – коэффициент; m – фактор расстояния ($m = 3,06$); G – модуль сдвига матрицы, ГПа; b – вектор Бюргерса, нм; λ – расстояние между частицами, нм; d – диаметр частицы, нм.

Значение λ рассчитываем следующим образом:

$$\lambda = (6V/\pi)^{-1/3}d,$$

где V – объемная доля частиц упрочнителя, доли ед.

При расчете напряжения Орована, вызванного наночастицами Al_2O_3 , были приняты допущения равномерного распределения наночастиц по размеру и однородного распределения наночастиц в матрице.

На рис. 6 показана зависимость рассчитанных значений σ_{Op} от объемной концентрации и диаметра наночастиц оксида алюминия в матрице алюминия. Максимальное значение $\sigma_{Op} = 209,72$ МПа

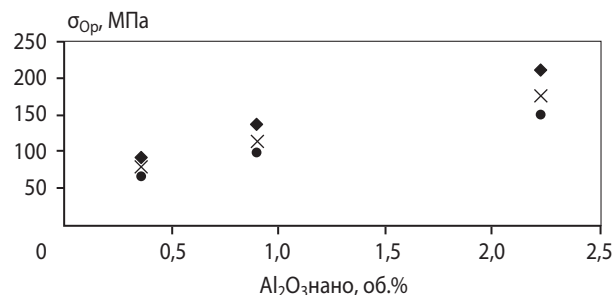


Рис. 6. Зависимость расчетных значений σ_{Op} от объемной концентрации и диаметра наночастиц оксида алюминия в матрице алюминия d , нм: 50 (◆), 60 (×), 70 (●)

Свойства алюмокомпозитов, спрессованных при $P = 5$ МПа

Содержание наночастиц, об. %	Микротвердость по Виккерсу, ГПа	Истинная плотность, г/см ³	σ_{0p} , МПа ($d_{cp} = 60$ нм)
0,64	0,48	2,672	97,6
0,90	0,44	2,742	113,5
1,03	0,49	2,730	120,6
1,66	0,52	2,694	150,9

(соответствующее напряжение текучести составило 68,54 МПа) при содержании наночастиц Al_2O_3 , равном 2,23 об.%, расстоянии между частицами 143,2 нм и радиусе 25 нм.

Были проведены измерения истинной плотности для ряда образцов на гелиевом пикнометре. Результаты представлены в таблице.

По результатам проведенных экспериментов отмечено положительное влияние добавок нанопорошка оксида алюминия в алюминиевую матрицу на ее механические свойства, что подтверждается повышением микротвердости в среднем на 40 %.

В дальнейших исследованиях будут измерены прочностные и коррозионные характеристики композитов с акцентом на их применение в конструкциях перспективных космических аппаратов, в частности транспортно-энергетического модуля на основе ядерной энергодвигательной установки мегаваттного класса.

ВЫВОДЫ

1. Алюмокомпозит, полученный методом пресования порошков алюминия и наночастиц оксида алюминия с последующим спеканием в вакууме без давления, обладал микротвердостью на уровне 0,52 ГПа при размере зерна алюминия, рав-

ном 0,5–3,5 мкм, что почти на 40 % больше, чем у обычного алюминия.

2. Максимальное расчетное напряжение Орована (209,72 МПа) отмечено у композита, содержащего 2,23 об. % наночастиц.

3. Истинная плотность образцов с различным содержанием наночастиц была близка к теоретической плотности алюминия и находилась в интервале 2,67–2,74 г/см³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пилотируемая экспедиция на Марс / Под ред. А. С. Коротеева. М.: Рос. академия космонавтики им. К. Э. Циолковского, 2006.
2. Совет при Президенте Российской Федерации по модернизации экономики и инновационному развитию России. Космические технологии и телекоммуникации. Направление «Создание транспортно-энергетического модуля на основе ядерной энергодвигательной установки мегаваттного класса». URL: <http://www.i-russia.ru/space>.
3. Костиков В. И., Касимовский А. А., Азуреев Л. Е. Сверхвысокотемпературные композиционные наноматериалы для ракетно-космической техники. Федеральный интернет-портал «Нанотехнологии и наноматериалы» (2011). URL: http://portalnano.ru/read/iInfrastructure/russia/nns/keld/agureev/part_1.
4. Образцов И. Ф., Лурье С. А., Белов П. А. и др. // Механика композ. материалов и конструкций. 2004. Т. 10, № 3. С. 596.
5. Финдайзен Б., Фридрих Э., Калнинг И. и др. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1983.
6. Андриевский Р. А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
7. Костиков В. И., Лопатин В. Ю., Чебрякова Е. В. и др. // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: Сб. докл. междунар. симп. «Сварка» (Гомель, 23–25 марта 2011 г.). Минск: Ин-т порошк. металлургии, 2011. С. 162.
8. Архипов В. А., Коротких А. Г. // Хим. физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 2. С. 155.
9. Kang Y. C., Chan S. L.-I. // Mater. Chem. Phys. 2004. Vol. 85. P. 438.