

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»**

На правах рукописи

Кутжанов Магжан Кайыржанович

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ,
ДИСПЕРНО-УПРОЧНЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры ПМиФП Штанский Д.В.

Москва, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы.....	11
1.1 Необходимость снижения веса материалов	11
1.2 Общая характеристика композиционных материалов (КМ) на основе алюминия	13
1.3 Тип металлических матриц и упрочняющих элементов	14
1.4 Механизмы упрочнения.....	14
1.4.1 Эффект передачи нагрузки	15
1.4.2 Упрочнение по Холлу-Петчу	16
1.4.3 Упрочнение по Оровану	18
1.5 Упрочняющие добавки: описание и свойства.....	19
1.5.1 Карбид кремния	19
1.5.2 Оксинитрид кремния	21
1.5.3 Оксид алюминия.....	23
1.6 Технология высокоэнергетического шарового размола	23
1.7 Технология микроволновой плазменной обработка.....	26
1.8 Технология искрового плазменного спекания.....	27
1.9 Выводы по главе	30
ГЛАВА 2. Исходные материалы, оборудование и методы исследований.....	31
2.1 Исходные материалы.....	31
2.2 Приготовления смесей порошков методом ВШЭР	32
2.3 Плазмохимический синтез смесей порошков	33
2.4 Синтез КМ методом ИПС	35
2.5 Механические испытания	37
2.5.1 Определение микротвердости	37
2.5.2 Испытание на одноосное растяжение и сжатие	37
2.6 Приготовление металлографических шлифов	39
2.7 Исследование микроструктуры и фазового состава.....	39
2.7.1 Оптическая микроскопия.....	39
2.7.2 Растровая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.....	39
2.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия.....	40
2.7.4 Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА).....	41
2.7.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	41
ГЛАВА 3. Металломатричный композит Al/SiC	42
3.1 Формирование композитных частиц Al/SiC в микроволновой Ar плазме	42

3.2 Структурная характеристика композитов	47
3.3 Результаты испытания механических свойств	49
3.4 Коэффициент трения и скорость изнашивания	52
3.5 Результаты РЭМ-анализа поверхностей разрушения после испытаний на растяжение	53
3.6 Выводы по главе	55
ГЛАВА 4. Металломатричный композит $Al-SiN_xO_y$	57
4.1 Результаты РФА анализа.....	57
4.2 Результаты РЭМ и ПЭМ анализа	58
4.3 Механические свойства композитов.....	62
4.3.1 Твердость.....	62
4.3.2 Предел прочности на растяжение и сжатие	63
4.3.3 Стойкость к ударному износу	65
4.4 Поверхность разрушения после испытаний на растяжение	65
4.5 Дислокационная структура после испытаний на растяжение при комнатной и повышенной температуре и связанные с ней механизмы упрочнения	67
4.6 Выводы по главе	71
ГЛАВА 5. Металломатричный композит $Al-Al_2O_3$	72
5.1 Микроструктура композитов $Al-Al_2O_3$	72
5.2 Результаты исследования механических свойств.....	79
5.2.1 Микротвердость	79
5.2.2 Прочность при одноосном растяжении и сжатии	80
5.3 Выводы по главе	87
ВЫВОДЫ	88
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	90
ПРИЛОЖЕНИЕ А	103
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	104
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	108

ВВЕДЕНИЕ

До 1970-х годов низкоуглеродистая сталь и чугун были наиболее используемыми материалами в автомобильной промышленности. Головки блока цилиндров и блока двигателя являются одними из двух важнейших компонентов легкового автомобиля. Оба компонента исторически изготавливались из чугуна благодаря его хорошей высокотемпературной прочности, отличной износостойкости и способности к литью. Однако чугун имеет высокую плотность ($7,87 \text{ г/см}^3$), что делает блок двигателя самым тяжелым компонентом, составляющим 3-4 % от общего веса автомобиля [1]. Поскольку большое внимание уделяется снижению веса автомобиля и выбросов углекислого газа (CO_2), тенденция изменения материалов для блока двигателя меняется в сторону использования альтернативных легких материалов. Сплавы алюминия (Al) рассматривались как непосредственная замена чугуну и стали из-за их легкого веса ($2,7 \text{ г/см}^3$), который примерно на 65% ниже, чем у чугуна. Замена чугуна на сплавы Al в блоках цилиндров дала хороший потенциал для снижения веса до 45% [2]. Производство блоков двигателей с использованием сплавов Al началось в конце 1970-х годов, а чугунные головки цилиндров были полностью заменены сплавами Al в течение последнего десятилетия [3]. Тенденция изменения весовой доли Al наряду со сталью и чугуном, на примере американских автомобилей показана на рис. 1.

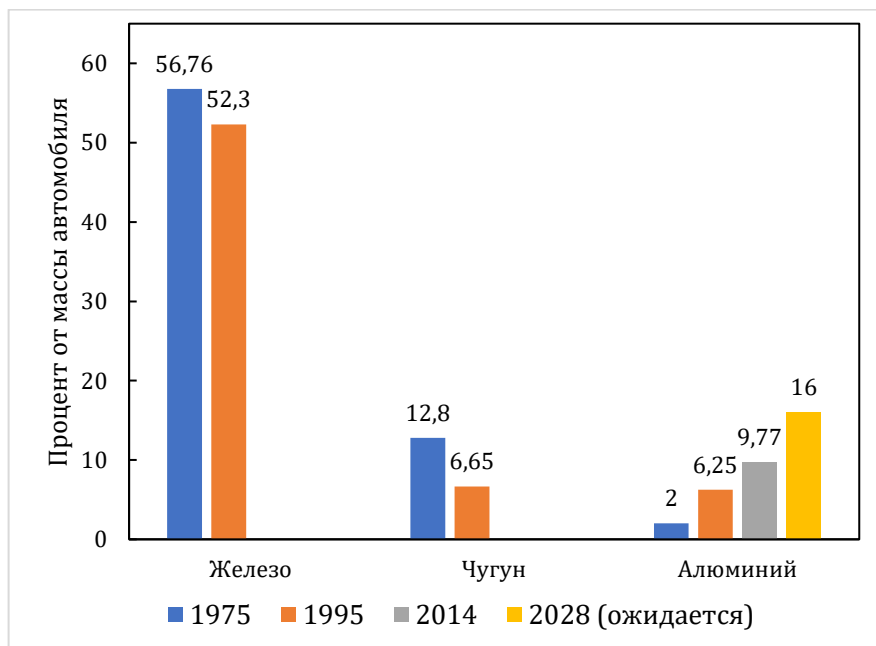


Рисунок 1 – Тенденция изменения весовой доли стали, чугуна и алюминия в автомобилях [4].

Мировое первичное производство Al с 2009 по 2018 год увеличилось с 37,7 до 64,1 тыс. тонн, что соответствует примерно $\sim 70\%$. Эксперты ожидают продолжения роста производства Al в ближайшие годы, поскольку существует огромный спрос со стороны автомобильной и аэрокосмической промышленности.

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка эффективных технологий получения легких высокопрочных композиционных материалов, работающих в широком диапазоне температур. Сплавы алюминия находят широкое применение в качестве конструкционных материалов благодаря высокой удельной прочности, достигающей 900 МПа, что, практически, на порядок превышает прочность чистого алюминия. Такое повышение прочности достигается в результате дисперсионного упрочнения. Недостатком этих материалов является быстрая деградация их механических свойств при повышении температуры в результате растворения дисперсионных фаз. По этой причине, дисперсионно-упрочненные материалы на основе алюминия применяются в температурном диапазоне не выше 200-300 °C. Повысить высокотемпературную прочность алюминиевых сплавов можно путем создания металлокерамических КМ с добавлением дисперсно-упрочняющей наноразмерной керамической фазы. При дисперсном упрочнении, повышение прочности композита обусловлено несколькими механизмами: более эффективное торможение дислокаций, повышение энергии движения дислокаций в результате возникновения напряжений решетки на границе раздела металлической матрицы и керамической частицы, развитие мелкозернистой структуры металла и, как следствие, снижение концентрации дислокаций в металлических зернах, зернограницное упрочнение и др. Важно подчеркнуть, что эти механизмы работают и при существенном повышении температуры, поэтому работоспособность дисперсно-упрочненных сплавов сохраняется вплоть до 0,9-0,95 температуры плавления матрицы, что в случае алюминия составляет 590-620 °C. Это примерно на 300 °C выше, чем предельная температура эксплуатации современных дисперсионно-упрочненных сплавов на основе алюминия.

Анализ литературных данных показывает, что всем методам получения алюминий-матричных композитов, как и всем изученным дисперсным фазам присущи общие проблемы, которые ограничивают повышение прочности КМ. К этим проблемам относится агломерация дисперсных наночастиц, приводящая к образованию в Al-матрице включений низкой прочности. Было предложено несколько методов, способствующих равномерной дисперсии упрочняющих частиц в матрице и предотвращающих образование агломератов, которые значительно ухудшают механические и физические свойства. Основным методом гомогенизации порошковых смесей является шаровой размол, хотя также были опробованы электростатическая адсорбция и декорирование графеноподобных листов металлическими

наночастицами. Проблемами также являются низкая адгезия алюминия к частицам дисперсной фазы и химическое взаимодействие дисперсных частиц с алюминием, приводящее, с одной стороны, к растворению наночастиц, используемых в качестве упрочняющей фазы, а, с другой, - к появлению новых фаз, влияющих на прочностные характеристики КМ. Таким образом, повышение предела прочности КМ и достижение максимальных значений механических характеристик этих материалов возможно только при решении этих проблем.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбран субмикронный порошок алюминия, полученный методом взрыва проволоки электрическим током в кислородсодержащей атмосфере (без дополнительного фракционирования), и три дисперсные фазы, отличающиеся фракционным составом и реакционной способностью по отношению к алюминию: монодисперсная и инертная по отношению к алюминию наноразмерная SiC фаза; реакционная по отношению к алюминию аморфная α -SiN_xO_y фаза; полидисперсная и инертная по отношению к алюминию субмикронная Al₂O₃ фаза. Такой выбор дисперсных фаз позволил выделить вклад в упрочнение КМ различных факторов таких, как размер и фракционный состав первичной дисперсной фазы, образование вторичных дисперсных фаз при взаимодействии первичной дисперсной фазы и алюминиевой матрицы, взаимодействие на границе раздела нанодисперсных фаз и алюминиевой матрицы. Это позволило определить два основных фактора, обеспечивающих одновременное повышение прочности и пластичности КМ: образование бимодальной структуры алюминиевой матрицы и образование керамического каркаса в алюминиевой матрице.

Актуальность работы

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в рамках следующих проектов:

1. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований, грант НИТУ «МИСиС» № K2-2020–015 «Исследования механизмов консолидации и формирования структуры перспективных металлических сплавов и керметов в условиях электроискрового плазменного и импульсного флеш-спекания»;

2. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований, грант НИТУ «МИСиС» № K2-2018-013 от 20.04.2018 по теме «Получение новых металлических и керамики-металлических

композитов с использованием перспективных методов консолидации материалов и исследование механизмов формирования их структуры».

3. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований, грант НИТУ «МИСиС» № К2А-2018-037 от 3 сентября 2018 г., по теме исследования «Синтез гетерогенных металлокерамических наноструктур на основе алюминия, алюминиевых сплавов и нитрида бора для получения конструкционных материалов»;

4. Государственного задания № FSME-2023-0004 от 18.01.2023 г. по теме «Разработка теоретических и экспериментальных основ получения металломатричных композиционных материалов, упрочненных наноструктурами»

Цель диссертационной работы

Создание металло-матричных композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных керамическими наночастицами, с повышенной прочностью при комнатной и повышенной температуре и высокой пластичностью.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- изучение стабильности субмикронных частиц алюминия, полученных методом взрыва проволоки электрическим током в кислородсодержащей атмосфере, и их поверхностного оксидного слоя в процессах высокоэнергетического шарового размола (ВЭШР) и искрового плазменного спекания (ИПС);

- повышение адгезии алюминия и SiC наночастиц за счет обработки порошковых смесей Al/SiC в микроволновой аргоновой плазме;

- определение технологических параметров плазменной обработки (мощность СВЧ-генератора, давление аргона в реакторе, время обработки) порошковых смесей Al/SiC в микроволновой аргоновой плазме, обеспечивающих максимальную прочность Al/SiC-композита;

- определение содержания SiC фазы, обеспечивающего максимальное повышение прочности композита Al/SiC на растяжение и сжатие при температурах 25, 300 и 500 °С;

- изучение образования вторичных наноразмерных фаз при импульсном плазменном спекании порошковых смесей Al и a-SiN_xO_y;

- определение содержания a-SiN_xO_y фазы, обеспечивающего максимальное повышение прочности композита Al/a-SiN_xO_y на растяжение и сжатие при температурах 25, 300 и 500 °С;

- определение содержания Al_2O_3 фазы, обеспечивающего максимальное повышение прочности композита Al/Al_2O_3 на растяжение и сжатие при температурах 25, 300 и 500 °C;
- изучение микроструктуры и состава фаз, полученных композиционных материалов, методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, энерго-дисперсионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.
- анализ влияние размера зерен металлической фазы, типа, размера, распределения и расположения упрочняющих керамических частиц, а также дислокационной структуры на пластичность композитов и их механизм упрочнения.

Научная новизна

- 1) Разработан метод обработки исходных порошковых смесей Al и SiC в аргоновой микроволновой плазме, позволивший получить сферические композитные частицы, состоящие из зерен алюминия и равномерно распределенных упрочняющих наночастиц SiC , которые являются структурным прекурсором для композиционных материалов Al/SiC , полученных методом искрового плазменного спекания, с улучшенными термомеханическими свойствами (предел прочности на растяжение 238 МПа при 500 °C).
- 2) Показано, что во время искрового плазменного спекания в результате термически-активированного диффузионного взаимодействия Al с добавками аморфного $SiNO$ происходит образование наночастиц AlN , SiO_2 и Al_2O_3 , а также наночастиц $SiNO@AlNO$ типа ядро-оболочка, вносящие вклад в упрочнение композита Al/SiN_xO_y .
- 3) Показано, что высокие термомеханические свойства композита $Al-3\%(SiN_xO_y)$ (прочность на растяжение 316 МПа (300 °C) и 285 МПа (500 °C), прочность на сжатие 354 МПа (300 °C), и 307 МПа (500 °C)) объясняются комбинированным вкладом нескольких механизмов упрочнения: Холла-Петча, Орована, дисперсионного, дислокационного и зернограничного.
- 4) Решена проблема катастрофического снижения пластичности с ростом прочности композиционных материалов на основе алюминия, за счет создания бимодальной композитной микроструктуры, содержащей микронные и субмикронные зерна Al , обеспечивающие пластичность, окруженные металлокерамическим каркасом (состоящим из нанозерен Al и наночастиц Al_2O_3 и AlN), вносящих вклад в прочность.

Практическая значимость

1) Зарегистрировано ноу-хау в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСИС» № 09-774-2023 ОИС от 18.05.2023 на «Способ получения композиционного материала на основе алюминия, упрочненного наночастицами карбида кремния»

2) Разработан композиционный материал Al/Al_2O_3 , обладающий одновременно высокой механической прочностью и пластичностью: при 25 °С – предел прочности на растяжение (σ_p) 512 МПа, предел прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) 489 МПа, относительное удлинение (ϵ) 17,9 %; при 500 °С – $\sigma_p=280$ МПа, $\sigma_{сж}=344$ МПа, $\epsilon=15,0$ %.

3) В публичном акционерном обществе «Туполев» проведены механические испытания днищ поршня, изготовленного из композиционного материала $Al-3\text{вес.}\%Al_2O_3$ при температурах 25 °С и 300 °С, которые показали, что прочность на разрыв при 25 °С и 300 °С соответственно на 60 % и 95 % выше, чем прочности сплава $AlSi_{12}CuMgNi$ используемого для изготовления днищ поршней двигателей внутреннего сгорания.

4) Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на процесс получения заготовок для втулок из композиционного материала на основе алюминия упрочненного керамическими наночастицами (ТИ 60-11301236-2023).

Положения, выносимые на защиту

1) Установленные зависимости прочности на растяжение и сжатие от микроструктуры и содержания SiC в композитах Al/SiC .

2) Установленные зависимости твердости, прочности на растяжение и сжатие от микроструктуры и содержания аморфного SiN_xO_y в композитах Al/SiN_xO_y .

3) Установленные зависимости прочности на растяжение и сжатие от микроструктуры и содержания Al_2O_3 в композитах Al/Al_2O_3 .

4) Установленные особенности микроструктуры и дислокационной структуры композитов до и после деформации, определяющие механизм упрочнения и повышенную пластичность.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы были представлены на следующих конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020, 2021, 2022, 2023», Московский государственный университет

имени М.В.Ломоносова; XI Конференции молодых специалистов. Перспективы развития металлургических технологий. 27 февраля 2020, ГНЦ ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина»; Открытая международная студенческая научная конференция «СНК Московского Политеха-2020», 21-24 апреля 2020, Московский политех; 14-я Международная конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», 09-11 сентября 2020, Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа; 2-я Конференция Физика конденсированных состояний посвященная 90-летию со дня рождения академика Ю. А. Осипьяна, 31 мая – 04 июня 2021, Институт физики твердого тела РАН; XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 30 ноября – 3 декабря 2021, институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации имеется 3 публикаций в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of science, 8 докладов на конференциях и 1 ноу-хау.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников. Диссертация имеет объем 108 страниц, включая 5 таблицы, 57 рисунков, список использованных источников из 157 наименований.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Необходимость снижения веса материалов

Принятие новых стандартов экономии топлива на международном уровне и растущий потребительский спрос на более экономичные автомобили усилили давление на автомобильный и аэрокосмический сектора с целью повышения эффективности использования топлива и контроля выбросов CO₂. В качестве примера на рис. 2 представлена динамика выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в России. Транспорт является одним из крупнейших секторов, на который приходится 11% от общего объема выбросов парниковых газов (ПГ) в России. В других странах, например в Соединенных Штатах (США) на долю транспортного сектора приходится около 28 % от общего объема выбросов ПГ в США в 2018 году, согласно данным Агентства по охране окружающей среды, опубликованным в апреле 2020 года. В США были разработаны стандарты CAFE (Corporate Average Fuel Economy) для улучшения топливной экономичности транспортных средств и контроля выбросов CO₂. Стандарт CAFE вырос с 18 mpg (миль на галлон) в 1978 году до 42 mpg в настоящее время для легковых автомобилей и ожидается рост до 54,5 mpg к 2025 году. Национальная администрация безопасности дорожного движения и ЕРА пересмотрели стандарты CAFE и предложили новое значение 43,7 mpg на период 2021-2026. В каждой стране есть свои стандарты экономии топлива, и многие из них более строгие, чем стандарты США. Однако все страны преследуют одну и ту же двойную цель - сокращение выбросов CO₂ и повышение эффективности использования топлива [4].

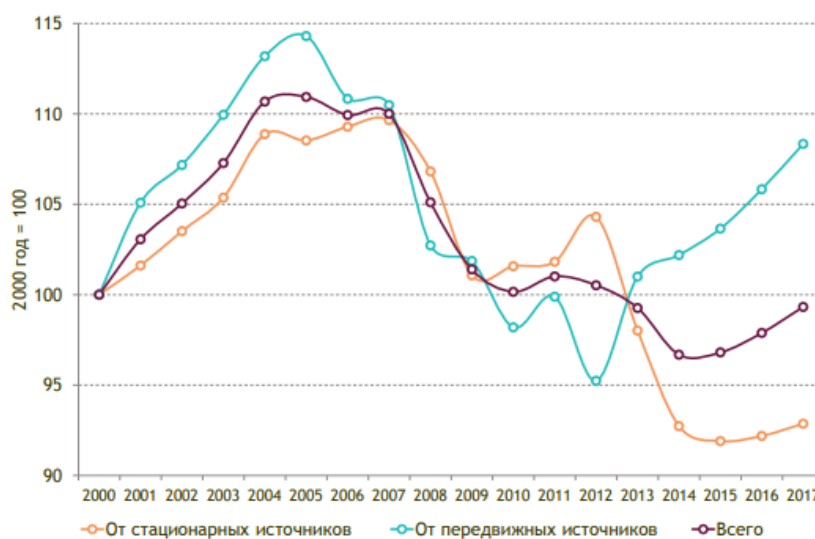


Рисунок 2 – Динамика выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, 2000–2017 годы

Производители пробуют различные способы достижения стандартов экономии топлива и удовлетворения потребностей клиентов, одним из которых является снижение веса автомобиля. Это может быть достигнуто либо за счет уменьшения размеров автомобиля, либо за счет использования легких материалов. Однако уменьшение размеров автомобиля может поставить под угрозу безопасность и комфорт пассажиров. Поэтому часто стремятся уменьшить вес автомобиля путем замены на более легкие материалы без ущерба для эксплуатационных характеристик автомобиля. По имеющимся данным, снижение веса автомобиля на 10% улучшает экономию топлива на 8-10%, а снижение веса автомобиля на 100 кг может привести к снижению выбросов CO₂ на 12,5 г/км [5]. Кроме того, снижение веса автомобиля обеспечивает улучшение эксплуатационных характеристик без ущерба для безопасности водителя и пассажиров.

Использование легких материалов в авиационной промышленности также растет. Например, весовой процент материалов, используемых в различных моделях самолетов Boeing, показан на рис. 3. Замена алюминия на графитовые композиты, упрочненные эпоксидной смолой, позволила сделать самолет Boeing 787 Dreamliner на 20% более экономичным по сравнению с другими самолетами [6]. Это позволило увеличить грузоподъемность, снизить выбросы и расход топлива. Учитывая растущий спрос на контроль CO₂, топливную эффективность и облегчение веса в других отраслях (например, в морском транспорте), существует необходимость в разработке высокоэффективных, легких материалов для транспортных отраслей следующего поколения.

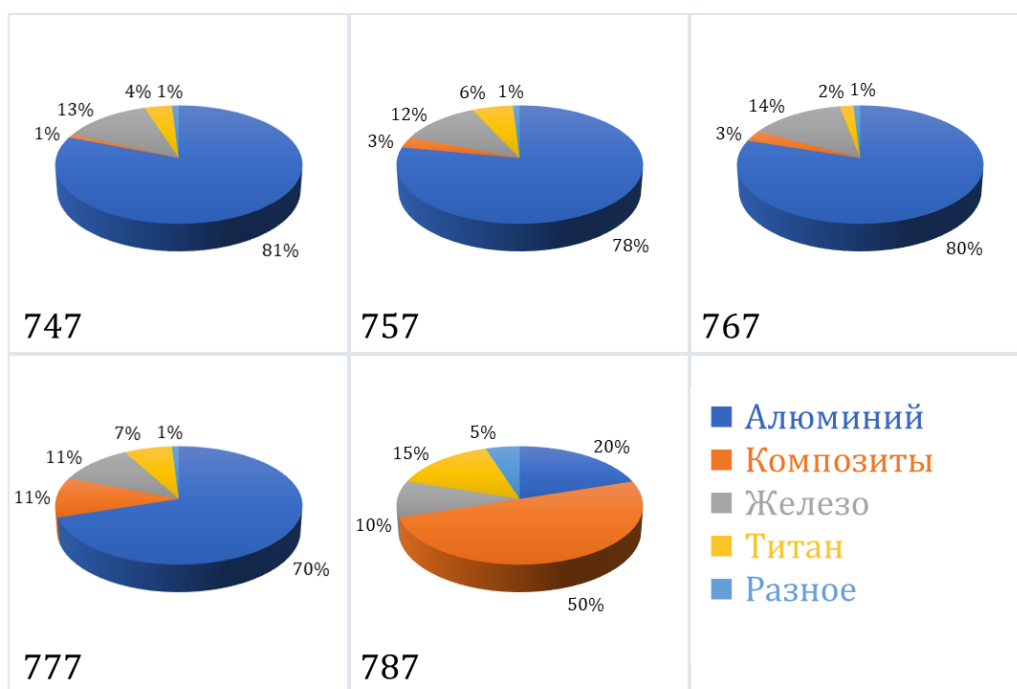


Рисунок 3 – Применение различных материалов в авиастроении

1.2 Общая характеристика композиционных материалов (КМ) на основе алюминия

Металлические матричные композиты (ММК) – это новый класс материалов, состоящих из двух или более физически и/или химически различных фаз [7]. Композиты, как правило, обладают некоторыми лучшими характеристиками, чем каждый из отдельных компонентов. Для синтеза нано-упрочненных металломатричных композитов существует ряд технологических подходов. Они основаны либо на твердом спекании, либо на жидкостной обработке. Консолидация порошка, которой обычно предшествует высокоэнергетический шаровой размол, может осуществляться как традиционным способом (горячее изостатическое прессование,ковка или холодное изостатическое прессование с последующей термообработкой), так и альтернативными методами, такими как горячая экструзия. Среди жидких процессов, многообещающие результаты были достигнуты при помощи ультразвукового литья. Металлические матричные нанокомпозиты - очень интересные материалы с высоким потенциалом для использования в большом количестве промышленных приложений. Некоторые недавние исследовательские работы показали возможность получения композитов с высокими механическими свойствами, которые могут быть дополнительно улучшены путем оптимизации дисперсии частиц. В частности, высокие результаты по твердости, механической прочности, износостойкости, ползучести и демпфирующим свойствам были достигнуты в нескольких новаторских исследовательских работах [8]. Применение этого класса композитов позволяет избежать дорогостоящей термической обработки (обычно отжиг в растворе и старение), проводимой в настоящее время для обычных монолитных сплавов, и расширить диапазон доступных сплавов для структурного и функционального применения. Несмотря на их потенциальные свойства, в производстве металломатричных композитов, упрочненных наночастицами, все еще существуют некоторые аспекты, требующие улучшения. Их производство намного сложнее, чем производство обычных композитов, упрочненных волокнами или микроупрочняющими элементами. Когда частицы уменьшаются с микро- до наноуровня, приходится решать множество дополнительных задач и сталкиваться с новыми проблемами. Реакция между керамическими наночастицами или углеродными нанотрубками с матрицей до сих пор остается сложной задачей. Низкая прочность границ раздела может привести к разрушению композитов. Кластеризация частиц - еще один вопрос первостепенной важности, требующий решения, особенно при производстве крупных деталей [8].

1.3 Тип металлических матриц и упрочняющих элементов

К настоящему времени исследовано большое количество металлов в качестве матрицы, например Al [9-34], Mg [35-43], Ti [44-46], Cu [47-50] и их сплавы. Чистый и легированный алюминий является одним из наиболее изученных материалов, и ему посвящено наибольшее количество опубликованных исследований. В качестве упрочняющих добавок использовались различные виды наноразмерных оксидов (Al_2O_3 , Y_2O_3) [14, 21, 27-29, 49, 51], нитридов (Si_3N_4 , AlN) [40], карбидов (TiC, SiC) [10, 19, 22, 24, 30, 31, 34, 36-39], гидридов (TiH_2) [42] и боридов (TiB_2) [23, 48]. Более того, различные аллотропные формы углерода (сажа [13], фуллерены [43] и углеродные нанотрубки (УНТ) [9, 25, 26, 41, 47, 50, 53]) были исследованы в качестве наполнителей. Наиболее используемыми частицами являются УНТ: при хорошей дисперсности они способны придать очень высокие механические свойства металлической матрице и могут привести к увеличению электропроводности, что делает ММНК очень привлекательными материалами для электрических и электронных приложений. Для производства ММК использовались как одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки. Также были успешно использованы интерметаллические соединения (NiAl , Al_3Ti) в качестве упрочняющей фазы в ММК [20, 53]. Наноккомпозит Al- Al_3Ti показал хорошее механическое поведение при высокой температуре [53], а ММК TiAl-NiAl продемонстрировали низкую вязкость разрушения и очень высокую твердость [20].

1.4 Механизмы упрочнения

Высокая прочность металломатричных наноккомпозитов является результатом вклада нескольких механизмов упрочнения, а именно:

- 1) Эффект передачи нагрузки (или несущий эффект), который обусловлен передачей нагрузки от металлической матрицы к твердой упрочняющей добавке [10];
- 2) Упрочнение по Холлу-Петчу, которое связано с размером зерен металлической матрицы. Наночастицы могут играть фундаментальную роль в измельчении зерна матрицы [54-56];
- 3) Несоответствие коэффициента теплового расширения и модуля упругости, которое приводит к возникновению локальных напряжений и образованию дислокационных петель вокруг упрочняющих частиц [57, 58].

- 4) Упрочнение по Оровану, обусловленное способностью наночастиц препятствовать движению дислокаций [56, 59, 60];

Более того, как и любой другой металлический материал, ММК может быть дополнительно упрочнен по Халлу и Бэкону [56]:

- 5) Упрочнение при обработке (или деформационное упрочнение, или холодная обработка), т.е. пластическая деформация металла, которая приводит к распространению дислокаций и развитию дислокационных субструктур;
- 6) Упрочнение твердого раствора, которое может быть получено путем добавления атомов внедрения или замещения в кристаллическую решетку, которые ответственны за деформацию самой решетки и за образование внутренних напряжений;

7) Упрочнение выделениями (старение), основанное на изменении растворимости твердых веществ в зависимости от температуры, что приводит к образованию мелкодисперсных выделений, которые препятствуют перемещению дислокаций или дефектов в кристаллической решетке. Дислокации могут пересекать частицы, разрезая их, или они могут огибать их с помощью механизма Орована.

Таким образом, несколько одновременных эффектов могут вносить вклад в конечную прочность композитов. Это затрудняет разработку новых ММК и прогнозирование их прочности. Тем не менее, в литературе было предложено несколько методов прогнозирования конечной прочности нанокомпозитов.

1.4.1 Эффект передачи нагрузки

Передача нагрузки от мягкой и податливой матрицы к жестким и твердым частицам под действием внешней нагрузки способствует упрочнению основного материала. Модифицированная модель Shear Lag, предложенная Nardone и Prewo [10], обычно используется для прогнозирования вклада в упрочнение вследствие передачи нагрузки в композитах, упрочненных частицами [58-60]:

$$\Delta\sigma_{LT} = v_p\sigma_m \left[\frac{(l+t)A}{4l} \right] \quad (1)$$

где v_p - объемная доля частиц, σ_m - предел текучести неупрочненной матрицы, l и t - размер частицы параллельно и перпендикулярно направлению нагрузки, соответственно. Для случая равноосных частиц [58] уравнение (1) сводится к:

$$\Delta\sigma_{LT} = \frac{1}{2} v_p \sigma_m. \quad (2)$$

1.4.2 Упрочнение по Холлу-Петчу

Размер зерна оказывает сильное влияние на прочность металла, поскольку границы зерен (ГЗ) могут препятствовать движению дислокаций. Это происходит из-за различной кристаллической ориентации соседних зерен и искажения кристаллической решетки, характерного для этих областей, которые препятствуют перемещению дислокаций в непрерывной плоскости скольжения. Препятствуя перемещению дислокаций, ГЗ снижают пластичность и, следовательно, повышают предел текучести материала. Когда внешняя нагрузка создает в материале напряжение сдвига, существующие и вновь образующие дислокации перемещаются по кристаллической решетке и сталкиваются с ГЗ, которые создают поле напряжений, противодействующее движению дислокаций. Затем происходит накопление дислокаций, генерирующих обширные поля напряжений, которые действуют как движущая сила для уменьшения энергетического барьера для их диффузии через границу раздела. Уменьшение размера зерна приводит к уменьшению количества обширных скоплений дислокаций (рис. 4). Тогда необходимая нагрузка, прикладываемая для перемещения дислокаций через материал, должна быть выше. Чем выше приложенное напряжение, необходимое для перемещения дислокаций, тем выше предел текучести [54, 55].

Уравнение Холла-Петча связывает предел прочности со средним размером зерна (d) [44, 54, 55]:

$$\Delta\sigma_{H-P} = \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (3)$$

где k_y — коэффициент прочности (характеристическая константа каждого материала). Частицы играют фундаментальную роль в конечном размере зерен, обнаруживаемых в

ММК, поскольку они могут взаимодействовать с границами зерен, действуя как точки закрепления, замедляя или останавливая их рост при высокотемпературной обработке.

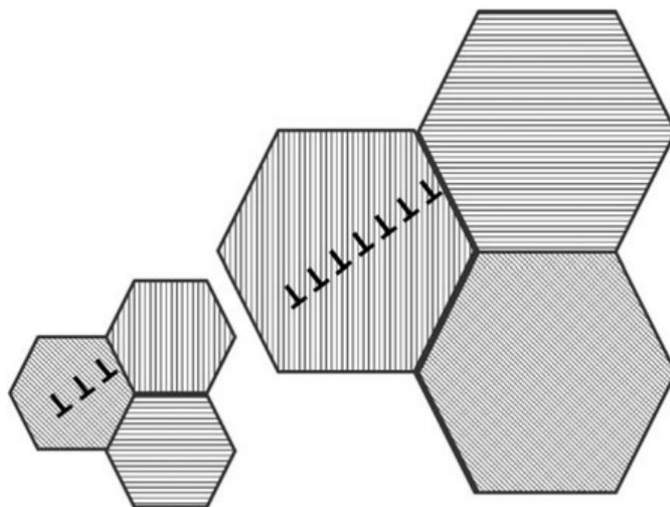


Рисунок 4 – Схема механизма упрочнения Холла-Петча. Дислокации изображаются с помощью перевернутого символа "Т"

Увеличение v_p (объемная доля) и уменьшение d_p (диаметр частиц) приводят к более тонкой структуре, что теоретически описывается уравнением Зенера [58]:

$$d_m = \frac{4\alpha d_p}{3v_p} \quad (4)$$

где α - пропорциональная константа. Существует предел для этого механизма упрочнения. При размерах зерен меньше порогового значения d^* [61-72], размер дислокаций начинает приближаться к размеру зерен, что препятствует широкомасштабному нагромождению дислокаций и вместо этого приводит к скольжению или повороту границ зерен, что приводит к снижению предела текучести материала и увеличению пластичности (сверхпластичности). Таким образом, механическое поведение нанокристаллических материалов, как принято, отклоняется от классического соотношения Холла-Петча, ниже которого значение k постепенно уменьшается по мере уменьшения размера зерна. В итоге нанокристаллические материалы могут размягчаться при дальнейшем уменьшении размера зерна, и этот эффект называется обратной зависимостью Холла-Петча (часто наблюдается в металлах с размером кристаллитов в несколько единиц нанометров).

1.4.3 Упрочнение по Оровану

Механизм Орована заключается в прямом взаимодействии наночастиц с дислокациями. Керамические частицы захватывают пересекающиеся дислокации и способствуют изгибанию дислокаций вокруг частиц (петли Орована) под действием внешней нагрузки (рис. 5) [56].

Эффект Орована можно оценить с помощью следующего выражения:

$$\Delta\sigma_{OR} = \frac{0.13bG}{d_p \left(\sqrt[3]{\frac{1}{2}v_p} - 1 \right)} \ln \left(\frac{d_p}{2b} \right) \quad (5)$$

где b - вектор Бюргера, а G - матричный модуль сдвига.

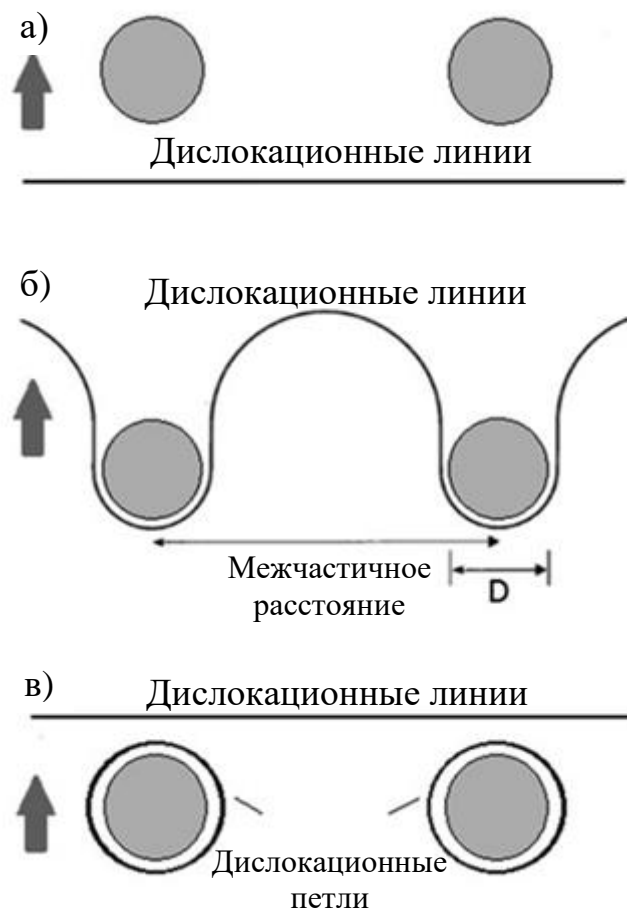


Рисунок 5 – Схема механизма упрочнения по Оровану [56]

Упрочнение по Оровану больше относится к КМ с размером частиц менее 100 нм [58–60, 73, 74]. Это связано с тем, что частицы большего размера приводят к большому

расстоянию между частицами при той же объемной доле частиц и имеют тенденцию к сегрегации на ГЗ. В этих условиях вклад механизма изгиба Орована становится незначительным.

1.5 Упрочняющие добавки: описание и свойства

1.5.1 Карбид кремния

Карбид кремния (SiC) характеризуется высокой твердостью, достигающей 9-10 единиц по шкале Мооса, что соответствует примерно 25 ГПа при вдавливании. Однако, помимо своих хороших механических свойств, этот материал обладает также отличной электрической и теплопроводностью. Карбид кремния находит применение в качестве основы для изготовления шлифовальных, режущих и абразивных материалов. Кроме того, значительные объемы этого вещества используются в производстве огнеупорных материалов.

Керамика на основе карбида кремния также широко применяется в специализированных областях, таких как аэрокосмическая и автомобильная промышленность, ядерная энергетика и электроника. Особенно стоит отметить его роль в качестве тонкопленочного полупроводника. Важным направлением использования передовой керамики SiC является создание керамической брони, которая предъявляет самые высокие требования к качеству SiC. Кроме того, SiC широко применяется в разработке композиционных материалов в качестве добавки, способствующей их упрочнению и улучшению характеристик.

Было показано, что композиты на основе алюминиевой матрицы, дисперсно упрочненных SiC, обладают сочетанием низкой плотности, повышенной удельной прочности, высокой твердости и улучшенной износ- и коррозионной стойкостью [75,76]. Благодаря такому привлекательному сочетанию свойств, композиты Al/SiC используются в автомобильной промышленности в качестве поршней, блоков двигателя, радиаторов, тормозных дисков и цилиндров, а также в качестве подложек для мощной электроники [75-77]. Механические свойства композитов Al/SiC зависят от метода их изготовления и содержания, размера и распределения керамических включений. Известно, что быстрое деформационное размягчение при повышенных температурах препятствует широкому применению композиционных материалов на основе Al.

Композиты Al/SiC в основном производятся методами литья и классической порошковой металлургии. Основной проблемой метода литья является плохая

смачиваемость упрочняющей фазы SiC расплавом Al [78]. Кроме того, химическая реакция, происходящая на границе, раздела Al/SiC во время длительного гомогенизирующего перемешивания расплава при высокой температуре, приводит к образованию хрупкой вторичной фазы Al₄C₃, ухудшающей механические свойства материала [79,80]. Реакция образования Al₄C₃ может быть выражена следующим образом:



В таблице 1 приведены сравнение предела прочности при растяжении (σ_p) и сжатии ($\sigma_{сж}$) композитов на основе Al с упрочняющими добавками SiC, изготовленных различными методами.

Таблица 1 – Механические свойства композитов Al/SiC, изготовленных различными методами

Состав	Метод получения	σ_p при T=25 °C, МПа	σ_p при T=300-500 °C, МПа	Твердость, HV	$\sigma_{сж}$ при T=25 °C, МПа	Ссылки.
Al-15об.%SiC _{np}	Накопительное склеивание рулонов	603	-	216	-	[81]
Al-10об.%SiC _{np}	ВЭШР + гор. экструзия	405	-	150 (HV ₂₀)	-	[82]
Al-10об.%SiC _{np}	ВШ+спекание	395	-	-	-	[83]
Al-25%SiC _{nw}	Литье + инфильтрация	382	-	-	-	[84]
Al-5об.%SiC _{mp}	Накопительное склеивание рулонов	288	-	77	-	[85]
Al-14%SiC _{np}	ВШ+прессование	286	-	140	-	[86]
Al-4%SiC _{np}	Накопительное склеивание рулонов	279	-	175	-	[87]
Al-1вес.%SiC _{np}	Крио-прокатка	269	-	-	-	[88]
Al-55вес.%SiC _{np}	ВШ+литье	245	-	-	-	[89]
Al-4%SiC _{mp}	Прокатка	233	-	-	-	[90]
Al-30%SiC _{mp}	ВШ+спекание	221	-	79 (HV _{0.2})	-	[91]
Al-5вес.%SiC _{mp}	ВШ+гор. экструзия	217	-	65	-	[92]
Al-8об.%SiC _{mp}	Литье с безвихревым перемешиванием	216	-	78 BHN	-	[93]
Al-1.5об.%SiC _{np}	Микроволновое спекание + гор. Экструзия	178	-	-	392	[94]
Al-18Si-1вес.%SiC _{mp}	Литье	170	-	63 HB	-	[95]

Al-9об.%SiC _{np}	ВЭШР+литье	170	-	43 НВ	-	[96]
Al-1вес.%SiC _{np}	Литье с перемешиванием	165	-	-	-	[97]
Al-2об.% Al ₂ O ₃ - 6об.% SiC _{np}	Смешивание + экструзия	138	-	68	-	[98]
Al-6об.%SiC _{np}	ВЭШР+гор. прессование и ковка	138	-	68	-	[99]
Al-20%SiC _{mp}	ВШ+ИПС	-	-	-	490	[100]
Al-2вес.%SiC _{np}	ВЭШР+ индукционное термическое спекание	-	-	115	530	[101]
Al-10об.%SiC _{mp}	ВШ+ ИПС	-	-	36 ВНН	394	[102]
Al6061-10%SiC	Экструзия		229 (350 °C)			[103]

Наибольшее значение предела прочности при растяжении ~603 МПа было зарегистрировано для композита Al с добавлением 15 об.% наночастиц SiC, полученного путем накопительного склеивание рулонов [104]. Композит на основе Al с 10 объемными процентами наночастиц SiC, изготовленный методом ВЭШР с горячим экструзией, также показал достаточно высокую прочность на разрыв [105]. Следует отметить, что имеющиеся в литературе данные о механических свойствах композитов Al/SiC при повышенных температурах довольно мало [106].

1.5.2 Оксинитрид кремния

Оксинитрид кремния – это материал, состоящий из кремния, азота и кислорода, образующий структуру, которая может иметь свойства как металла, так и полупроводника. Оксинитрид кремния обычно обозначается формулой SiN_xO_y, где x и y представляют собой переменные значения, указывающие на изменчивость состава. Материал может иметь различные соотношения азота и кислорода, что влияет на его физические и электрические свойства. Оксинитрид кремния обладает рядом уникальных характеристик, которые делают его привлекательным в различных областях. Например, материал обладает высокой термической стабильностью, химической инертностью и механической прочностью, что делает его применимым в качестве защитного покрытия для электронных устройств и полупроводников. Кроме того, оксинитрид кремния может обладать полупроводниковыми свойствами в зависимости от его состава. Это позволяет использовать его в электронике для создания транзисторов, диодов и других устройств. Также он может применяться в солнечных батареях, поскольку SiN_xO_y обладает способностью поглощать свет и преобразовывать его в электрическую энергию. Оксинитрид кремния также находит

применение в области оптики. Благодаря своим оптическим свойствам он может использоваться для создания оптических волокон, линз и других устройств, использующих свет [107].

Оксинитрид кремния может быть получен различными методами, включая химическое осаждение из паровой фазы, плавление кремния в присутствии азота. Каждый из этих методов позволяет получить оксинитрид кремния с различными свойствами. Оксинитрид кремния может находиться в различных структурных формах, включая аморфную и кристаллическую. Он обладает высокой температурной стабильностью и может выдерживать экстремальные условия, такие как высокие температуры и химически агрессивные среды. Это делает его перспективным материалом для использования в высокотемпературных приложениях. Оксинитрид кремния имеет широкий спектр применений. Он используется в электронике для создания высокотемпературных полупроводниковых устройств и компонентов, а также может применяться в качестве покрытия для защиты поверхностей от коррозии и оксидации [107].

Оксинитрид кремния является реакционной керамикой по отношению к алюминию. Реакции Al с SiN_xO_y могут привести к образованию оксидов, силикатов или карбидов алюминия, в зависимости от метода производства. В литературе известно, что одним из недостатков инертных керамических частиц является их низкая прочность сцепления с матрицей. Прочность границы раздела металл/керамика может быть значительно увеличена за счет химического взаимодействия между этими фазами в процессе изготовления композита. Образование новых керамических фаз может сопровождаться растворением одного или нескольких керамических компонентов в металлической матрице. Это приводит либо к образованию стабильного твердого раствора на основе металла, либо к выпадению наноразмерных включений при охлаждении. Образование дополнительных керамических фаз in-situ путем химической реакции с металлической матрицей приводит к высокой адгезионной прочности границ раздела металл/керамика, что обеспечивает повышенную механическую прочность. Типичным примером является реакционное взаимодействие добавки гексагонального нитрида бора (h-BN) с Al, что приводит к образованию включений AlN и AlB_2 с прочными границами раздела металл/керамика [108]. В результате прочность на разрыв композита Al-BN при 500 °C значительно увеличилась с 33 (чистый Al) до 170 МПа [109]. Помимо h-BN, в качестве реакционных добавок к Al изучались многие другие керамические материалы, например, SiC [110], TiC [111], Si_3N_4 [112], SiO_2 [113] и SiN_xO_y [114]. При взаимодействии этих фаз с металлом могут образовываться новые керамические включения, такие как Al_4C_3 , AlN и Al_2O_3 с высокой твердостью и прочностью при повышенных температурах [115,116]. Недостатком добавления TiC и SiC к Al является

возможность образования хрупких включений Al_4C_3 , которые чувствительны к влаге и ухудшают механические свойства композита [117]. Оксид, нитрид и оксинитрид кремния представляют особый интерес, поскольку эти фазы могут взаимодействовать с Al с образованием жаропрочных наночастиц AlN и Al_2O_3 , а также двухфазных смесей $Si + Al$.

1.5.3 Оксид алюминия

Оксид алюминия – это химическое соединение алюминия и кислорода с химической формулой Al_2O_3 . В природе оксид алюминия встречается как глинозем. Он также называться алоксидом, алокситом или алундом в зависимости от конкретных форм или применений [118]. В кристаллической полиморфной фазе α - Al_2O_3 в виде минерального корунда образует драгоценные камни рубин и сапфир. Al_2O_3 , имеет важное значение для получения металлического алюминия. Оксид алюминия применяется в качестве абразивного материала благодаря высокой твердости, и в качестве огнеупорного материала из-за высокой температуры плавления [119].

Al_2O_3 является электрическим изолятором, но имеет относительно высокую теплопроводность ($30 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$) для керамического материала [120]. Оксид алюминия нерастворим в воде. Корунд или оксид α -алюминия является наиболее распространенной кристаллической формой оксида алюминия, высокая твердость делает его пригодным для использования в качестве абразива и в качестве компонента в режущих инструментах [119].

Оксид алюминия отвечает за устойчивость металлического алюминия к атмосферным воздействиям. Металлический алюминий очень активно реагирует с кислородом воздуха, и на поверхности алюминия образуется тонкий пассивирующий слой оксида алюминия (толщиной 4-16 нм) [120]. Этот слой защищает металл от дальнейшего окисления. Толщина и свойства оксидного слоя могут быть улучшены с помощью процесса, называемого анодированием. Оксид алюминия, образующийся при анодировании, обычно является аморфным, но процессы окисления с помощью разряда, такие как плазменное электролитическое окисление, приводят к значительной доле кристаллического оксида алюминия в покрытии, повышая его твердость.

1.6 Технология высокоэнергетического шарового размола

Высокоэнергетический шаровой размол — это метод обработки порошков, позволяющий получать однородные материалы из смешанных порошковых смесей элементов. Оборудование состоит из мельницы и стаканов, заполненных порошками и

размольными шарами, которые могут вращаться с планетарным движением на очень высокой скорости. ВЭШР может приводить к образованию наноструктурированных частиц путем структурного распада изначально крупнозернистых структур под действием сильной пластической деформации. Минимальный размер зерна в несколько десятков нанометров может быть легко получен в частицах порошка, измельченных в ВШЭР [121].

Во время высокоэнергетического измельчения частицы порошка многократно подвергаются истиранию, холодной сварке, разрушению и повторной сварке. Сила удара пластически деформирует частицы порошка, зажатые внутри двух сталкивающихся шаров, что приводит к их упрочнению и разрушению. В результате холодной сварки может происходить увеличение размера частиц. В дальнейшем частицы упрочняются, и может произойти их усталостное разрушение. На этой стадии тенденция к разрушению преобладает над холодной сваркой. После измельчения в течение определенного времени устанавливается равновесие между скоростями сварки и разрушения. Более мелкие частицы способны выдерживать деформацию без разрушения и свариваются в более крупные кластеры, при этом общая тенденция приводит как очень мелкие, так и очень крупные частицы к промежуточному размеру. В процессе измельчения частицы порошка подвергаются сильной деформации [122, 123]. Это подтверждается большим количеством кристаллических дефектов, таких как дислокации, вакансии, дефекты упаковки и границы зерен. Наличие этих дефектов также увеличивает диффузию растворенных элементов в частицах. Более того, повышение температуры во время измельчения, которое можно контролировать параметрами измельчения, еще больше способствует процессам диффузии и, следовательно, эффективному легированию между составляющими элементами [124]. Можно проводить механический размол в трех различных комбинациях материалов:

- Пластично-пластичная система. Условием, позволяющим проводить размол, является разрушение и холодная сварка смеси для образования кристаллических дефектов, таких как дислокации, вакансии, дефекты упаковки и границы зерен. Это приводит к усилению диффузии растворенных элементов в матрицу и уменьшению диффузионных расстояний. Таким образом, система «пластичный-пластичный материал» является наиболее простой комбинацией, достигаемой механическим легированием, поскольку холодная сварка невозможна, если частицы слишком хрупкие [121, 123, 125].

- Пластично-хрупкая система. Керамические и интерметаллические частицы, как правило, хрупкие. Разрушение на более мелкие фрагменты происходит на ранних стадиях размола [121, 126, 127], как показано на рис. 6б. Раздробленные хрупкие частицы, как правило, обволакиваются пластичными частицами и задерживаются на межслойных границах раздела, как показано на рис. 7а. Дальнейшее измельчение приводит к

образованию извилистых и рафинированных пластичных частиц (рис. 7, б и в). Расстояние между пластинками уменьшается, и хрупкие частицы диспергируются более однородно. В зависимости от растворимости системы в твердом состоянии, может происходить сплавление между пластичной и хрупкой фазами.

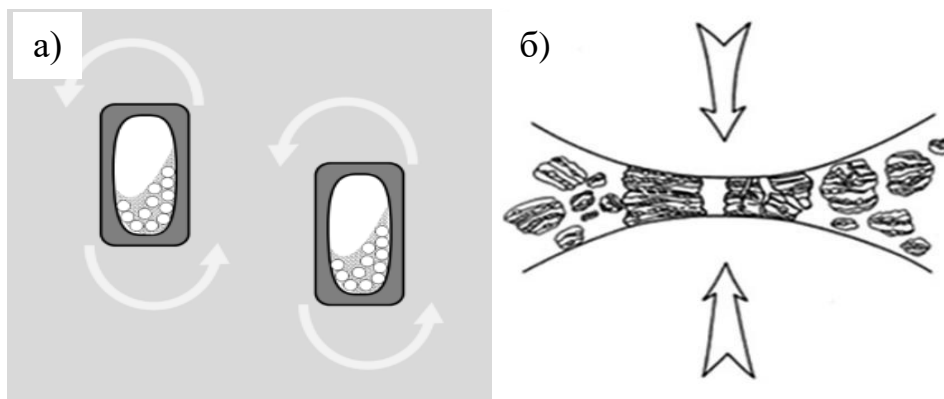


Рисунок 6 – Схема вращения размольных стаканов высокоэнергетической шаровой мельницы.

- Хрупко-хрупкие системы. При ВЭШР хрупко-хрупких порошковых смесей легирование происходит с меньшей вероятностью из-за отсутствия сварки. Напротив, ВЭШР оказывает сильное влияние на размер частиц порошка из-за выраженного эффекта фрагментации [121].

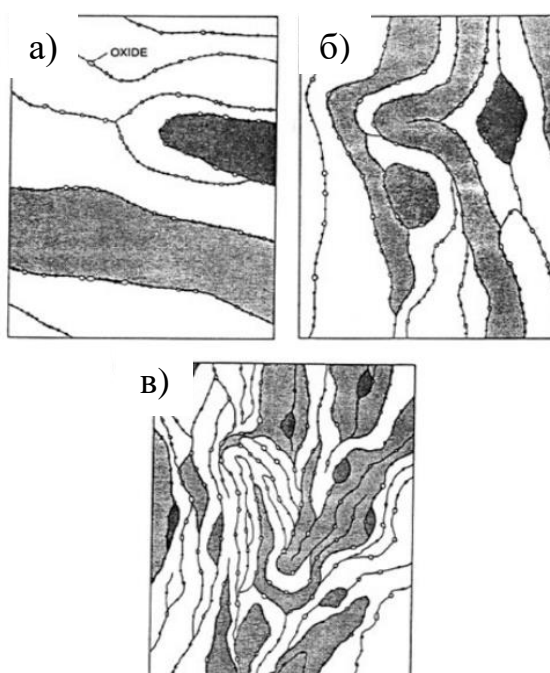


Рисунок 7 – Структурная эволюция пластично-хрупкой системы в процессе размола для оксидных дисперсионно-упрочняющих сплавов

1.7 Технология микроволновой плазменной обработка

В последние десятилетия микроволновая плазменная обработка (МПО) порошков привлекает все большее внимание в области материаловедения и нанотехнологий. Этот метод обработки позволяет получать порошки с высокой степенью чистоты, уникальными свойствами и контролируруемыми структурными параметрами. Одной из ключевых особенностей обработки является использование плазмы в качестве активной среды для химических реакций. Плазма представляет собой ионизированное газовое состояние, обладающее высокой энергией и температурой. В процессе МПО реагенты подвергаются высокочастотному электрическому разряду, что приводит к ионизации и активации частиц, их реакции и образованию новых соединений [128]. Процесс МПО можно разделить на три основных этапа:

- 1) Генерация газа. Тип используемого газа зависит от желаемого результата обработки. Обычно в качестве плазмообразующего газа используются такие газы, как H_2 , O_2 , N_2 , Ar , и NH_3 . Например, кислород часто используется для улучшения смачиваемости материала, а азот - для повышения коррозионной стойкости материала.
- 2) Генерация плазмы. Микроволновое излучение используется для ионизации газа, создавая плазму. Плазма – это высокореактивное состояние материи, содержащее множество заряженных частиц, таких как электроны, ионы и радикалы. Эти частицы могут взаимодействовать с поверхностью материала, вызывая химические изменения, которые могут изменить свойства поверхности материала.
- 3) Обработка материала. Продолжительность и интенсивность обработки в плазме зависит от желаемого результата. Например, короткая обработка плазмой может быть использована для улучшения смачиваемости материала, а более длительная - для повышения коррозионной стойкости материала.

Одним из важных преимуществ плазмохимического синтеза порошков является возможность получения наноструктурированных материалов. Плазменная среда обеспечивает высокую температуру, скорость охлаждения и контролируемую концентрацию реактивных частиц, что способствует формированию порошков с нанометровыми размерами и уникальными структурными свойствами. Такие наноструктуры порошков могут обладать улучшенными механическими, электрическими, оптическими и каталитическими свойствами по сравнению с традиционными порошками [129].

Применение МПО порошков охватывает широкий спектр областей. Например, в катализе, плазма может использоваться для синтеза катализаторов с высокой активностью и стабильностью. В области электроники и оптики, МПО позволяет получать наночастицы и наноструктуры с определенными оптическими свойствами, которые могут быть применены в солнечных батареях, светодиодах и других устройствах. В области медицины МПО порошков может использоваться для создания лекарственных препаратов с контролируемым размером и свойствами частиц, что позволяет достичь более эффективной доставки лекарственных веществ в организм. Кроме того, этот метод находит применение в области функциональных покрытий и материалов. С помощью этого метода получают порошки с определенными химическими составами и структурой, что обеспечивает улучшенные свойства поверхности, адгезию и защиту от коррозии. Такие покрытия находят применение в авиационной, автомобильной и энергетической промышленности [130].

1.8 Технология искрового плазменного спекания

Спекание – это процесс обжига и консолидации порошков при температуре ниже температуры их плавления, при котором диффузионный перенос массы приводит к сцеплению между частицами и образованию плотного материала. Объемные образцы могут быть получены путем спекания с использованием различных порошковых материалов. В целом, спекание может быть выполнено с использованием различных методов, таких как обычное спекание, микроволновое спекание, горячее прессование (ГП), горячее изостатическое прессование (ГИП) и искровое плазменное спекание (ИПС). ИПС – это технология консолидации порошка, которая обеспечивает значительные преимущества при обработке высокотемпературных материалов с плохой деформируемостью в конфигурации, которые ранее были недостижимы. Метод известен как низковольтная, постоянная, импульсная токовая техника, активируемая давлением. ИПС применяется для получения объемных образцов из широкого спектра порошков (чистых металлов, сплавов, керамики и так далее). Во время спекания внешнее давление и электрическое поле прикладываются одновременно для повышения плотности порошковых компактов. Стоит отметить, что ИПС похожа на ГП, но главное отличие заключается в процессе, которая производит тепло и передает его спекаемому материалу. В отличие от ГП, где используется внешний источник нагрева, в ИПС импульсный постоянный ток пропускается через проводящую матрицу и образец. Таким образом, импульсный постоянный ток создает электрическое поле во время процесса спекания. Таким образом, порошки нагреваются как снаружи, так и изнутри [131].

В ИПС, поскольку не допускается огрубление и рост зерен, высокая относительная плотность достигается за очень короткое время, и наноразмерные порошки могут быть спечены без значительного роста зерен, что невозможно в обычном процессе спекания. Для физического моделирования процесса ИПС было предложено несколько теорий; среди них наиболее популярна теория микроискр/плазмы. Согласно этой теории, когда искровой разряд возникает в зазоре между частицами материала, в результате искры возникает локальное высокотемпературное состояние. Таким образом, в процессе ИПС происходит испарение и расплавление поверхности частиц порошка; вокруг области контакта между частицами постепенно образуются суженные формы или «горлышки». Во время спекания происходит пластическая деформация, в результате чего образуется спеченный компакт с плотностью более 99%. Поскольку только поверхностная температура частиц быстро повышается за счет самонагрева, рост частиц исходных порошковых материалов контролируется [132].

На рисунке 8 показано сравнение между ИПС и обычными методами спекания. ГП и ИПС имеют некоторые сходства, т.е. загрузка порошковой смеси в матрицу, приложение внешнего давления и удержание ее в процессе спекания. Однако существует значительное различие в природе и способе выделения тепла в обоих методах.

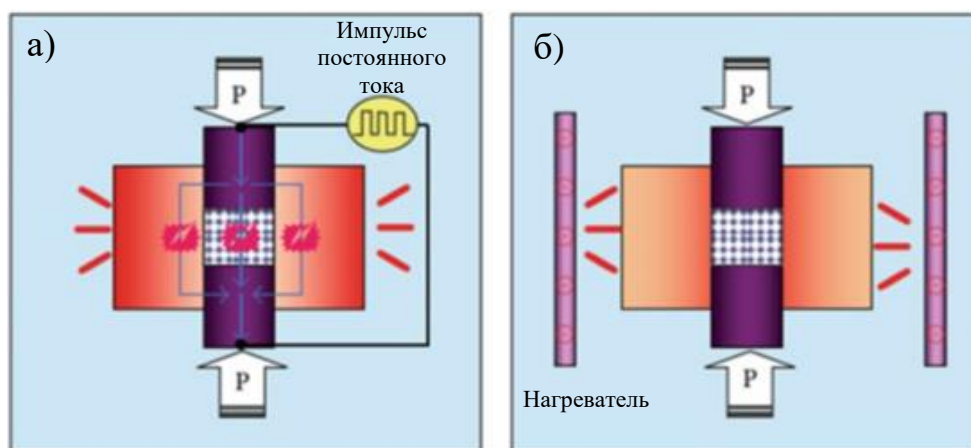


Рисунок 8 – Сравнение между ИПС (а) и обычным спеканием (б)

В ИПС, в отличие от ГП, где используется внешний источник нагрева, импульсный постоянный ток пропускается через графитовую матрицу и, в соответствующих случаях, также через образец. Таким образом, в ИПС образец нагревается как снаружи, так и изнутри. Важно отметить, что температура спекания может быть на несколько сотен градусов ниже, чем та, которая обычно используется в обычном процессе спекания, таком

как ГП. В целом, искровое плазменное спекание осуществляется в четыре основных этапа, как показано на рис. 9 [132, 133].

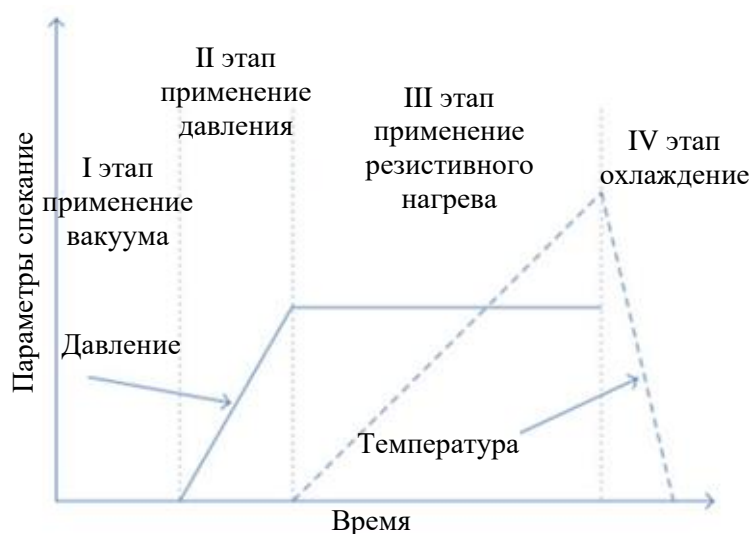


Рисунок 9 – Этапы ИПС

Удаление газов и создание вакуума – это первая стадия. На втором этапе создается давление, затем следует резистивный нагрев на третьем этапе и, наконец, охлаждение на четвертом этапе. ИПС – это метод спекания под давлением, основанный на электрическом разряде импульсного постоянного тока между пространством частиц порошка и генерации искры. Распространение импульсного тока происходит по поверхности частиц, как показано на рис. 10 [133].

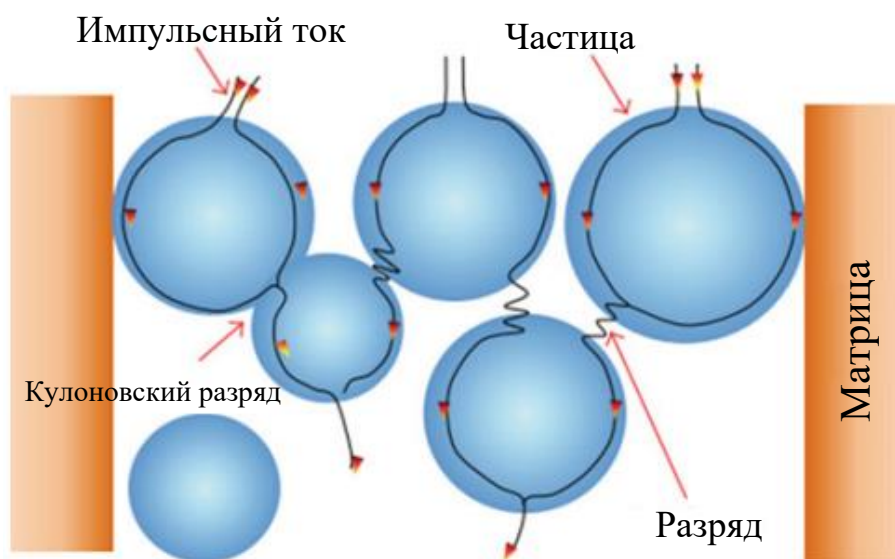


Рисунок 10 – Импульсный ток, проходящий через частицы порошка

1.9 Выводы по главе

В литературном обзоре проведен анализ научно-технической литературы, посвященной механическим свойствам композитов на основе Al и сплавов Al, полученных различными методами порошковой металлургии. Также показано, что использование керамических наночастиц SiC, SiN_xO_y и Al₂O₃ в качестве упрочняющих добавок приводит к высоким механическим свойствам композита. Также при использовании комбинации ВЭШР, микроволновой плазменной обработки и искрового плазменного спекания возможно изготовление металломатричных композитов с высокими механическими свойствами. Это достигается за счет улучшения контакта между частицами и образования вторичных фаз в результате взаимодействия алюминия с первичными керамическими фазами.

ГЛАВА 2. Исходные материалы, оборудование и методы исследований

2.1 Исходные материалы

В данной работе в качестве металлической матрицы использовался сферический субмикронный порошок алюминия (Al) (RSS-NANO, Россия) с чистотой 99,5% со средним диаметром частиц 60-280 нм (местами встречаются микронные частицы). В качестве дисперсно-упрочняющих частиц использовались SiC, SiN_xO_y и Al₂O₃ производства «Плазмотерм», Россия. Основные характеристики (таблица 2) и РЭМ изображения (рис. 11) исходных материалов приведены ниже.

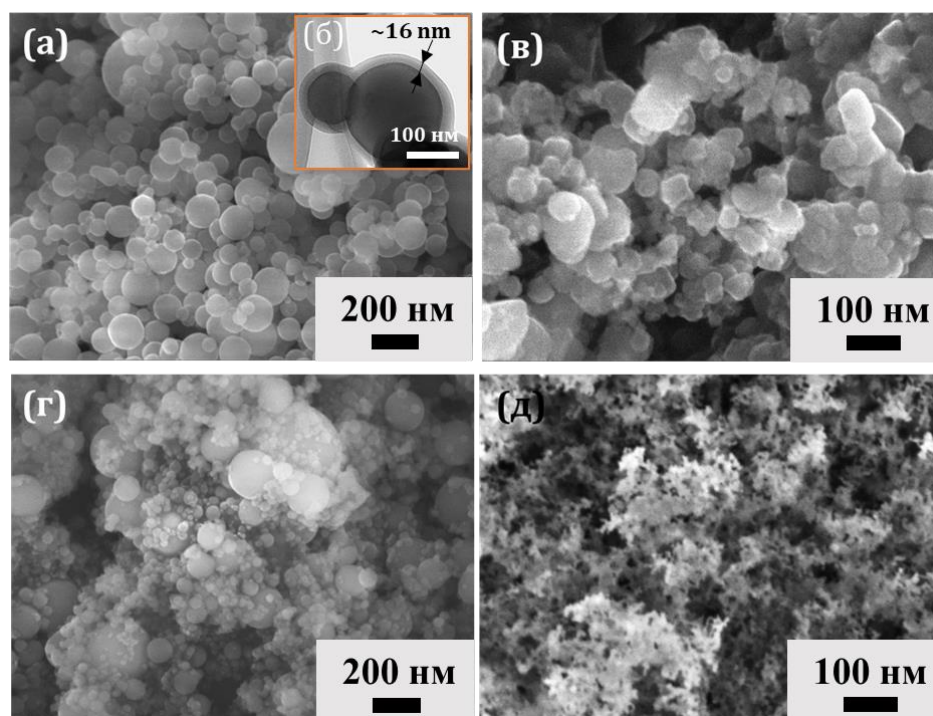


Рисунок 11 – РЭМ-изображения исходных порошков: а) субмикронный Al; б) оксидный слой на поверхности частиц Al; в) нано-SiC; г) нано-Al₂O₃; д) аморфный-SiN_xO_y.

Таблица 2 – Характеристика исходных материалов

Наз.	Средний размер частиц (d)	Чистота	Форма	Производитель
Al	60 - 280 нм	99,84 вес.%	сферическая	«RSS nano», Россия
SiC	35 - 60 нм	97,5 вес.%	шаровидный	«Плазмотерм», Россия
SiN _x O _y	20 - 30 нм	99 вес.%	нанолистоподобные	
Al ₂ O ₃	60 - 280 нм	99,5 вес.%	сферическая	

2.2 Приготовления смесей порошков методом ВШЭР

Для каждой системы были приготовлены различные порошковые смеси (таблица 3). Смесы были гомогенизированы в ВЭШР с использованием шаровой мельницы E_{\max} (Retsch, Германия) (рис. 12а). Соотношение массы порошка и шаров для каждой системы составляло 1:10. Стакан мельницы (рис. 12б) была заполнена высокочистым Ag для предотвращения окисления Al во время измельчения. Скорость вращения ступенчато увеличивалась до 800 об/мин, после чего измельчение проводилось в зависимости от типа систем в течение от 20 до 120 мин. Для предотвращения дальнейшего окисления, стаканы открывали в камере, заполненной аргоном, и выдерживали порошковую смесь в течение 1 часа. Основные технические характеристики шаровой мельницы приведены на таблице 3.

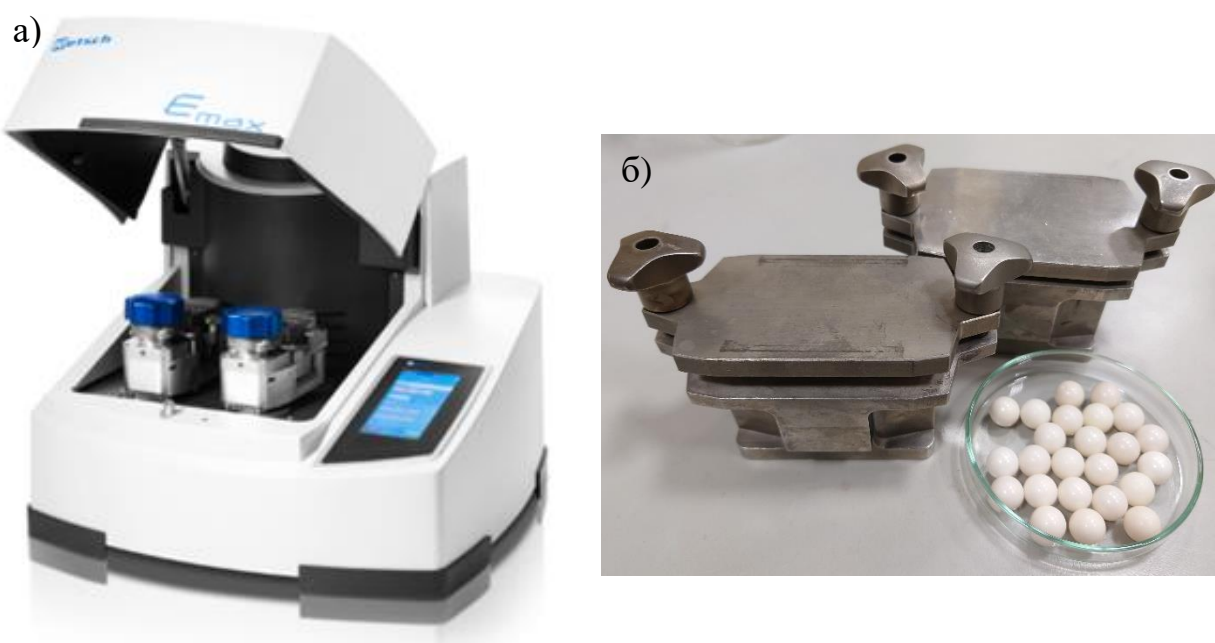


Рисунок 12 –Общий вид мельницы E_{\max} (а) и размольные стаканы и шары (б)

Таблица 3 – Технические характеристики высокоэнергетической шаровой мельницы

Скорость при 50 Гц	300-2000 об/мин
Размер помольной банки	50 мл
Привод	3-фазный асинхронный двигатель с частотным преобразователем
Мощность привода	2,6 кВт
Потребляемая мощность	3,1 кВт
Масса нетто	120 кг
Охлаждение	Регулируемое встроенное водяное охлаждение
Габаритные размеры	525(Ш)×625(Д)×645(В), мм

Таблица 4 – Параметры ВЭШР

Система	Содержание добавок вес. %	Шары	Соотношение шара и порошка	Атмосфера	Время размола	Скорость, об/мин.
Al-SiC	0, 5, 10, 30	ZrO ₂ , 10 мм	10 : 1	Ar	20	800
Al-SiN _x O _y	0, 1, 2, 3, 4, 5, 10				20	
Al-Al ₂ O ₃	0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20				120	

2.3 Плазмохимический синтез смесей порошков

Была сконструирована и собрана установка для плазмохимического синтеза смесей порошков. Установка для получения гетерогенных наночастиц Al/керамика состоит из реактора, внутри которого находится центральная алундовая трубка. Нижний конец алундовой трубки находится на расстоянии 4 – 5 см от верхнего края сверхвысокочастотного (СВЧ) – волновода, а верхний конец через вакуумное уплотнение соединен с дозатором порошковой смеси. К центральной трубке через регулятор расхода газов (РРГ1) подводится плазмообразующий газ (аргон). Верхняя часть реактора соединена с устройством подачи смеси нанопорошков и с форсункой, которая, в свою очередь, соединена с регулятором расхода газов (РРГ2), через который в реактор подается защитный газ (аргон). Реактор проходит через волновод СВЧ – генератора перпендикулярно ему. Нижняя часть корпуса реактора соединена с устройством охлаждения, которое последовательно соединено с устройством сбора частиц, которое через шаровой кран соединено с форвакуумным насосом. На рисунке 13 представлена схема и фотография установки для получения гетерогенных частиц Al/керамика.

Составляющие части установки:

- СВЧ генератор: частота излучения 2,45 ГГц, мощность изменяется ступенчато от 1 до 3 кВт;
- устройство подачи порошка, обеспечивающее подачу порошка со скоростью 0,1–1 г/мин;
- регуляторы расхода газов (РРГ-10): с диапазоном регулирования 1–300 мл/мин и 0,1–6 л/мин;
- реактор изготовлен из кварцевой трубы;
- центральная алундовая трубка имеет внутренний диаметр 5 мм;

- поток аргона через центральную трубку регулируется при помощи РРГ1 и определяет скорость движения порошка через горячую зону плазмы и, тем самым, позволяет регулировать время нахождения частиц смеси алюминия и керамики в высокотемпературной зоне;

- форсунка формирует завихряющийся газовый поток внутри реактора для защиты внутренней стенки реактора от взаимодействия с плазмой;

- устройство охлаждения обеспечивает эффективное охлаждение рабочего газа;

- устройство сбора наночастиц обеспечивает улавливание наночастиц с эффективностью не ниже 98%;

- форвакуумный насос.

Прядок работы на плазменной установке:

включают форвакуумный насос и откачивают установку до давления 1×10^{-3} атм.; напускают аргон и повторно откачивают для удаления остаточного кислорода; включают СВЧ – генератор и иницируют аргоновую плазму; используя регулятор расхода газов РРГ2 устанавливают скорость потока аргона через форсунку при постоянно работающем насосе; включают устройство подачи исходной смеси порошков и, используя РРГ1, включают подачу аргона по центральной трубке.

Исходная смесь порошков потоком аргона транспортируется через зону СВЧ – плазмы. После этого образованные гетерогенные частицы выносятся газовым потоком в устройство охлаждения, где они охлаждаются, после чего смесь поступает в устройство для сбора частиц. Температура нагрева исходной смеси порошков определяется мощностью СВЧ – генератора и временем нахождения смеси в плазме. Это время, в свою очередь, определяется скоростью потока аргона по центральной трубке, обеспечивающего транспорт смеси вдоль реактора. Мощность магнетрона была установлена на 2 кВт, а расход аргона контролировался на уровне 700 см³/мин. Давление в реакторе поддерживалось на уровне 25 мбар путем непрерывной откачки. Смеси порошков подавались в плазму со скоростью приблизительно 100 мг/мин. Время пребывания смесей порошков в зоне горячей плазмы (1000-3000 К) оценивалось в диапазоне 30-50 мс.

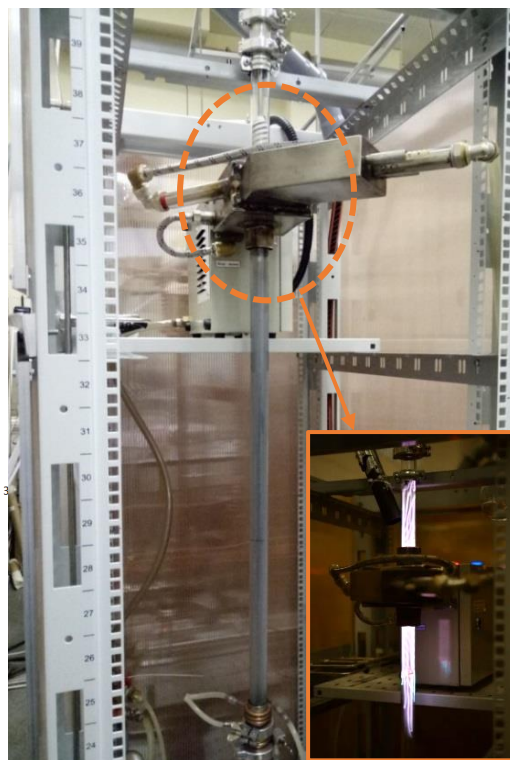
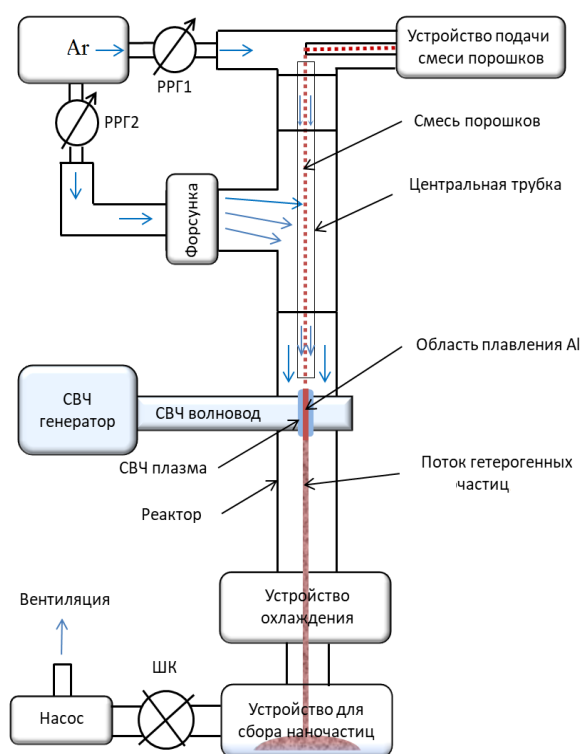


Рисунок 13 – Схема и фотография плазменной установки для получения гетерогенных частиц Al/керамика

2.4 Синтез КМ методом ИПС

Используя установку LABOX 650 (SINTER LAND Inc., Япония) (рис. 14а), порошковые смеси после обработки в ВЭШР и плазме, были консолидированы методом искрового плазменного синтеза (ИПС). При выборе оптимальной температуры синтеза учитывались несколько факторов. Для получения композитных материалов с минимальным уровнем пористости было необходимо приблизить температуру спекания к точке плавления чистого алюминия (660 °С). Измерение температуры проводилось в графитовой матрице (рис. 14б) с использованием термопары. Предполагалось, что внутри реакционной зоны температура может незначительно превышать указанное значение.

Для ИПС использовалась пресс-форма диаметром 34 мм. Нижний пуансон был смещен на 2-3 мм ниже середины пресс-формы, затем на него была уложена нижняя прокладка из графитовой бумаги толщиной 0,1-0,2 мм. Далее было засыпано 12 г материала, полученного после плазмохимической обработки; уложена верхняя прокладка из графитовой бумаги и вставлен верхний пуансон. Пресс-форма помещается в установку ИПС, и к пуансонам прикладывается начальное давление прессования 1,6 МПа; затем камера откачивается до остаточного давления не более 1 мбар. Через плунжеры к пуансонам пресс-формы подается электрическое напряжение для начала нагрева; нагрев

проводят ступенчатый: первая ступень - нагрев до температуры 120 °С в течение 1 минуты, выдержка при этой температуре в течение 3 минут для удаления влаги из смеси; вторая ступень - нагрев до температуры 380 °С в течение 5 минут с выдержкой в течение 5 минут при этой температуре для удаления летучих примесей в смеси. После этого усилие прессования повышается до 38 МПа, и пресс-форма нагревается до 630 °С (Al-Al₂O₃), 635 °С (Al-SiC) и 640 °С (Al-SiN_xO_y); эти значения температуры и давления выдерживаются в течение 10 минут. После этого электрическое напряжение на плунжерах отключается, и пресс-форма остывает до комнатной температуры естественным образом при поддержании давления прессования. После достижения комнатной температуры давление на пуансоны снижается до нуля, пресс-форма извлекается и образец выпрессовывается из пресс-формы. Полученные КМ представляли собой цилиндры диаметром 34 мм и высотой примерно 4 мм.

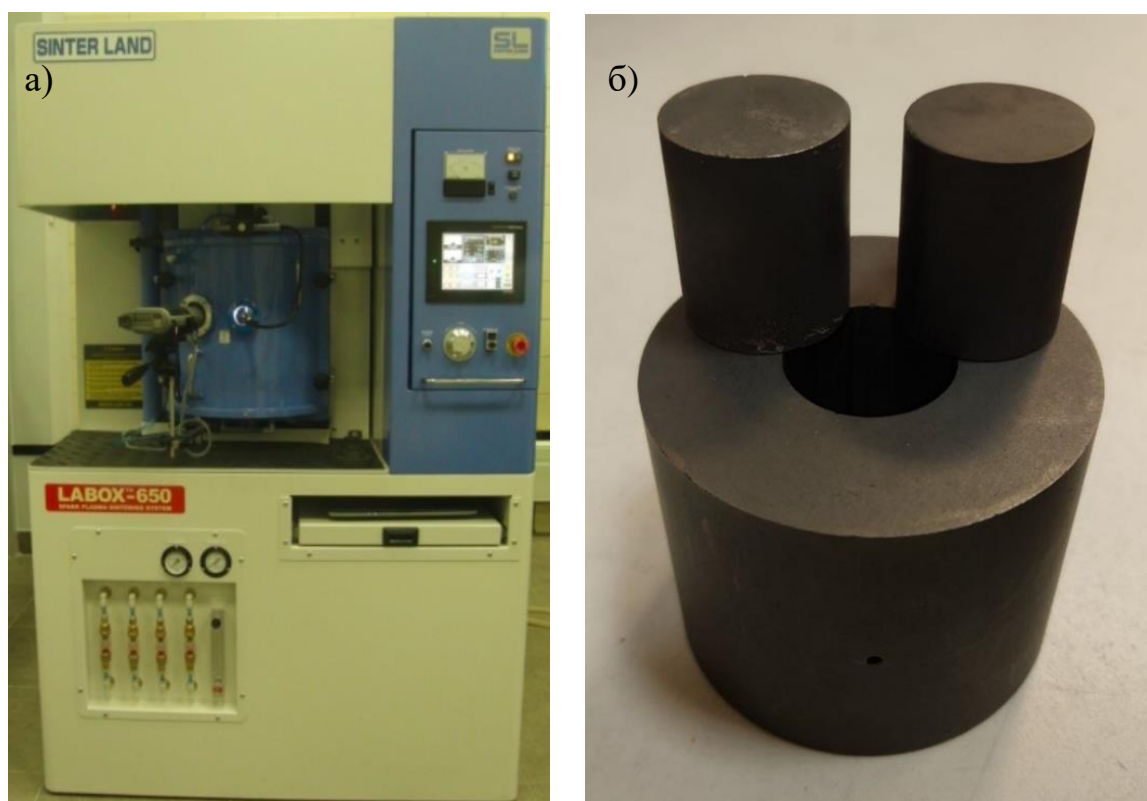


Рисунок 14 – Общий вид установки LABOX 650 (а) и графитовая пресс-форма (б).

Таблица 5 – Параметры ИПС для различных образцов

Система	Температура спекание °С	Время выдержки, мин	Давление, МПа
Al-SiC	640	10	30
Al- SiN _x O _y	635		35
Al- Al ₂ O ₃	630		50

2.5 Механические испытания

2.5.1 Определение микротвердости

Измерения микротвердости по Виккерсу (HV) проводились на КМ с помощью автоматического микротвердомера модели Durascan 70 (Emco-test, Австрия) (рис.15). Протокол испытаний включал приложение постоянной нагрузки в 5Н в течение 15 секунд для создания отпечатка на поверхности материала. С целью обеспечить равномерное пространственное распределение и достоверность статистических результатов, измерения твердости были выполнены в семи случайно выбранных местах на поверхности каждого образца. После проведения вдавливания на каждой выбранной точке были зафиксированы значения микротвердости по Виккерсу, и по результатам измерений было рассчитано среднее значение.

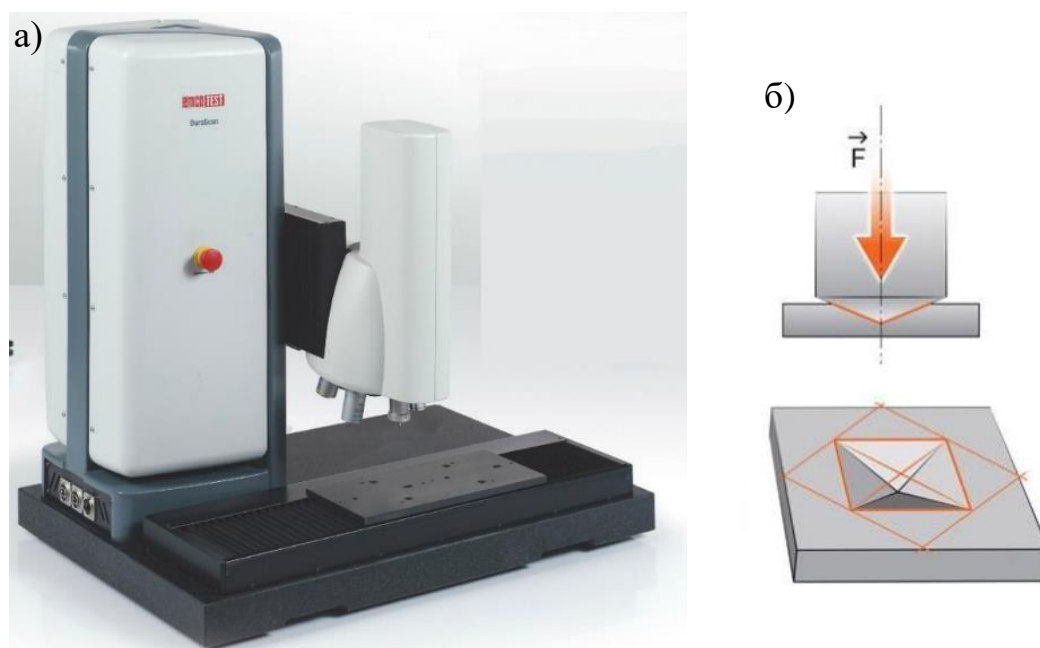


Рисунок 15 – Общий вид микротвердомера Durascan 70 (а) и пример вдавливания при испытании (б)

2.5.2 Испытание на одноосное растяжение и сжатие

Исследование механических свойств образцов на растяжение и сжатие было проведено при комнатной температуре и 300, 500 °С с использованием универсальной испытательной машины AG-X 20 kN (Shimadzu, Япония) (рис. 16а). Образцы для испытаний были подготовлены путем резки с помощью электроэрозионного станка

CHMER GX-320L (CHMER EDM, Китай). Образцы для испытаний на растяжение имели форму гантели длиной 28-32 мм с сужением длиной 5 мм и площадью поперечного сечения $1,5 \times 4 \text{ мм}^2$ (рис. 16б). Для испытаний на сжатие использовались прямоугольные бруски размером $4 \times 4 \times 8 \text{ мм}^3$.

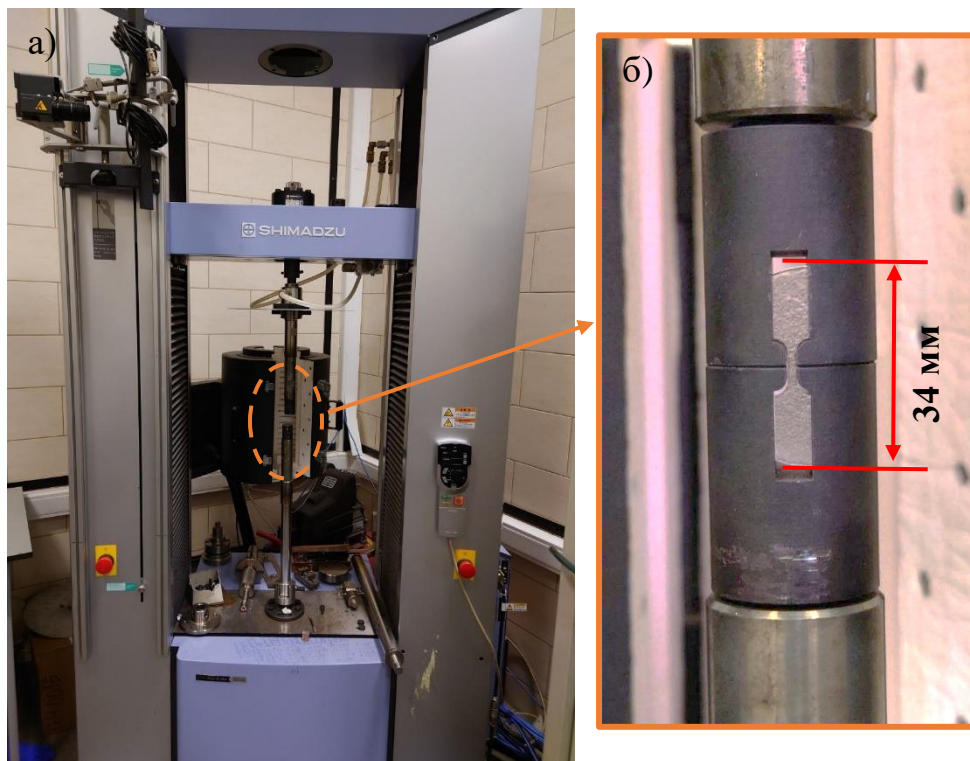


Рисунок 16 – Общий вид универсальной испытательной машины AG-X 20 kN (а) и пример образцов для испытаний (б)

Для обеспечения точности и надежности на каждом образце проводилось не менее четырех измерений. Во время испытаний образцы подвергались контролируемым растягивающим и сжимающим усилиям, а соответствующие механические свойства регистрировались и анализировались с помощью специального программного обеспечения Trapezium X. Скорость деформации при растяжении составляла $0,83 \times 10^{-4} \text{ м/с}$, а скорость деформации при сжатии - $1,16 \times 10^{-5} \text{ м/с}$. Для проведения высокотемпературного испытания образцы помещались в печь испытательной машины с помощью специального держателя. Образец удерживался в нагретой зоне печи в течение двух минут. На протяжении всего испытания температурный профиль зоны нагрева печи и температура образцов контролировались с помощью термопар. Значения деформации рассчитывались с учетом калибровочной жесткости установки, которая определялась с помощью стандартных алюминиевых образцов.

2.6 Приготовление металлографических шлифов

Поверхности образцов для исследования микроструктуры после ИПС шлифовались на шлифовальном станке Tegramin-30 (Struers, Дания). Шлифовальные бумаги с различной зернистостью абразивного материала – 320, 600, 1200 и 2500 – были использованы для поэтапного шлифования образцов. Каждый образец был отшлифован в течение 5 минут на каждой стадии шлифования. Каждая стадия шлифования включала последовательное использование шлифовальной бумаги с более мелкой зернистостью для получения более гладкой поверхности образца. После завершения шлифования с помощью шлифовальной бумаги образцы были промыты и подготовлены для обработки абразивной суспензией. Абразивная суспензия с частицами размером 0,05 мкм была нанесена на поверхности образцов. Образцы были обработаны абразивной суспензией в течение 1 минуты с использованием вращательного движения для дополнительного полирования поверхности.

2.7 Исследование микроструктуры и фазового состава

2.7.1 Оптическая микроскопия

Исследуемые образцы были подготовлены для исследования структуры на оптическом микроскопе BX51 (Olympus, Япония). Поверхности образцов были тщательно очищены от загрязнений и при необходимости отполированы, чтобы получить гладкую поверхность для дальнейшего анализа. Образцы были помещены на микроскопический столик, и на них был нанесен небольшой объем масла с высоким показателем преломления для улучшения контраста. Затем образцы были помещены под объектив микроскопа. Полученные изображения были проанализированы с целью определения размера зерен, текстуры и других структурных особенностей материала. Были измерены размеры зерен с помощью шкалы на окуляре микроскопа или с использованием программного обеспечения для анализа изображений.

2.7.2 Растровая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией

Исследование исходных порошков, смесей порошков после различных этапов обработки, а также микроструктуры поверхностей разрушения после механических испытаний проводились на растровом электронном микроскопе JSM F7600 (JEOL Ltd.,

Япония) (рис. 17). РЭМ обладает высоким разрешением и позволяет получать детализированные изображения поверхности образцов. Микроскоп был оснащен детектором обратно рассеянных электронов, который обеспечивает информацию о топографических особенностях образцов и их поверхностных структурах. Этот микроскоп работал с напряжением, изменяющимся в диапазоне 2-15 кВ, и был оснащен детектором обратно рассеянных электронов. Для проведения анализа химического состава использовалась энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС) с приставкой «X-max 80 mm²» (Oxford Instruments, Англия).

Во время приготовления образцов для РЭМ использовались перчатки, чтобы избежать загрязнения образцов. Порошок для анализа наносится на липкую графитовую скотч – ленту, которая помещается на держатель. Важно, чтобы держатель и образцы не содержали посторонних примесей, чтобы избежать загрязнения камеры микроскопа.



Рисунок 17 – Растровый электронный микроскоп РЭМ – JSM F7600 (Япония)

2.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Метод ПЭМ использовалась для изучения микроструктуры исходных материалов, после ВЭШР и КМ после механических испытаний. ПЭМ позволяет визуализировать отдельные атомы, кристаллические дефекты и интерфейсы внутри материала. Были использованы два микроскопа для ПЭМ: микроскоп Titan Themis3 (FEI), работающий при напряжении 300 КВ, и микроскоп Теснаі TF20 XTwin (FEI). Эти микроскопы обладают

исключительными возможностями визуализации и были необходимы для получения детальных изображений образцов, в том числе изображений высокого разрешения. Для подготовки образцов к ТЭМ-анализу использовался метод фокусированного ионного пучка (FIB). Этот метод, выполняемый с помощью двухлучевой системы Helios (FEI), предполагает использование пучка ионов для селективного удаления материала и создания тонких срезов для ПЭМ-исследования. Метод FIB позволил провести точную подготовку образцов, что обеспечило исследование нужных участков композитных материалов под ПЭМ.

2.7.4 Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА)

Фазовый состав исследуемых образцов определяли на установке ДРОН-3 (Буревестник, Россия) с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$ с никелевым фильтром и длиной волны 1,542 Å и детектора X'Celerator, работающего при 40 кВ и 20 мА. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне от 5° до 120° (2 θ) с шагом около 0,01° и временем сканирования 1 с.

2.7.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Образцы были помещены в вакуумную камеру, специально предназначенную для измерения РФЭС на спектрометре Kratos (Shimadzu, Япония). В ходе измерений образцы были облучены монохроматическим рентгеновским излучением определенной энергии. В результате облучения образцов происходила фотоэмиссия электронов из поверхностного слоя материала. Выбывшие электроны были собраны и регистрировались детектором РФЭС. Полученные спектры РФЭС были анализированы с помощью программного обеспечения CasaXPS. Они были откалиброваны по энергии и корректировались на основе фонового сигнала с учетом и эффекта заряда образца. Энергетические положения пиков и интенсивности спектров были определены для последующего анализа.

ГЛАВА 3. Металломатричный композит Al/SiC

3.1 Формирование композитных частиц Al/SiC в микроволновой Ar плазме

Дифрактограммы исходных порошков Al и SiC показаны на рис. 18а, б. Все основные наблюдаемые пики принадлежат фазам Al (PDF 04-012-7848, ICDD) и гексагональной 6H-SiC (PDF 04-010-5698, ICDD). На рис. 18в, г сравниваются рентгенограммы порошковых смесей Al/SiC с различным количеством SiC (5, 10 и 30 вес. %) после обработки ВЭШР и МПО. Как и ожидалось, интенсивность пиков SiC увеличивается с ростом содержания карбидной фазы. При содержании SiC 30 вес. % замечен слабый пик при $2\theta = 28,85^\circ$. Этот максимум приписывается Si, образуемому в результате реакции восстановления SiO_2 в плазме [110].

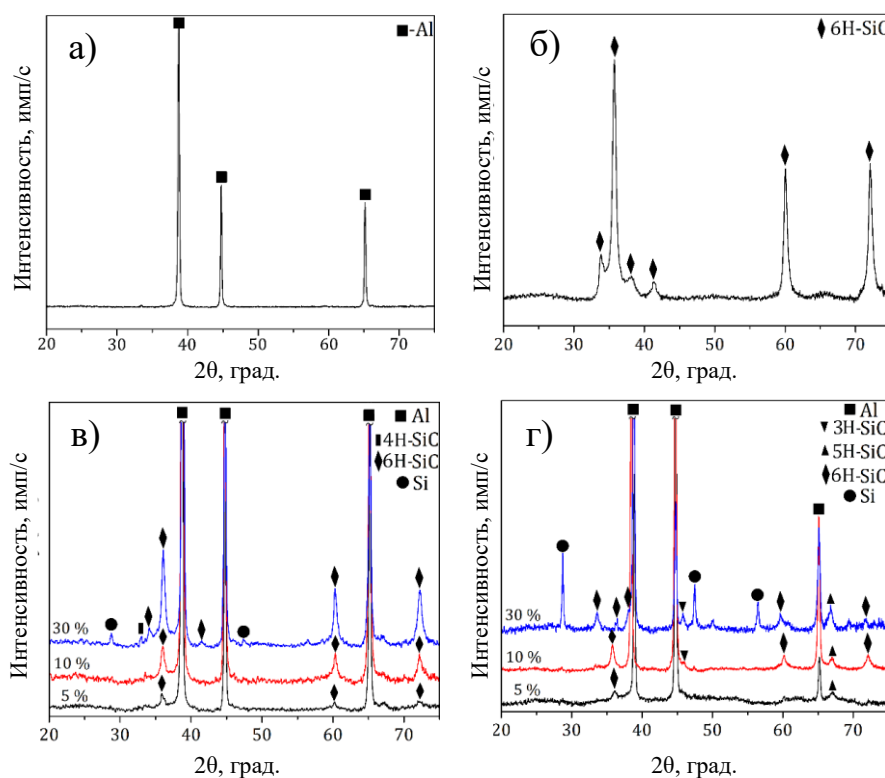


Рисунок 18 – Дифрактограммы исходного Al (а) и SiC (б), композитных порошков Al/SiC с 5, 10 и 30 вес.% SiC после обработки ВЭШР+плазмой и (в), и композитов Al/SiC с 5, 10 и 30 вес.% SiC, полученных методом ИПС с использованием порошков Al/SiC, обработанных плазмой (г).

На рис. 18г представлены дифрактограммы композитов Al/SiC, полученных методом ИПС с использованием порошковых смесей Al-SiC, обработанных ВЭШР и МПО. Al и

гексагональный SiC являются двумя основными фазовыми составляющими. Пик Si становится заметным уже при 10 вес. % SiC, и его интенсивность значительно возрастает при 30 вес. % SiC. Важно отметить, что не наблюдается хрупкая фаза Al_4C_3 , которая может образоваться при взаимодействии расплава Al с фазой SiC [134]. Чтобы избежать образования нежелательных карбидных фаз Al, была выбрана температура спекания около 640 °C, что на 20 °C ниже температуры плавления Al.

Микроструктура порошковых смесей Al-10%SiC после ВЭШР и после последующей обработки плазмой с соответствующими картами ЭДРС показана на рис. 19.

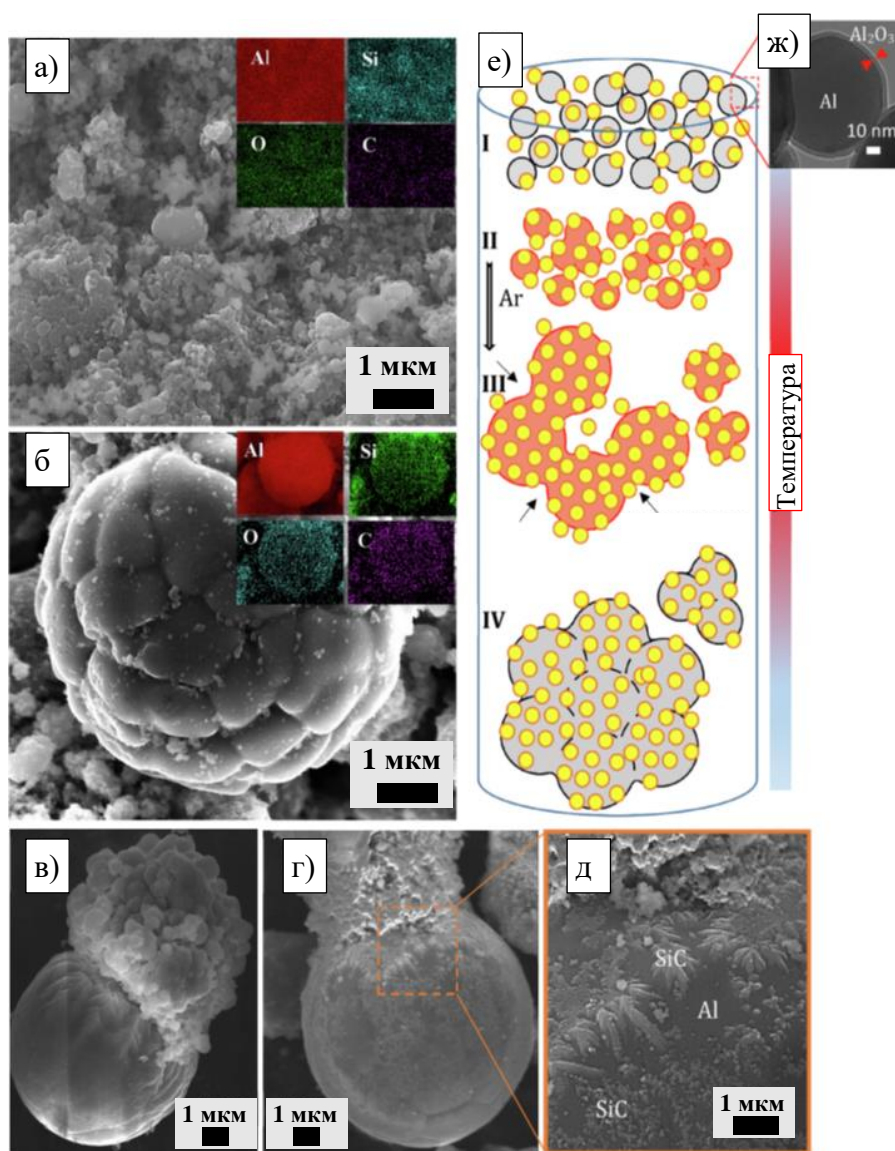


Рисунок 19 – РЭМ-изображения исходного Al (а) и частиц Al-SiC, сформированных в процессе обработки в плазме (б-д). Схема формирования частиц Al-SiC в плазме (е).

Тонкий оксидный слой на поверхности частиц алюминия (ж).

Видно, что микроструктуры значительно отличаются. После ВЭШР средний размер частиц составляет от 150 до 300 нм, однако также видны отдельные агломераты размером до 1 мкм (рис. 19а). Учитывая, что размер исходных частиц Al варьируется от 40 до 200 нм, можно предположить, что некоторые частицы сохранили свой размер, в то время как другие могли агломерировать. Карты элементов ЭДРС показывают, что Al, Si, O и C однородно распределены в порошковой смеси (рис. 19а). После обработки плазмой наблюдаются крупные сферические композитные частицы (рис. 19б). Каждая композитная частица состоит из множества зерен Al покрытых наночастицами SiC. После ВЭШР, Al и SiC равномерно перемешаны и находятся в тесном контакте друг с другом (стадия I на рис. 19е). Порошковая смесь подается в зону высокотемпературной плазмы потоком аргона. Поскольку температура плазмы (~3000 °C) намного выше температуры плавления Al_2O_3 (2044 °C), то оксидный слой на поверхности Al разрушается, и капли расплава захватывают SiC (стадия II). Из-за поверхностного натяжения некоторые капли сливаются, образуя более крупные капли расплава (стадия III), поскольку оксидный слой больше не препятствует их коалесценции, как показано на рис. 19ж (вставка). Затем, попадая в холодную зону, капли Al застывают, образуя композитные частицы Al/SiC (стадия IV). Структурный анализ показал два характерных размера частиц: крупные сферические частицы размером примерно 15-20 мкм (рис. 19в и г) и более мелкие частицы, размер которых варьируется от 0,5 до 2 мкм (рис. 19в) [110].

Микроструктура порошковых смесей после ВЭШР и МПО далее была изучена методом ПЭМ (рис. 20). После ВЭШР Al сохранили свою сферическую форму. Размер частиц варьируется от 60 до 200 нм, что хорошо согласуется с данными РЭМ исходного порошка Al (рис. 11). Большинство наночастиц SiC находятся рядом с поверхностью Al (рис. 20а). Это указывает на то, что во время ВЭШР наночастицы SiC не проникают внутрь частиц Al. Напротив, при обработке плазмой наночастицы SiC внедряются внутрь частиц Al. На рисунке 20б показана композитная частица Al-SiC с множеством наночастиц SiC среднего размера 15 нм внутри частицы Al размером 130 нм. Таким образом, плазменная обработка позволяет получить композитные частицы Al/SiC с равномерным распределением керамических наночастицы в металлической матрице.

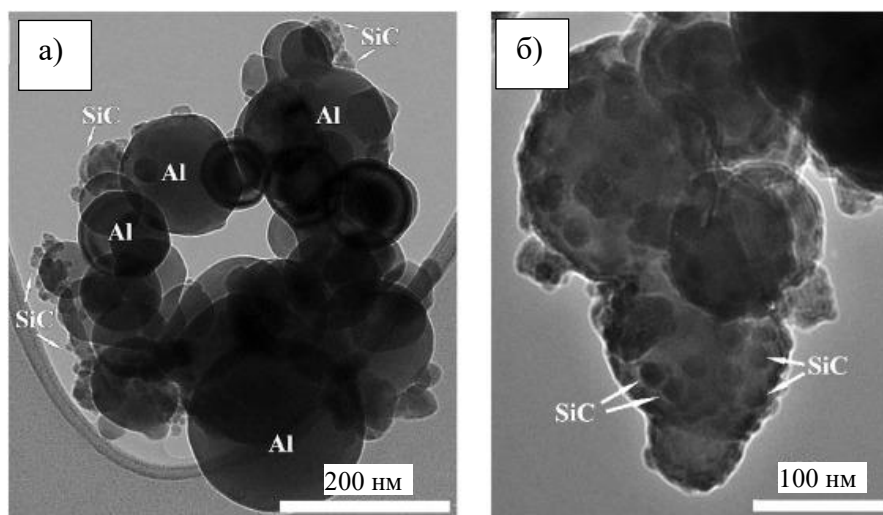


Рисунок 20 – ПЭМ-изображения порошковых смесей Al-10%SiC после ВЭШР (а) и последующей обработки плазмой (б).

Обзорные спектры порошковых смесей Al-10%SiC после ВЭШР и последующей обработки плазмой представлены на рис. 21. На рис. 22 показаны спектры РФЭС высокого разрешения Al2p, C1s, O1s и Si2p. Алюминий в соответствующих спектрах РФЭС Al2p (рис. 22) наблюдается в двух формах: оксид алюминия (AlO_x) и чистый металл (Al). Наблюдается заметный сдвиг (более 2 эВ) между пиком металла при 72,8 эВ и пиком соединения при 75,5 эВ (xpsdata.com). Для Al толщина оксида (d) может быть рассчитана по формуле:

$$d(nm)=2.8 \ln((1.4(I_o/I_m))+1) \quad (7)$$

где I_o и I_m - площади пиков оксида и металла, соответственно. Полученное значение составляет 6,6 нм, что согласуется с экспериментальным значением, определенным по ТЕМ-изображению (рис. 19ж (вставка)). Спектры РФЭС O1s (рис. 21) аппроксимированы с использованием трех компонентов: оксида алюминия при 531,3 эВ (xpsdata.com), оксикарбида кремния SiO_xC_y при 532,1 эВ и оксида кремния SiO_x при 533,0 эВ (xpssimplified.com). Частицы SiC обычно покрыты фазами свободного углерода, оксида кремния (SiO_2) или оксикарбида кремния (SiC_xO_y). Разложение спектра Si2p порошковой смеси Al-SiC после ВЭШР показывает три основных компонента при 101,5, 102,2 и 103,5 эВ, соответствующих связям Si-C, Si-O/Si-O-C и Si-O, соответственно (рис. 22) [135]. После обработки плазмой наблюдается дополнительный максимум при 99,2 эВ (рис. 23), который приписывается связи Si-Si (xpssimplified.com). Это наблюдение позволяет предположить, что во время плазменной обработки часть Al реагирует с наночастицами SiC и

восстанавливает поверхностный SiO_2 до металлического кремния в соответствии со следующей реакцией:



Спектры РФЭС $\text{C}1s$ порошков Al-SiC (рис. 22, 23) соответствуют сумме четырех компонентов: Si-C (283,6 эВ), C-C/C-H (285,8 эВ), C-O-C/C-OH (287,4 эВ) и O-C-O (289,8 эВ) [110].

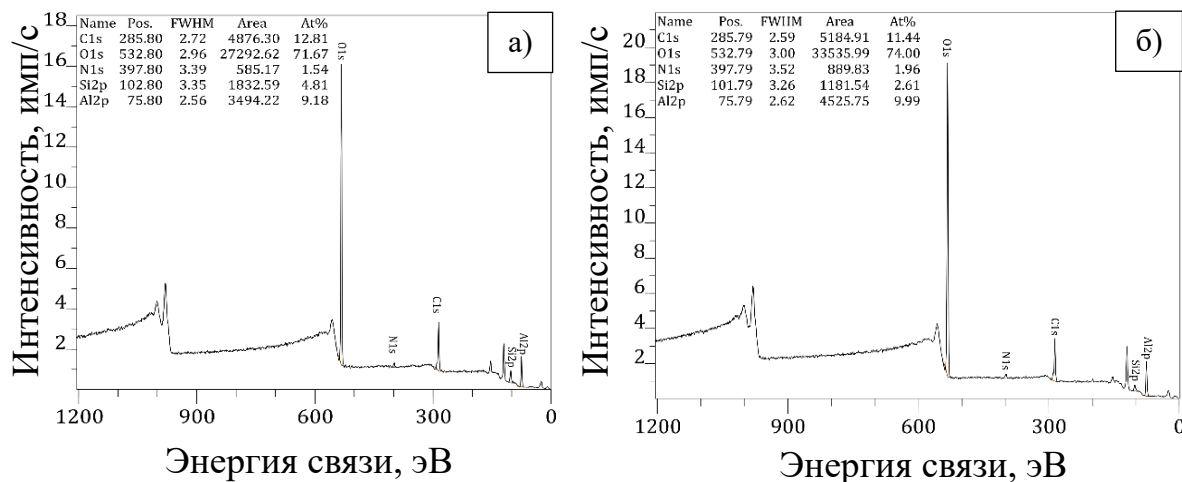


Рисунок 21 – Обзорный РФЭС спектр порошковой смеси Al/SiC с 10 вес.% фазы SiC с (а) и без (б) обработки плазмой.

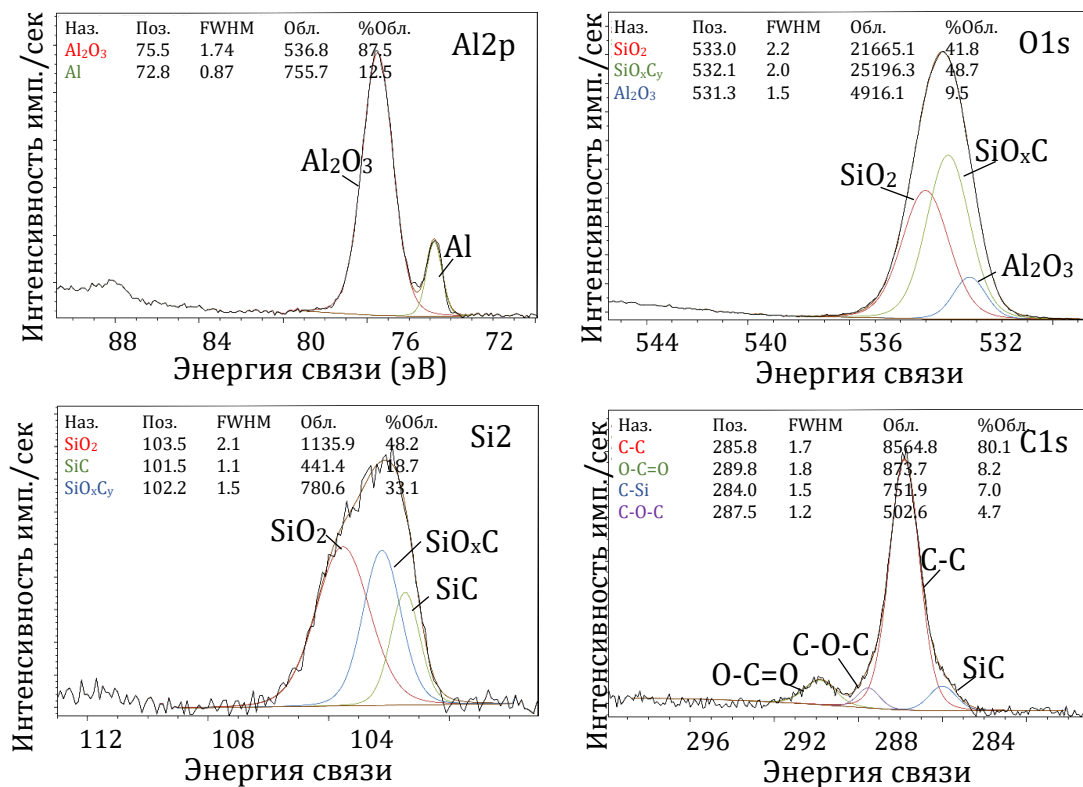


Рисунок 22 – РФЭС-спектры порошковой смеси Al/Si после ВЭШР.

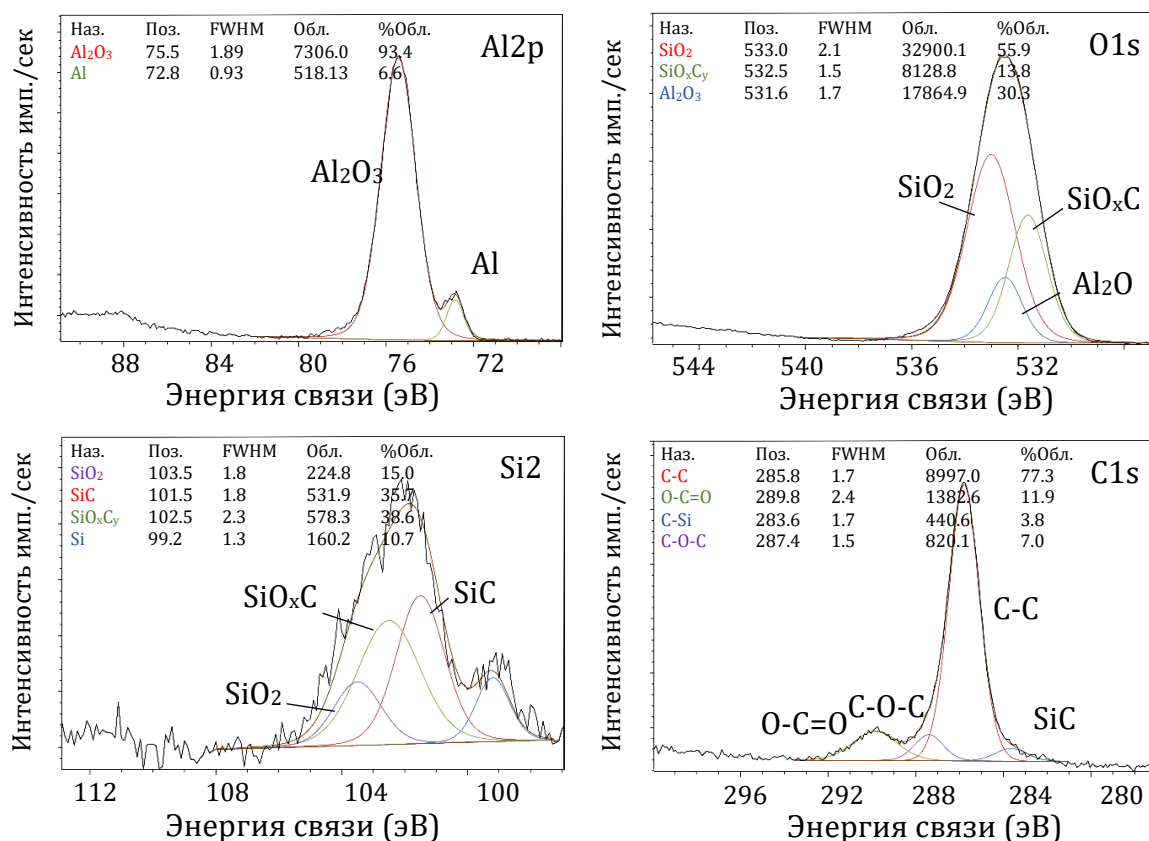


Рисунок 23 – РФЭС-спектры порошковой смеси Al/SiC после ВЭШР и последующей плазменной обработки.

3.2 Структурная характеристика композитов

На рис. 24 сравниваются ПЭМ-НАADF изображения и соответствующие карты элементов ЭДРС композитов Al-10%SiC, полученных методом ИПС с использованием порошковых смесей Al-SiC с и без обработки плазмой. Анализ ЭДРС (рис. 24а и б) и картина дифракции электронов с выбранной области (SAED) (рис. 24в) указывают на присутствие двух основных компонентов, а именно Al и SiC. Без плазменной обработки порошковой смеси Al/SiC видно, что фаза SiC неравномерно распределена в матрице Al (рис. 24а). Металлические области без SiC чередуются с областями, содержащими сетку SiC. Размер зерна SiC варьируется от 200 до 400 нм, что указывает на агломерацию частиц. В отличие от этого, при использовании порошка Al/SiC, обработанного плазмой, включения SiC значительно меньше (30-150 нм) и однородно распределены в металлической матрице (рис. 24б). ПЭМ-анализ показал многочисленные наночастицы SiC размером от 30 до 90 нм (рис. 24е). Таким образом, можно сделать вывод, что плазменная обработка предотвращает

агломерацию SiC и обеспечивает их более однородное распределение в металлической матрице [110].

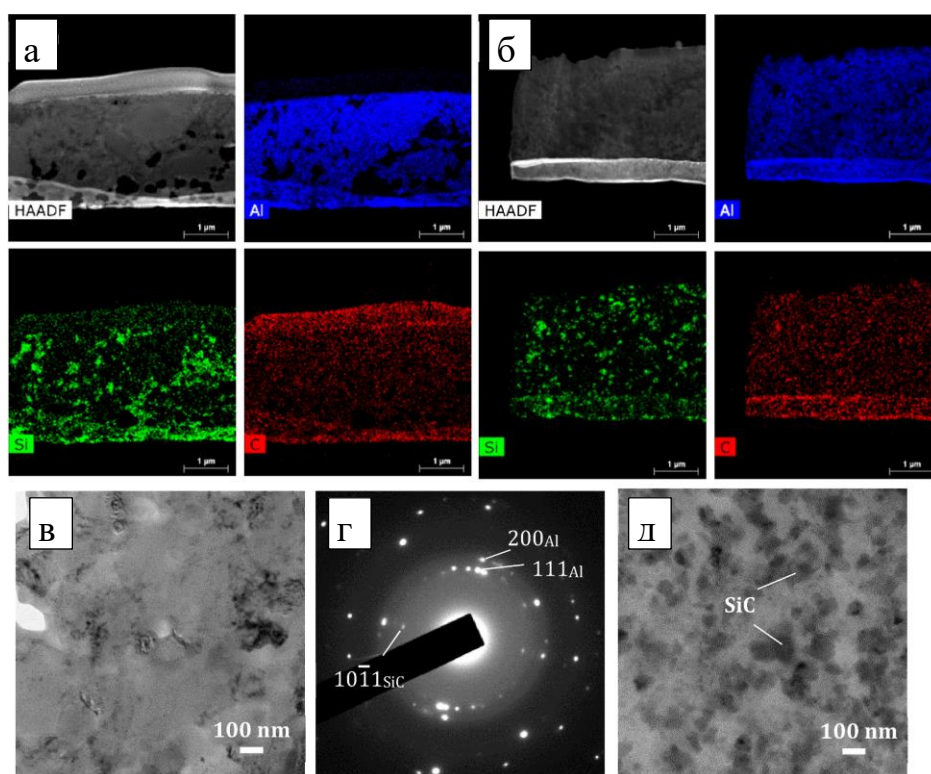


Рисунок 24 – ПЭМ-НАADF изображения с соответствующими ЭДРС картами элементов (а, б), ПЭМ изображения (в, д) и SAED картина (г) композитов Al/SiC с 10 вес. % SiC, полученных методом ИПС с использованием порошковых смесей Al-SiC после ВЭШР (а, в, г) и ВЭШР + плазменной обработки (б, д).

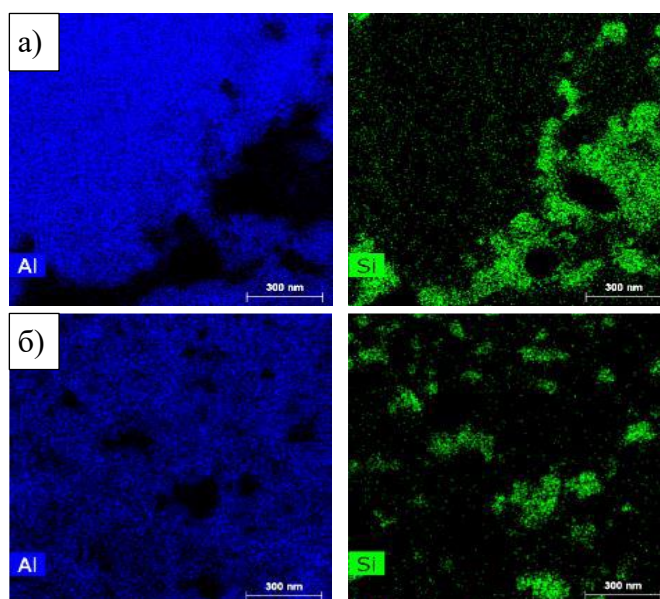


Рисунок 25 – Карты распределения элементов ЭДРС композитов Al/SiC, полученных методом ИПС с использованием порошка Al-SiC смеси после ВЭШР (а) и с плазменной обработки (б).

3.3 Результаты испытания механических свойств

Результаты измерений твердости по Виккерсу для ММК Al/SiC, полученных с использованием порошковых смесей Al-SiC, обработанных плазмой, показаны на рис. 26. Значения твердости постепенно увеличиваются с увеличением содержания SiC от 25 HV для чистого Al до 115 (5% SiC), 145 (10% SiC) и 180 HV (30% SiC). Это довольно высокие значения твердости, учитывая, что материалы не подвергались интенсивной пластической деформации. Анализ литературы показывает широкий разброс значений твердости композитов Al/SiC от 65-70 HV [136, 137, 138] до 216 HV, в зависимости от количества упрочняющей фазы SiC и метода изготовления. Более высокая твердость обычно отмечается после интенсивной пластической деформации (прокатка или экструзия).

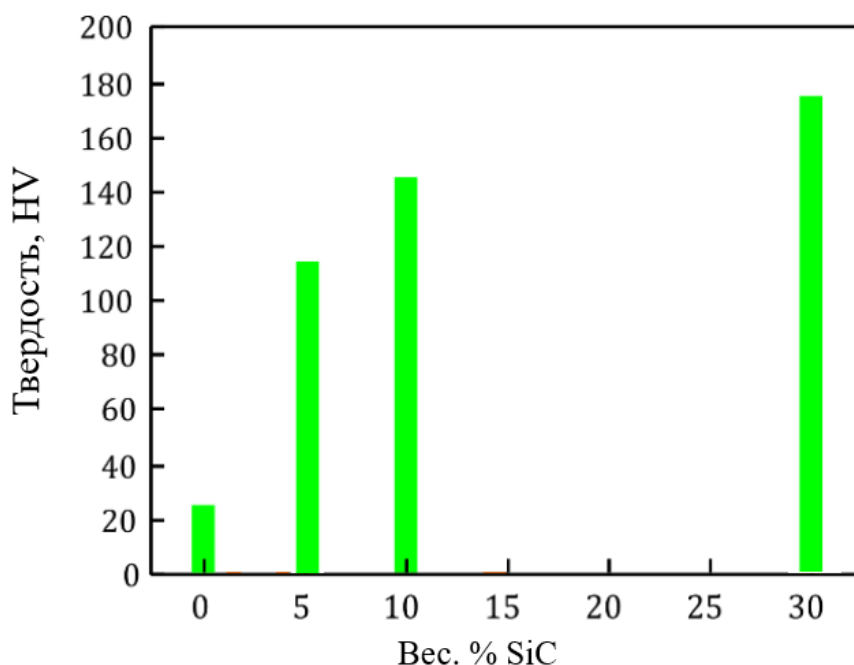


Рисунок 26 – Твердость композитов Al/SiC, полученных методом ИПС с использованием порошков Al-SiC после обработки плазмой ВЭШР и Ar

Кривые напряжение-деформация при растяжении и соответствующие значения прочности композитов Al/SiC при 25 °C (K_T) и 500 °C представлены на рис. 27а и б. В качестве примера на рис. 27д показаны три кривые напряжение-деформация для композитов Al/SiC с 10 вес. % SiC, испытанных при K_T и 500 °C. Видно, что кривые практически совпадают, повторяя наклон друг друга, что указывает на хорошую воспроизводимость результатов. Горизонтальные пунктирные линии на рис. 27б показывают пределы прочности при растяжении при K_T (синяя линия) и 500 °C (оранжевая

линия) образца Al без SiC, полученного в том же режиме ИПС. Значения предела прочности Al при растяжении без добавки SiC, полученного методом ИПС, составляют 186 (25 °С) и 122 МПа (500 °С), что в 2-3 раза выше, чем для литого Al [110,139]. Это может быть связано с вкладом исходного оксидного слоя на поверхности частиц Al в упрочнение.

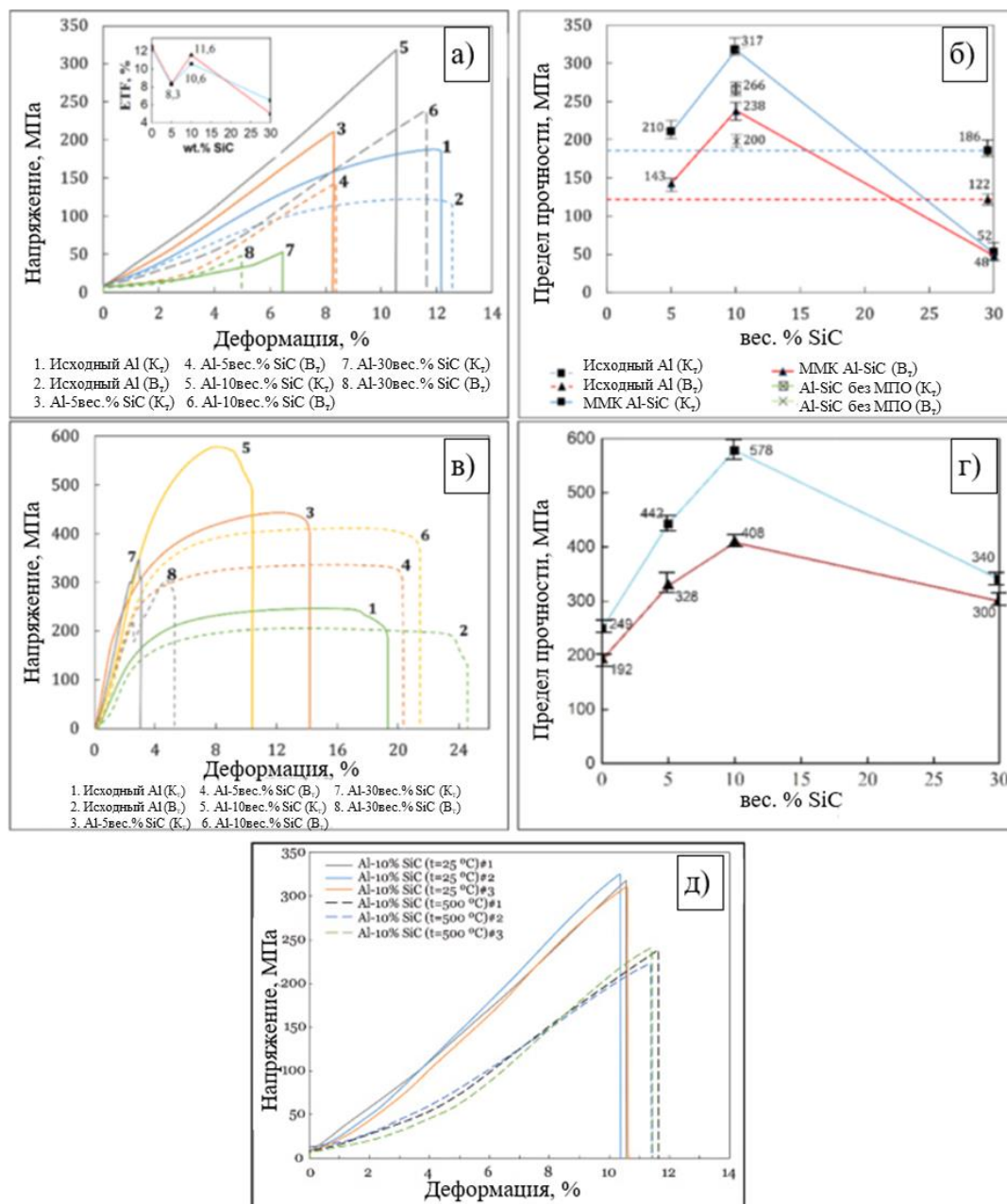


Рисунок 27 – Механические свойства композитов Al/SiC, полученных методом ИПС с использованием порошков Al-SiC после обработки плазмой. Кривые напряжения-деформации растяжения (а, д) и сжатия (в), предел прочности при растяжении (б) и сжатии (г). Горизонтальные пунктирные линии в (б) представляют значения прочности при растяжении при 25 °С (синяя линия) и 500 °С (оранжевая линия) Al без SiC, полученные в том же режиме ИПС.

При добавлении SiC поведение материала при увеличении напряжения заметно меняется с пластичного на упругое и заканчивается хрупким разрушением. Также некоторые кривые напряжения-деформации композитных материалов вогнуты вниз. Хотя такая форма встречается реже, сигмоидальная форма кривой была зарегистрирована для различных материалов (волокон, сталей и сплавов) и объясняется образованием двойников [140, 141], фазовыми превращениями [142] и взаимодействием новых подвижных дислокаций с существующими дислокациями, что приводит к образованию более подвижных дислокаций [110, 143].

При добавлении небольшого количества SiC (5%), предел прочности при растяжении при комнатной температуре увеличивается лишь незначительно - с 186 до 210 МПа (увеличение на 13%). Добавление 10% SiC приводит к увеличению предела прочности при растяжении до максимального значения 317 МПа (увеличение на 70%). При дальнейшем увеличении содержания SiC (30 вес. %) прочность при растяжении значительно снижается, становясь ниже, чем у образца Al (рис. 27б). Важно отметить, что композит Al-10%SiC демонстрирует очень высокую упругую деформацию с удлинением до разрушения ~10,7% (кривая 27 на рис. 27а). Резкое снижение деформации при 30 вес. % SiC связано с присутствием большого количества хрупкого Si, наблюдаемого методом рентгеноструктурного анализа. Хотя не наблюдалось образование карбидов Al, нельзя полностью исключить образование фазы Al_4SiC_4 при относительно низком содержании Si (обычно менее 5 ат.%). Это может объяснить более низкое значение удлинения в композите Al-5%SiC по сравнению с образцом Al-10%SiC.

Чтобы выявить влияние плазменной обработки исходной порошковой смеси Al/SiC на прочность при растяжении был изготовлен композит Al/SiC методом ИПС с использованием порошковой смеси ВЭШР без плазменной обработки. Образец, испытанный при 25 °C, показал прочность при растяжении около 266 МПа, т.е. на 20% ниже, чем у композита Al/SiC, полученного с использованием порошка, обработанного плазмой (рис. 27б). Предполагается, что это связано с улучшением смачиваемости наночастиц SiC расплавом Al при очистке поверхности SiC от адсорбированных газов в результате воздействия на порошковую смесь высоких температур и ультрафиолетового излучения, создаваемого плазмой.

При температуре 500 °C прочность материала на разрыв в зависимости от содержания SiC изменяется так же, как и при комнатной температуре. Прочность при растяжении увеличивается с 122 МПа (исходный Al) до 143 МПа (5% SiC) и далее до 238 МПа (10% SiC). Высокая прочность композита Al/SiC при повышенной температуре достигается при незначительном снижении деформации с 12,5 до 11,8%. Таким образом,

добавление 10% фазы SiC привело к значительному увеличению прочности при растяжении как при 25 °C (70%), так и при 500 °C (95%). Имеющиеся в литературе данные о механических свойствах ММК на основе Al, упрочненных SiC при повышенных температурах, довольно скудны. Прочность при растяжении полученного композита Al-10%SiC при 500 °C выше, чем у композитов на основе Al-матрицы, упрочненных SiC вискерами, при 350 °C (229 МПа) [110, 144].

На рис. 27г показаны кривые напряжение-деформация композитов Al/SiC, полученные в ходе испытаний на сжатие при K_T и B_T . Только композиты Al/SiC, полученные с использованием обработанной в плазме порошковой смеси Al-SiC демонстрировали самую высокую прочность на растяжение. Прочность на сжатие образца Al без SiC составляет 249 МПа. При добавлении наночастиц SiC прочность композита увеличивается до 442 (5 вес. % SiC) и 578 МПа (10 вес. % SiC), т.е. максимальное увеличение прочности составляет 134%. При 30 вес. % SiC значение прочности при сжатии снижается до 340 МПа. При 500 °C прочность на сжатие увеличивается со 192 (Al) до 328 (5 вес. % SiC) и до 408 МПа (10 вес. % SiC), показывая максимальное увеличение прочности на 112%. Удлинения для образца Al-5%SiC составляет ~14% при K_T и достигает ~20% при 500 °C. Композит Al-10%SiC демонстрирует почти такую же деформацию при B_T , как Al без SiC (~20%), но при вдвое большей прочности.

В заключение нужно отметить, что значительное удлинение композитных материалов Al/SiC при растяжении и сжатии. Благодаря относительно высокой концентрации керамической фазы, SiC НЧ образуют керамическую сетку в матрице Al на наноуровне (рис. 24д). Этот керамический каркас обеспечивает значительную эластичность материала при растяжении до разрушения. При сжатии этот керамический каркас легко деформируется, а высокая пластичность материала определяется свойствами Al матрицы.

3.4 Коэффициент трения и скорость изнашивания

Для оценки износостойкости композиты Al/SiC были подвергнуты трибологическим испытаниям в возвратно-поступательном режиме на трибометре при приложенной нагрузке 1 Н и линейной скорости 0,01 м/с с использованием в качестве контртела шарика 100X6 диаметром 3 мм. Результаты трибологических испытаний композитов Al-10%SiC представлены на рис. 28. Видно, что добавка SiC не влияет на коэффициент трения (CoF). На протяжении 3×10^4 циклов испытаний значения CoF относительно стабильны и лишь немного увеличиваются от 0,25 до 0,3 как в чистом Al, так и в композитах Al/SiC. Алюминий является мягким материалом и сильно деформируется внутри дорожки износа.

В результате профили дорожек износа по длине не являются однородными и обнаруживают глубокие канавки. Износостойкость композитов Al/SiC, измеренная по количеству снятого материала, на 35-50% выше, чем у исходного Al [110].

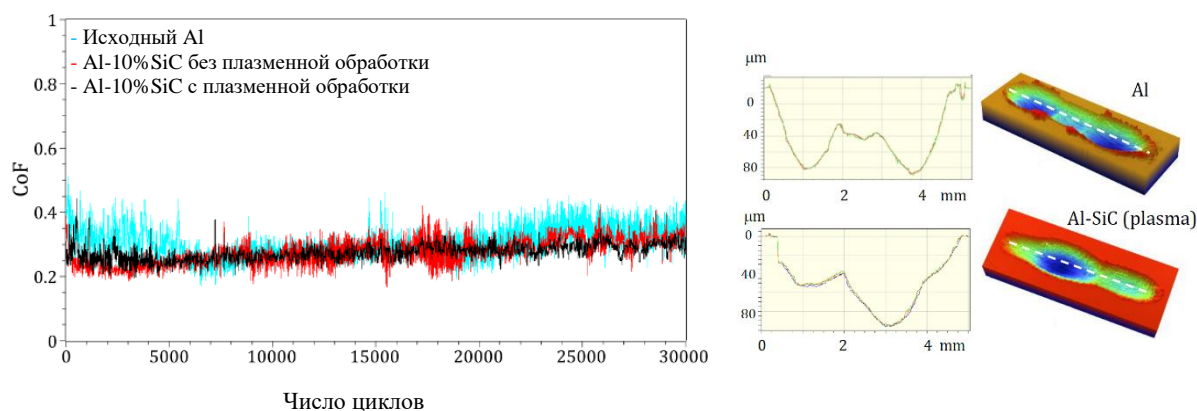


Рисунок 28 – Коэффициенты трения и профили следов износа материалов Al и Al-10%SiC.

3.5 Результаты РЭМ-анализа поверхностей разрушения после испытаний на растяжение

На рис. 29 показаны поверхности разрушения композитов Al/SiC с 5, 10 и 30 вес. % SiC после испытаний на растяжение при комнатной температуре. В случае исходного Al поверхность разрушения обнаруживает грубую ячеистую структуру с размером ячеек в диапазоне 7-15 мкм (рис. 29а). Такая структура свидетельствует о локальной пластической деформации и преимущественном разрушении материала по границам зерен металла. Поверхность разрушения композита Al-5%SiC демонстрирует более гладкую и плотную морфологию поверхности, более характерную для хрупкого разрушения (рис. 29б). Величина деформации снизилась до 8,3% (рис. 27а) по сравнению с исходным Al (~12%). Размер наблюдаемых ямок варьируется в диапазоне 1-2 мкм (рис. 29б (вставка)).

Поверхность разрушения композита Al-10%SiC, также характеризуется хрупким разрушением, однако сильно отличается от образца Al-5%SiC и имеет структуру без ячеек с множеством углублений (ямочек). Можно отметить, что поверхность разрушения относительно однородна (рис. 29в). Это указывает на то, что разрушение материала произошло равномерно по всему поперечному сечению образца. На поверхности излома видны мелкие частицы SiC (рис. 29г). Поскольку агломерации наночастиц SiC не наблюдается, можно предположить, что упрочняющие включения, однородно распределенные в металлической матрице, приняли на себя часть нагрузки. Наблюдаемое однородное разрушение позволяет предположить, что наночастицы SiC служат

эффективным барьером против движения дислокаций, способствуют укреплению границ зерен Al и повышают прочность материала. Кривые напряжение-деформация, представленные на рис. 27а,в, показывают только линейную упругую область, что свидетельствует о том, что материал Al/SiC с 10 вес. % SiC не подвергался пластической деформации до разрушения при деформации 10,7 %. Напротив, образец Al без SiC показывает расширенную область деформационного упрочнения в диапазоне 6-12% деформации [110].

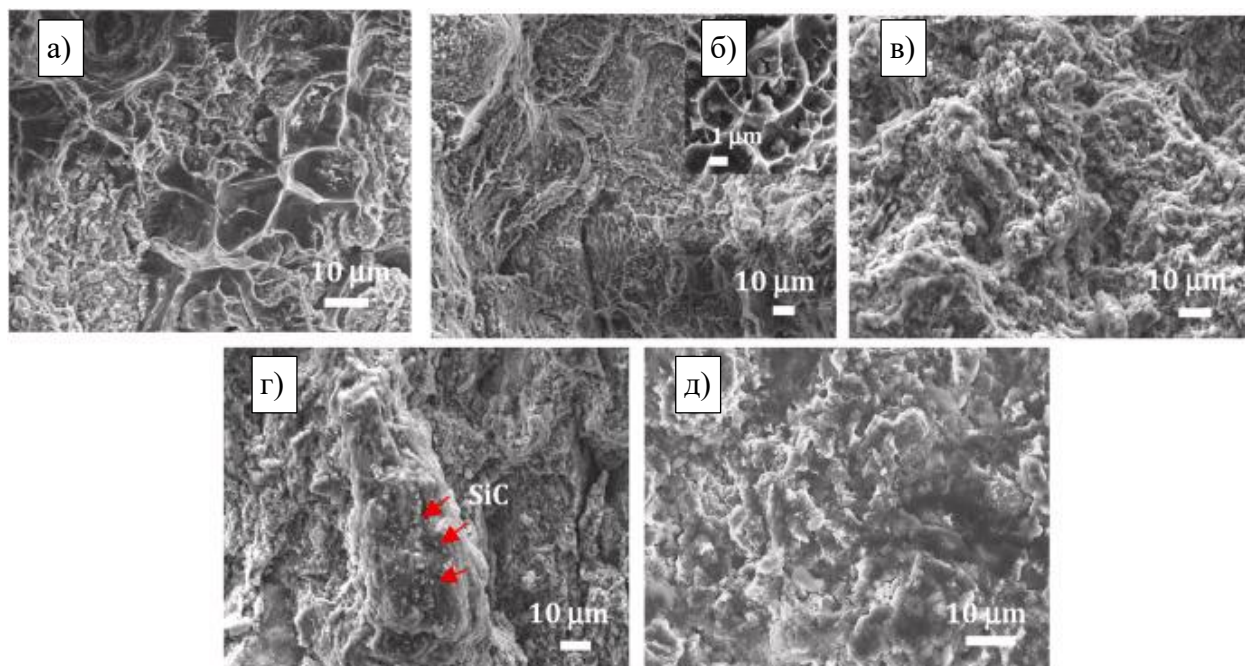


Рисунок 29 – РЭМ изображения разрушения образца исходного Al (а) и КМ Al-SiC с 5 (б), 10 (в, г) и 30 вес. % SiC (д) после испытаний на растяжение.

Образец с 30 вес. % SiC демонстрирует рыхлую поверхность с множеством глобулярных структурных элементов (рис. 29д). Такой поверхностный излом не имеет признаков вязкого или хрупкого разрушения и указывает на слабую структурную интеграцию Al и SiC в единый плотный материал. Чтобы выяснить влияние плазмохимической обработки на механические свойства композита Al/SiC, дополнительный образец Al/SiC с 10 вес. % SiC был изготовлен методом ИПС с использованием порошковой смеси Al-SiC без плазменной обработки. Его поверхность разрушения после испытания на растяжение сравнивается с поверхностью разрушения композита Al-10%SiC, полученного с использованием порошка, обработанного плазмой. Карта ЭДРС без плазменной обработки показывает области скопления наночастиц SiC размером примерно 15-20 мкм (рис. 30а). В отличие от этого, включения SiC равномерно распределены в матрице Al, когда использовался порошок Al-SiC, обработанный плазмой

(рис. 30б). Это демонстрирует преимущества плазменной обработки за счет образования крупных композитных частиц Al/SiC, которые впоследствии используются в качестве структурных элементов-прекурсоров для композитных материалов, полученных методом ИПС.

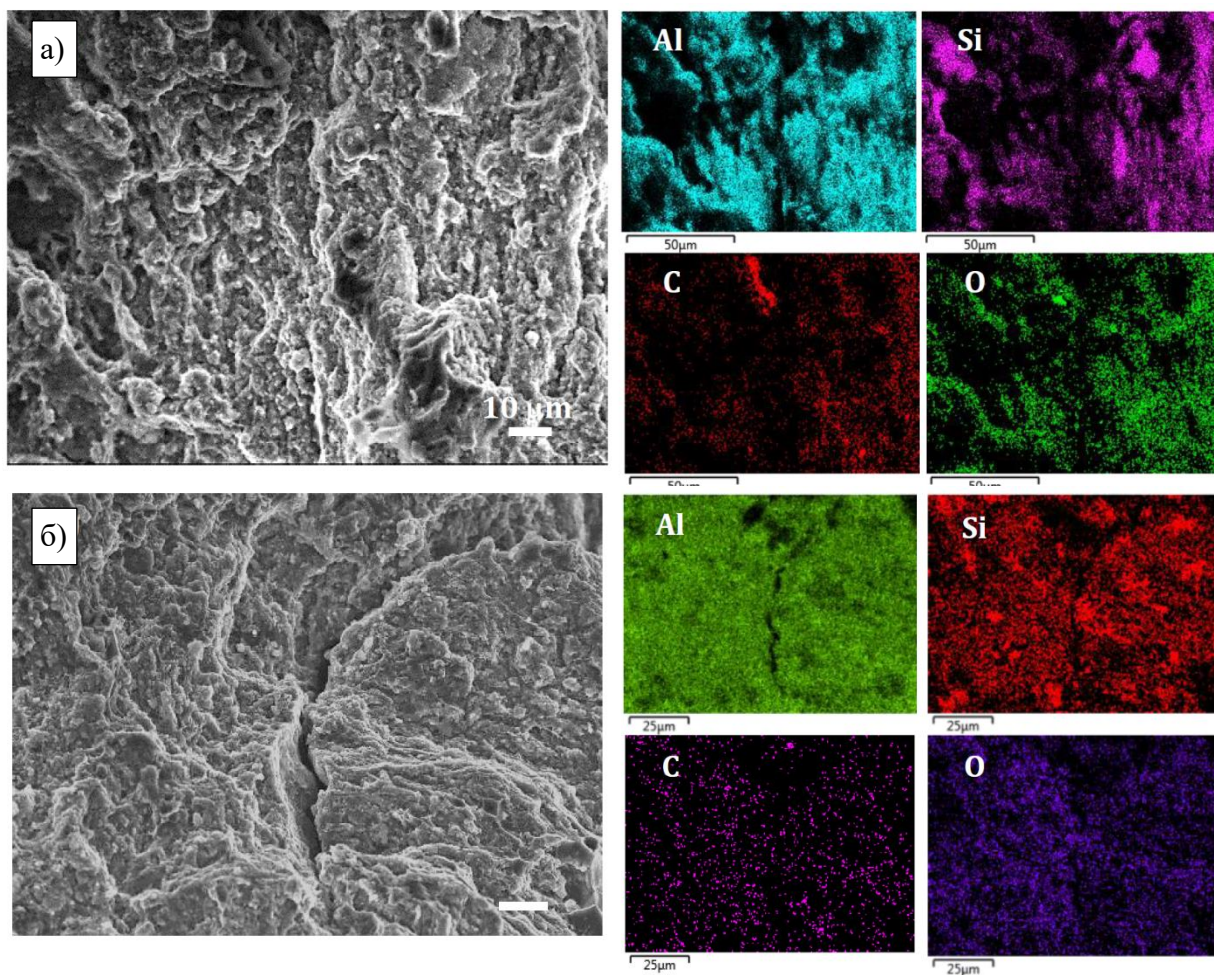


Рисунок 30 – РЭМ микрофотографии разрушения композитов Al-10%SiC, полученных методом ИПС с использованием порошковых смесей Al-SiC с (а) и без (б) обработки плазмой с соответствующими картами элементов ЭДРС.

3.6 Выводы по главе

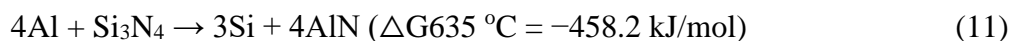
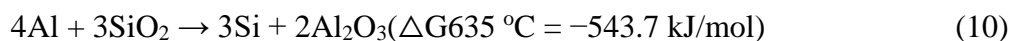
В данной работе порошковые смеси Al/SiC после высокоэнергетического шарового помола были обработаны микроволновой плазмой Ar. Плазменная обработка была разработана для удаления начальной оксидной пленки, покрывающей наночастицы Al, и адсорбированных примесей с поверхности наночастиц SiC, улучшения смачивания SiC расплавом Al, предотвращения агломерации SiC наночастиц и обеспечения их равномерного распределения в металлической матрице. В процессе плазменной обработки

были получены частицы композита Al/SiC, которые впоследствии использовались как готовые структурные блоки с равномерно распределенными упрочняющими наночастицами SiC для получения композитов Al/SiC с содержанием SiC 5, 10 и 30 вес.%. Композиты Al/SiC, спеченные искровой плазмой, с использованием порошковых смесей, обработанных плазмой, показали приблизительно на 20% более высокую прочность на разрыв. Добавление 10% SiC привело к увеличению твердости на 480% (145 HV), прочности на растяжение на 70% (317 МПа) и 95% (238 МПа) при 25 °С и 500 °С, соответственно, прочности на сжатие на 135% (578 МПа) и износостойкости на 35-50%. Влияние точечных дефектов на границе раздела Al/SiC, таких как примесные атомы кислорода и моновакансии Si, на энергию связи и зависящее от температуры критическое напряжение сдвига на границе раздела было оценено с помощью моделирования молекулярной динамики с использованием межатомных потенциалов машинного обучения. Наше исследование показало, что плазмохимическая обработка порошковых смесей Al/SiC является перспективным подходом для улучшения термомеханических свойств композитов Al/SiC.

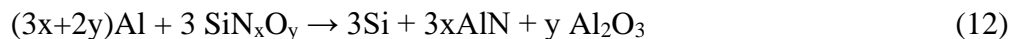
ГЛАВА 4. Металломатричный композит Al-SiN_xO_y

4.1 Результаты РФА анализа

Фазовый состав ММК Al-z(SiN_xO_y) с z = 1, 2, 3, 4, 5 и 10 вес.% представлен на рис. 31. При взаимодействии Al с SiN_xO_y, обнаружены пики от фаз AlN, Al₂O₃ и Si. При высоком содержании SiN_xO_y появляются пики от фазы Al₂O₃. В аморфном состоянии состав оксинитрида кремния может постоянно изменяться от SiO₂ до Si₃N₄. Al может восстанавливать SiO₂ и Si₃N₄ до металлического кремния в соответствии со следующими реакциями:



Высокореакционный аморфный нанопорошок SiN_xO_y легко взаимодействует с Al по следующей схеме:



Эта реакция протекает при достаточно низкой температуре синтеза (635 °C) за короткий промежуток времени (10 мин). Алюминий также может восстанавливать SiN_xO_y до SiO₂. Диоксид кремния имеет хорошую химическую совместимость с AlN, поскольку между этими фазами не происходит химических реакций вплоть до 1400 °C, поэтому обе фазы могут сосуществовать вместе. Наблюдается увеличение интенсивности пиков AlN и Si с увеличением содержания SiN_xO_y, что также сопровождается появлением дополнительных пиков от фазы Al₂O₃ (x = 10%). Это согласуется с реакциями (10)-(12) [107].

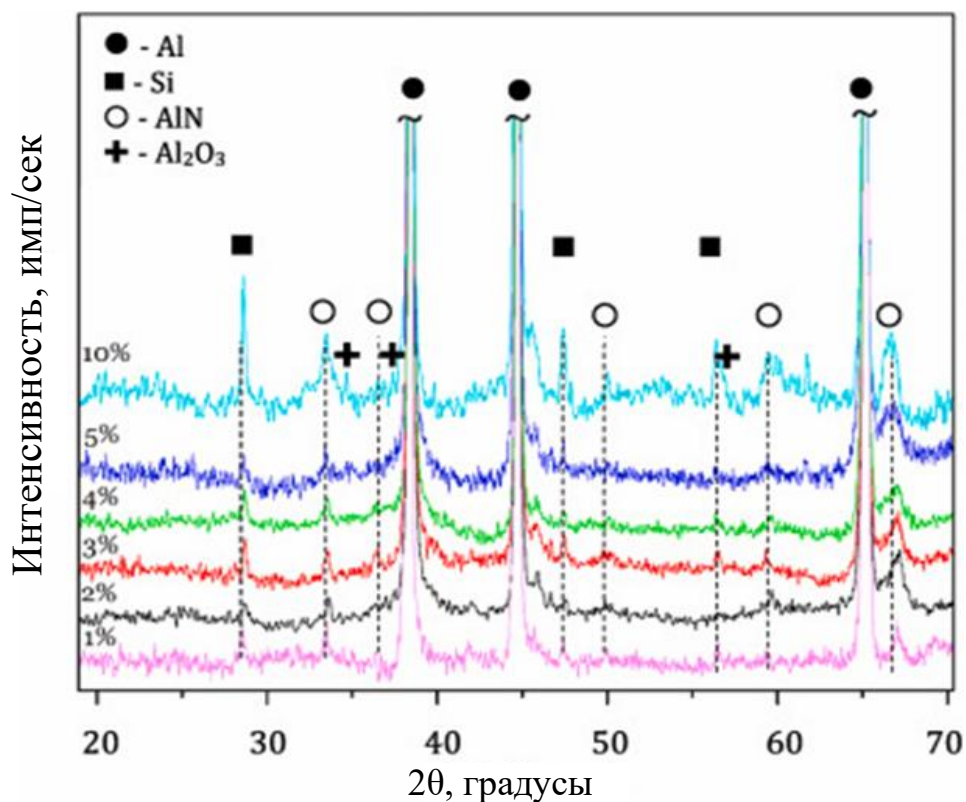


Рисунок 31 – Дифрактограммы композитов Al-z(SiN_xO_y) с z = 1, 2, 3, 4, 5 и 10 вес.%

4.2 Результаты РЭМ и ПЭМ анализа

Микроструктура материалов Al- SiN_xO_y была проанализирована с помощью ПЭМ и ЭДРС. Изображения материала Al-3%(SiN_xO_y), полученные в светлом поле (BF) и высокоугловом кольцевом темном поле (HAADF), дают довольно сложный контраст, который следует интерпретировать в сочетании с элементным картированием (рис. 32). В матрице Al было обнаружено несколько типов включений: округлые оксид алюминия (50-100 нм) и оксинитриды алюминия (30-70 нм), ограненные нитриды алюминия (~100 нм) и непрореагировавший SiN_xO_y (показан пунктирной линией на рис. 34).

О формировании мелкодисперсной микроструктуры свидетельствует изображение РЭМ, представленное на рис. 32. Размер наблюдаемых зерен Al и упрочняющих частиц составляет менее 200 нм. Микроструктура композитов Al- SiN_xO_y была исследована более подробно с помощью ПЭМ.

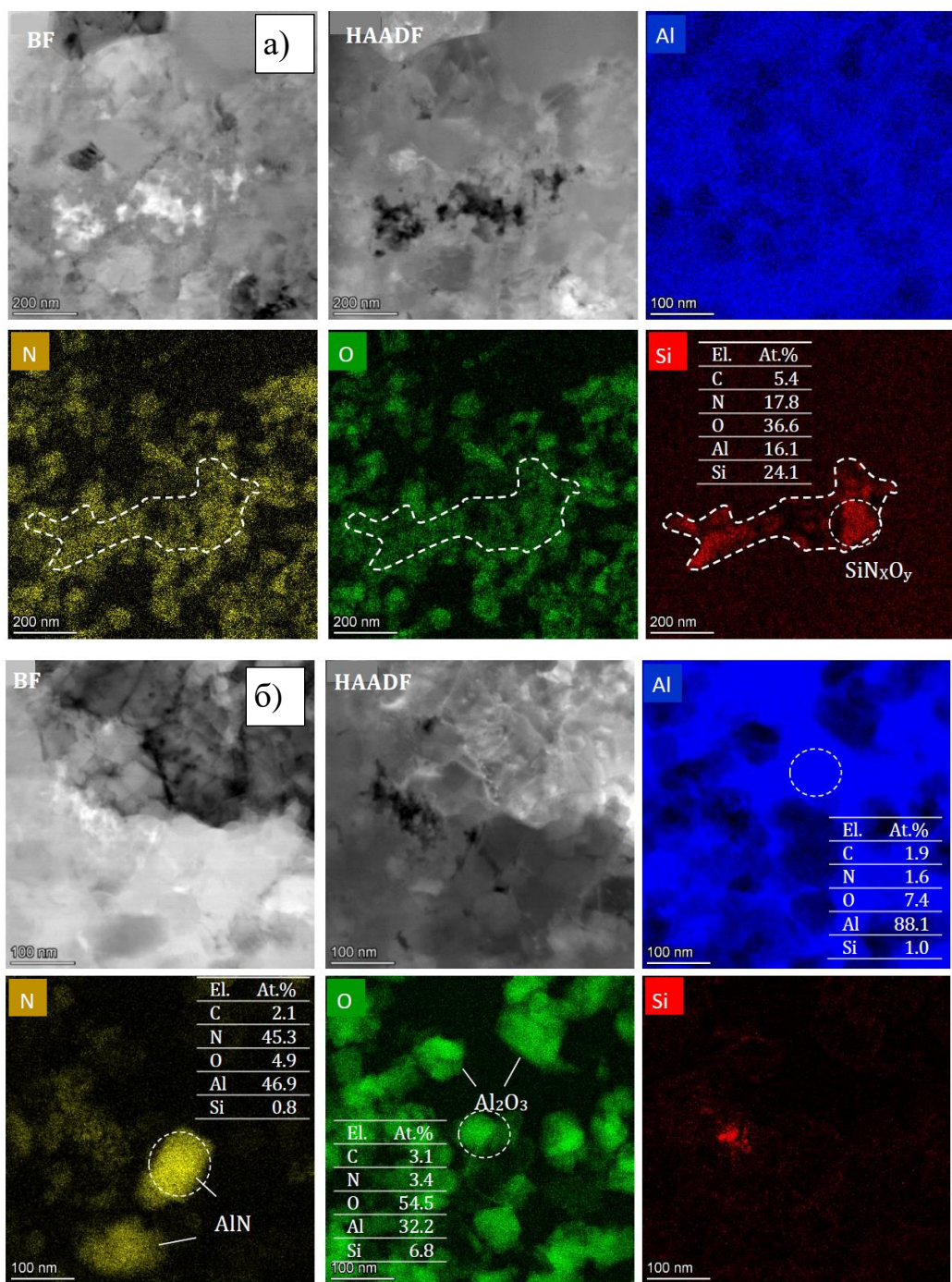


Рисунок 32 – Микроструктура композита Al-5%(SiN_xO_y).

Материал состоит из двух характерных областей с выделениями различных размеров: относительно крупные частицы, размером 50-150 нм (рис. 33а и б), и более мелкие наночастицы, размером примерно 3-10 нм (рис. 33в). Согласно элементным картам ЭДРС, кислород и азот присутствуют в одних и тех же областях и связаны либо с Al, либо с Si (рис. 33г). Изображение HAADF-ПЭМ и соответствующие элементные карты ЭДРС также показывают наличие наночастиц типа ядро-оболочка SiNO@AlNO в матрице Al. Это указывает на постепенное твердофазное диффузионное превращение SiNO→AlNO,

контролируемое температурой, во время ИПС. Фазы, идентифицированные с помощью ЭДРС-анализа (рис. 33), хорошо согласуются с данными РФА, которые показали наличие фаз Al_2O_3 и AlN в композитах, полученных методом ИПС [107].

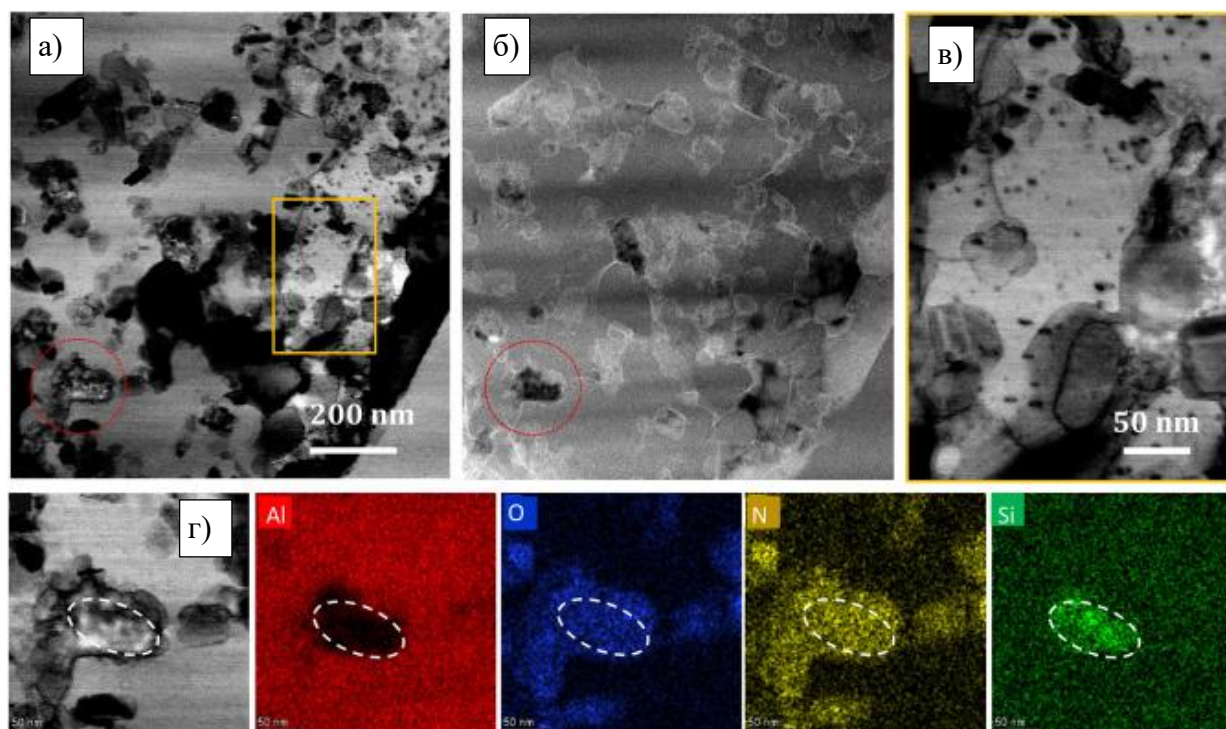


Рисунок 33 – ПЭМ изображения(а-г) композита Al-5% (SiN_xO_y) с соответствующими картами распределения элементов ЭДРС.

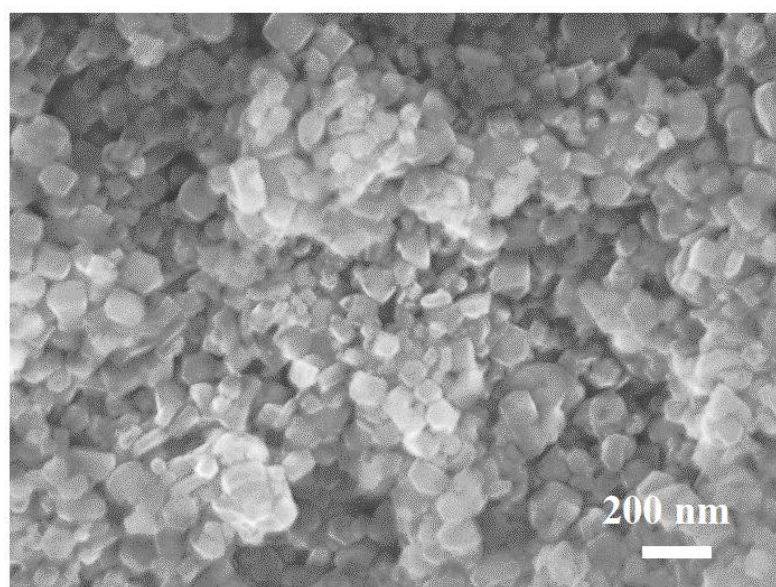


Рисунок 34 – РЭМ-изображение композита Al-3% SiN_xO_y .

На ПЭМ-изображениях видно присутствие наночастиц размером менее 100 нм, равномерно распределенных в матрице Al и по границам зерен Al (рис. 35а). Гранецентрированные наночастицы были идентифицированы как AlN. Существует два характерных размера наночастиц AlN: приблизительно 50-60 нм (рис. 35б, в) и 5 нм (рис. 35г (вставка)). Наночастицы на рис. 35 с характерным межплоскостным расстоянием 0,43 нм были идентифицированы как SiO₂ образовавшиеся из непрореагировавшего SiN_xO_y с низким содержанием азота [107].

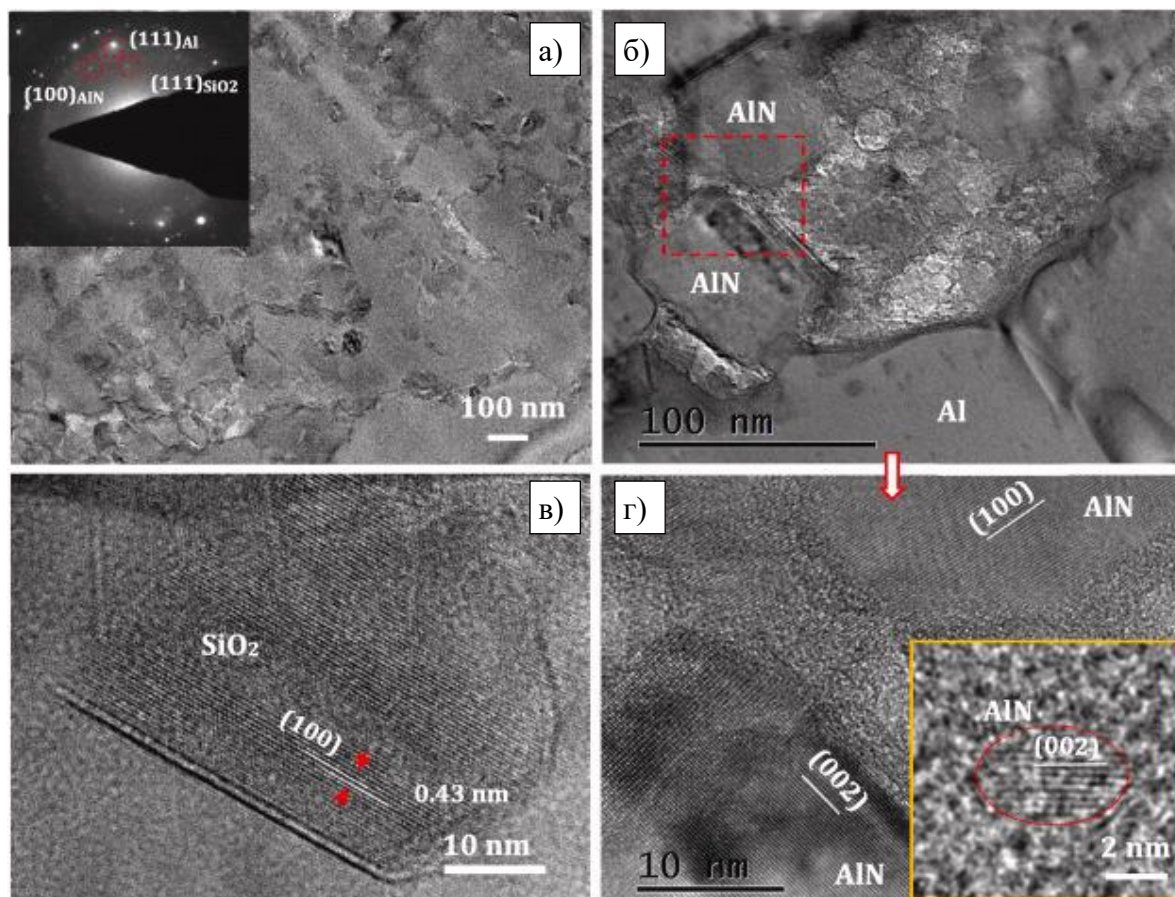


Рисунок 35 – ПЭМ (а,б) и ПЭМ высокого разрешения (в,г) изображения композита Al-5%(SiN_xO_y), показывающие наличие фаз AlN (б,г) и SiO₂ (в).

ПЭМ изображения и соответствующие карты ориентационные/фазовые карты с высоким пространственным разрешением (АСТАР-изображения) представлены на рис. 36. Три типа упрочняющих наночастиц - AlN, Al₂O₃ и SiO₂ наблюдаются как вдоль границ зерен Al, так и внутри металлической матрицы. Размер крупных частиц AlN может достигать 200 нм, в то время как самые маленькие видимые включения AlN имеют размер около 20 нм. Размер наночастиц SiO₂ и Al₂O₃ составляет 20-80 нм. АСТАР-изображение композита Al-SiN_xO_y еще раз подтверждает образование структур ядро-оболочка

$\text{SiO}_2@\text{AlN}$ (частица в левом верхнем углу на рис. 36б). Зерна Al имеют случайную ориентацию.

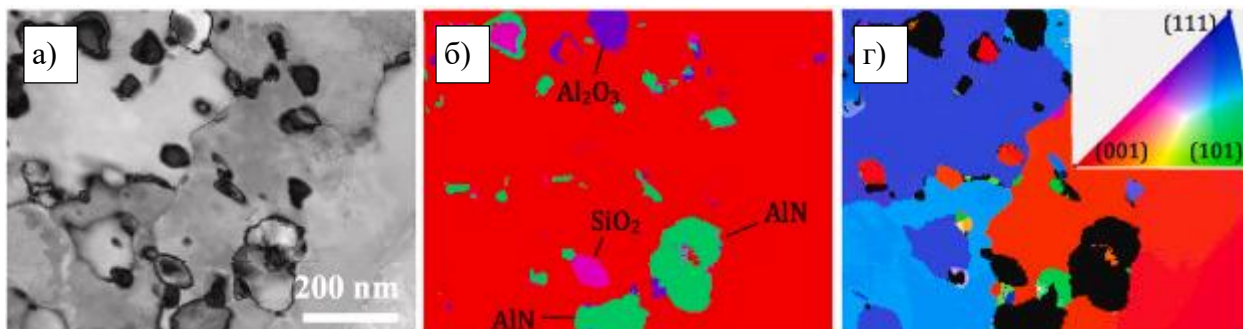


Рисунок 36 – Ориентационные/фазовые карты с высоким пространственным разрешением (ASTAR изображения) композита Al-5% (SiN_xO_y): светопольное изображение (а) и фазовые (б) и ориентационные (в) карты.

4.3 Механические свойства композитов

4.3.1 Твердость

Зависимость твердости по Виккерсу от содержания SiN_xO_y показана на рис. 37. При добавлении 1 вес. % SiN_xO_y твердость резко возрастает на 400% от 25 до 110 HV5, а затем постепенно увеличивается до 114 (2%), 116 (3%), 125 (4%) и 127 HV5 (5%). Аналогичные значения твердости были получены для материалов на основе Al, упрочненных микро- и наночастицами BN, AlB_2 и AlN. Максимальная твердость 163 HV наблюдается в композите с 10 вес. % SiN_xO_y [107].

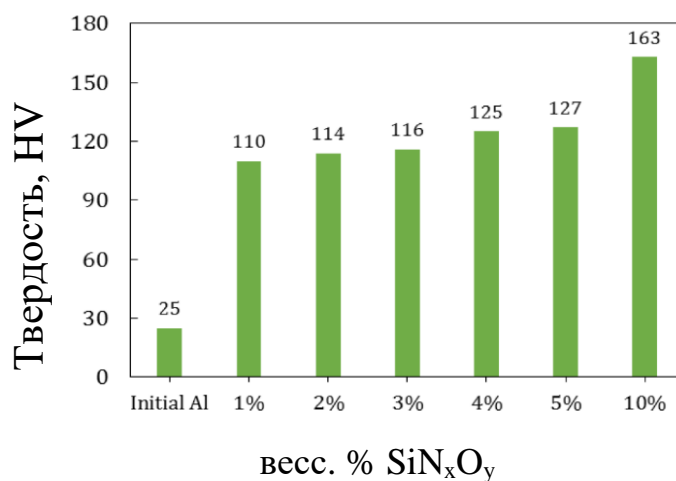


Рисунок 37 – Твердость по Виккерсу композитов Al- SiN_xO_y

4.3.2 Предел прочности на растяжение и сжатие

Кривые напряжение-деформация при растяжении материалов Al и Al-SiN_xO_y без добавок, испытанных при 25, 300 и 500 °C, представлены на рис. 38а. В зависимости от содержания SiN_xO_y образцы обозначены как S0 - Al, S1 - Al-1%(SiN_xO_y), S2 - Al-2%(SiN_xO_y), S3 - Al-3%(SiN_xO_y), S4 - Al-4%(SiN_xO_y), S5 - Al-5%(SiN_xO_y), S10 - Al-10%(SiN_xO_y). Зависимости предела прочности при растяжении (σ_p) от содержания SiN_xO_y при 25 и 500 °C представлены на рис. 38б. Для образцов Al и Al-3% SiN_xO_y также показаны значения σ_p при 25 и 300 °C. При 25 °C кривые напряжение-деформация композитов Al- SiN_xO_y показывают области упругого и деформационного упрочнения, в то время как область пластической деформации постепенно уменьшается с увеличением содержания SiN_xO_y. Это указывает на то, что с увеличением содержания упрочняющих керамических фаз материал становится более хрупким. Максимальная прочность наблюдается при 3 вес. % SiN_xO_y и соответствует 395 МПа (25 °C) и 285 МПа (500 °C) (рис. 41б). По сравнению с неупрочненным Al прочность увеличилась на 83% (1% SiN_xO_y), 94% (2% SiN_xO_y) и 103% (3% SiN_xO_y). При дальнейшем увеличении количества SiN_xO_y прочность снижается и при 10% достигает значения для Al без добавок (194 МПа). На рис. 38в сравниваются зависимости значений σ_p материалов Al и 3% SiN_xO_y от температуры. Во всем исследованном диапазоне температур прочность композита значительно выше, чем у исходного Al. Кроме того, композиты Al-SiN_xO_y демонстрируют образования шейки (ϵ): 16,7% (1% SiN_xO_y), 11,7% (2% SiN_xO_y) и 10,5% (3% SiN_xO_y) (рис.38а).

При повышенных температурах, значение σ_b исходного Al снижается до 171 (300 °C) и 153 МПа (500 °C). Для композита Al-3%(SiN_xO_y) было зафиксировано увеличение σ_b на 85% и 86% при температурах 300 и 500 °C, соответственно (рис. 38д). Важно отметить, что композиты демонстрируют высокую пластичность (>10%) при повышенных температурах. При 500 °C нет существенной разницы в удлинении между Al и композитом Al-3%(SiN_xO_y), так как оба материала демонстрируют $\epsilon = 15\%$.

Кривые деформации при сжатии композитов Al и Al- SiN_xO_y, испытанных при 25, 300 и 500 °C, и их предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) представлены на рис. 38б и г, соответственно. Композит Al без добавок имеет $\sigma_{сж} = 164$ МПа и $\epsilon = 20\%$. Добавление 1 вес.% SiN_xO_y приводит к увеличению $\sigma_{сж}$ на 140 % (394 МПа) при сохранении удлинения на уровне 20 %. Дальнейшее увеличение прочности на сжатие до 430 МПа наблюдается в образце Al-2% SiN_xO_y при незначительном снижении $\epsilon=18,6\%$. Композит Al-3% SiN_xO_y демонстрирует максимальное значение $\sigma_{сж}$ 486 МПа (увеличение на ~200%) при $\epsilon = 13,8\%$. При повышенных температурах прочность на сжатие снижается до 354 (300 °C) и 307 МПа

(500 °C), что на 164% и 192% выше, соответственно, по сравнению с исходным Al, испытанным при тех же температурах (рис. 38е) [107].

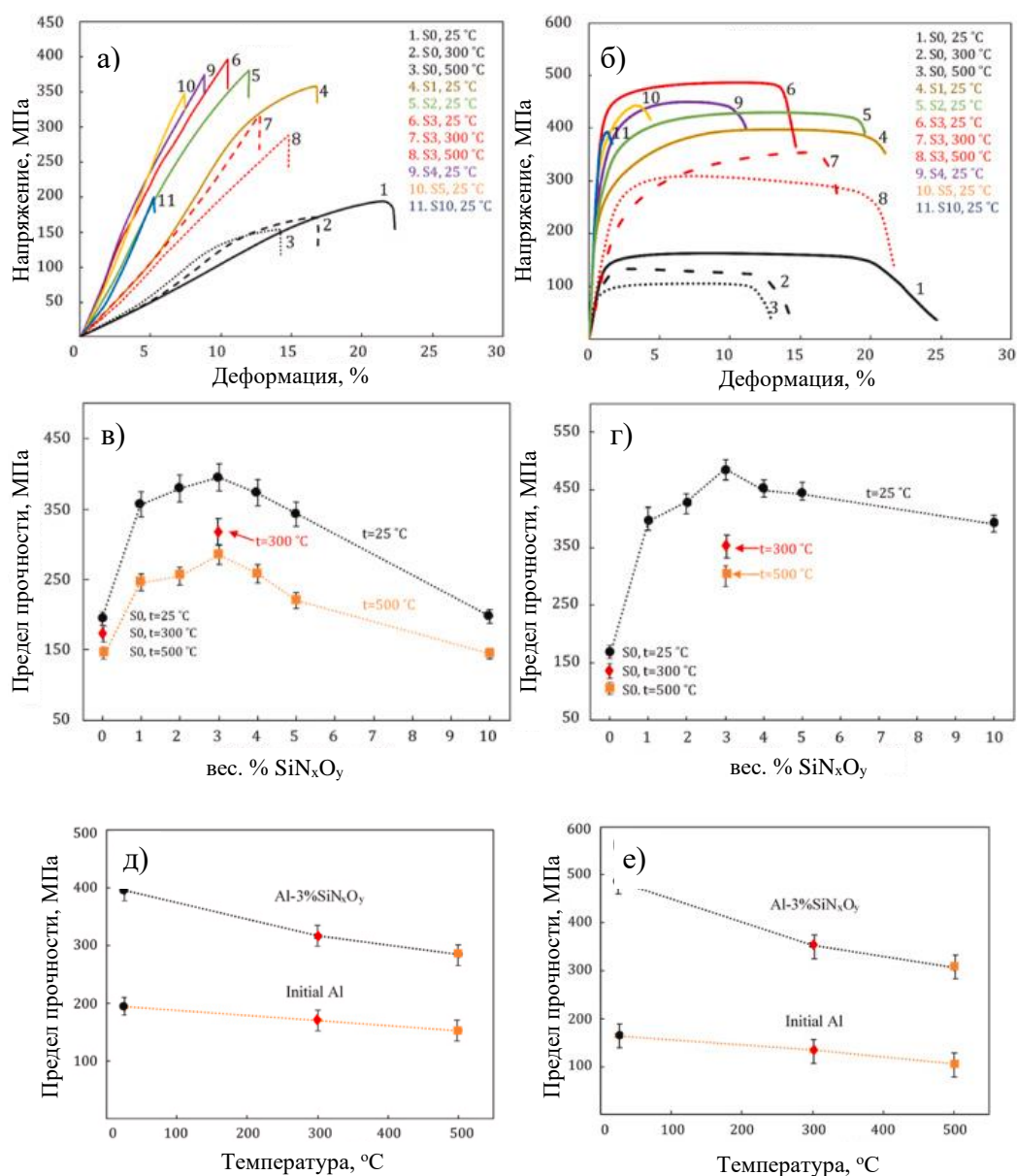


Рисунок 38 – Характерные кривые напряжение-деформация материалов Al и Al-SiN_xO_y при растяжении (а) и сжатии (б) при 25, 300 и 500 °C. Зависимость предельной прочности при растяжении (в) и сжатии (г) от содержания SiN_xO_y (в, г) и температуры (д, е). S0 - Al, S1 - Al-1%(SiN_xO_y), S2 - Al-2%(SiN_xO_y), S3 - Al-3%(SiN_xO_y), S4 - Al-4%(SiN_xO_y), S5 - Al-5%(SiN_xO_y), S10 - Al-10%(SiN_xO_y).

4.3.3 Стойкость к ударному износу

Скорость ударного износа композита Al-3%(SiN_xO_y) при различных приложенных нагрузках и количестве циклов испытаний по сравнению с Al без упрочняющих фаз показана на рис. 42. Можно отметить следующие основные зависимости. С увеличением числа циклов от 10⁴ до 10⁵ и далее до 10⁶ скорость ударного износа композита Al-3%(SiN_xO_y) уменьшается от 2,3×10⁻⁹ до 2,7×10⁻¹⁰ и, наконец, до 2,9×10⁻¹¹ мм³Н⁻¹цикл⁻¹. Образование упрочняющих частиц увеличивает сопротивление ударному износу на 33% (10⁴ цикла) и 46% (10⁵ циклов). При увеличении нагрузки с 500 до 800 Н скорость ударного износа заметно не меняется. Кроме того, на РЭМ-изображении композита Al-3%(SiN_xO_y) после испытания на динамический удар (рис. 39 (вставка)) не видно ни трещин, ни обломков износа, ни признаков хрупкого разрушения [107].

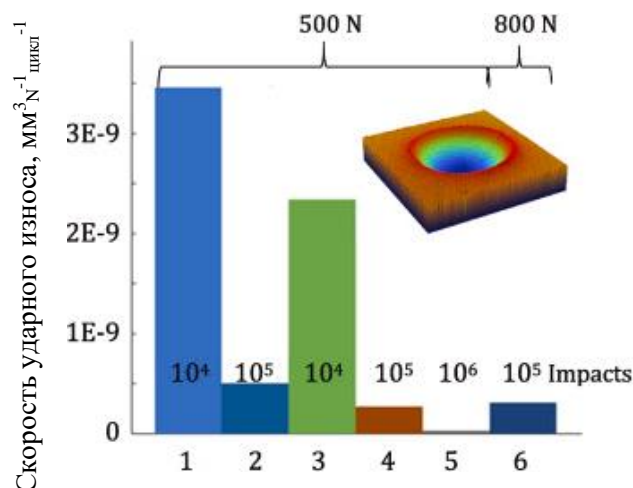


Рисунок 39 - Скорость ударного изнашивания материалов Al (1, 2) и Al-3%(SiN_xO_y) (3-6).

4.4 Поверхность разрушения после испытаний на растяжение

Согласно кривым напряжение-деформация, показанным на рис. 38а, композиты Al-SiN_xO_y с содержанием SiN_xO_y 1, 2 и 3 вес. % имеют четко выраженную область деформационного упрочнения, в то время как материалы с содержанием SiN_xO_y ≥ 4 вес. % демонстрируют преимущественно хрупкое разрушение. На рис. 40 представлены микрофотографии разрушения композитов, легированных SiN_xO_y, после испытаний на растяжение при 25 и 500 °С. Материал Al-1%(SiN_xO_y) демонстрирует ячеистую структуру, указывающую на локальную пластическую деформацию. После испытаний на растяжение при комнатной температуре композиты Al-2%(SiN_xO_y) и Al-3%(SiN_xO_y) демонстрируют

однородные поверхности разрушения с характерными лунками, что свидетельствует как о хрупком, так и о вязком разрушении. Образование фазы Si, о чем свидетельствует анализ РФА, может способствовать хрупкому разрушению. Это также подтверждается наличием отдельных плоских областей разрушения на РЭМ-изображениях (рис. 41б (вставка) и 40).

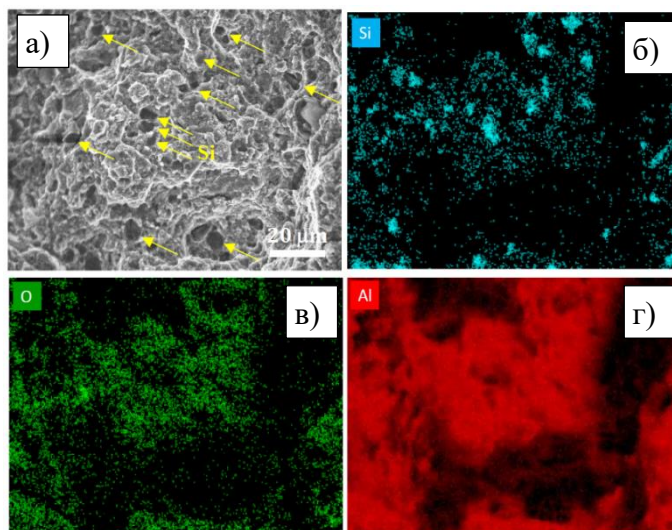


Рисунок 40 – РЭМ микрофотография разрушения (а) и соответствующие карты распределения элементов ЭДРС (б-г) композита Al-3% SiN_xO_y после испытания на растяжение при комнатной температуре.

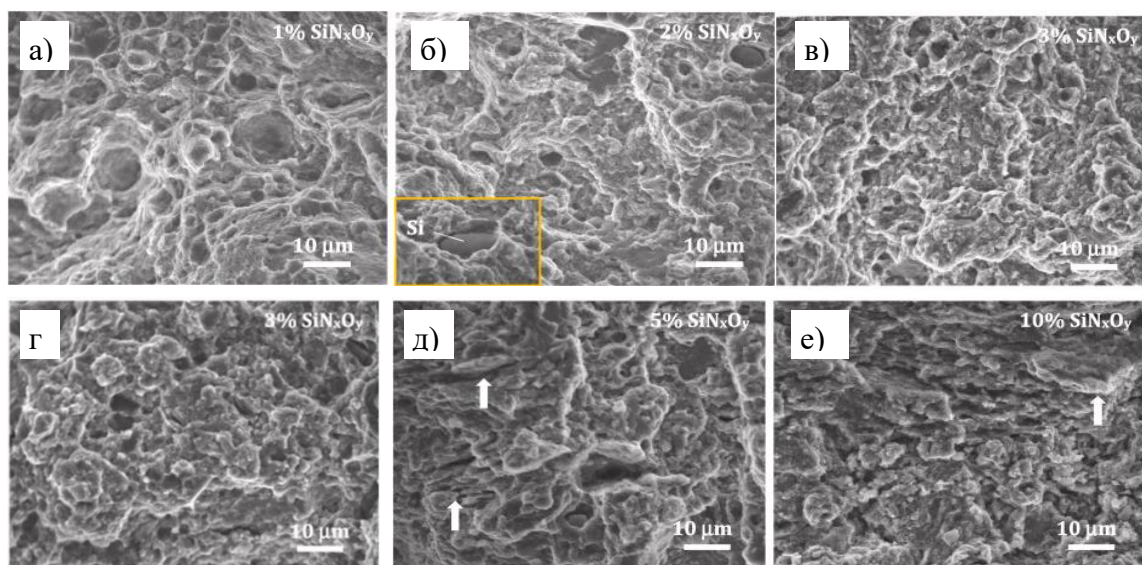


Рисунок 41 – РЭМ изображения разрушения композитов Al- SiN_xO_y после испытаний на растяжение при 25 °C (а-в, д,е) и 500 °C (г).

Соответствующая элементная карта распределения ЭДРС (рис. 40б) показывает, что эти области богаты Si. При испытании при повышенных температурах микроструктура в

зоне разрушения (рис. 41г) заметно не меняется по сравнению с поверхностью разрушения при комнатной температуре (рис. 41в). При содержании SiN_xO_y 5% и выше поверхности разрушения имеют характерные признаки хрупкого разрушения (рис. 41д и е): рыхлая поверхность с множеством разъединенных структурных элементов с острыми краями (показаны стрелками) [107].

4.5 Дислокационная структура после испытаний на растяжение при комнатной и повышенной температуре и связанные с ней механизмы упрочнения

Приведенные выше результаты структурного анализа показывают, что композиты Al- SiN_xO_y имеют иерархическую структуру, состоящую из наноразмерных зерен Al и наноразмерных выделений AlN, Al_2O_3 и SiO_2 с бимодальным распределением по размерам: приблизительно 50-150 нм и 3-10 нм. Повышение прочности композиционного материала часто связано с сочетанием нескольких механизмов упрочнения, таких как уменьшение размера зерна металла (эффект Холла-Петча), дисперсионное упрочнение термически стабильными однородно распределенными включениями на различных размерных уровнях, упрочнение за счет образования твердого раствора, дислокационное упрочнение и упрочнение границ зерен (интерфейсов).

Чтобы объяснить высокие механические свойства композитов Al- SiN_xO_y , материалы, которые испытывали значительные напряжения, были тщательно охарактеризованы с помощью ПЭМ. Типичная дислокационная структура композита Al-3%(SiN_xO_y) после испытания на растяжение при 25 °C показана на рис. 45. Высокая плотность дислокаций ($\sim 2 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$) наблюдается внутри мелкого зерна Al размером ~ 80 нм (рис. 42а).

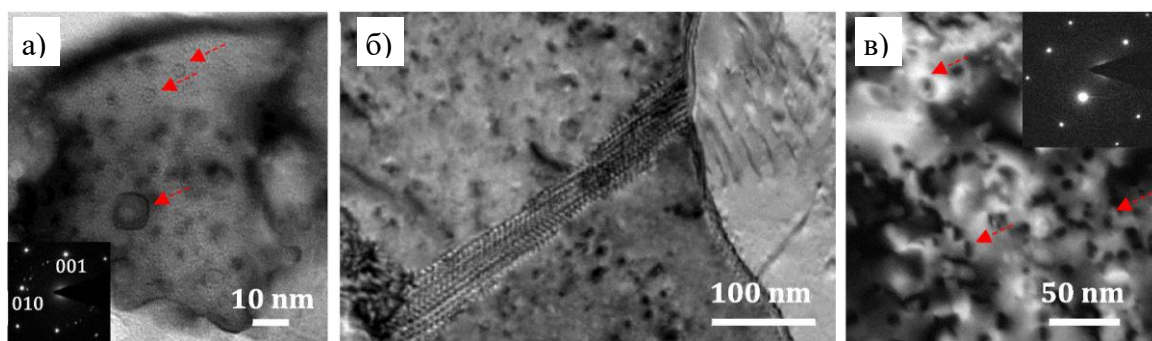


Рисунок 42 – ПЭМ-изображения и соответствующая SAED картина (вставки в (а) и (в)), показывающая дислокационную структуру в композите Al-3%(SiN_xO_y) после испытания на растяжение при 25 °C. Дислокационные петли показаны стрелками.

Дислокационные петли видны как темные/светлые диффузные круги. Дефекты могут быть преобладающими местами зарождения этих дислокаций. Дислокации накапливаются в нанозернах и обеспечивают деформационное упрочнение. В мелкозернистых материалах с высокой объемной долей интерфейсов вероятность зарождения дислокаций на дефектах границ зерен возрастает. На рис. 42б показаны две дислокационные стенки, одна из которых остановлена границей зерна металла, а другая зажата между границами зерен в месте сужения зерна. Это показывает, как границы зерен ограничивают движение дислокаций, что приводит к высоким напряжениям и деформационному упрочнению (дислокационное упрочнение). Двигаясь внутри зерен Al, дислокации достигают противоположной границы раздела, где они могут аннигилировать. Этот механизм деформации способствует повышению пластичности. Кроме дислокационных стенок и петель, никаких других структурных элементов внутри зерен Al, таких как включения, на рис. 42 не наблюдается. Дифракция электронов с выделенной области (SAED) (рис. 42в (вставка)) не показывает никаких дополнительных рефлексов, кроме отражений от Al, что также указывает на отсутствие дополнительных включений. Таким образом, микроструктура этих зерен Al отличается от структуры зерна Al с мелкими включениями размером 3-10 нм [107].

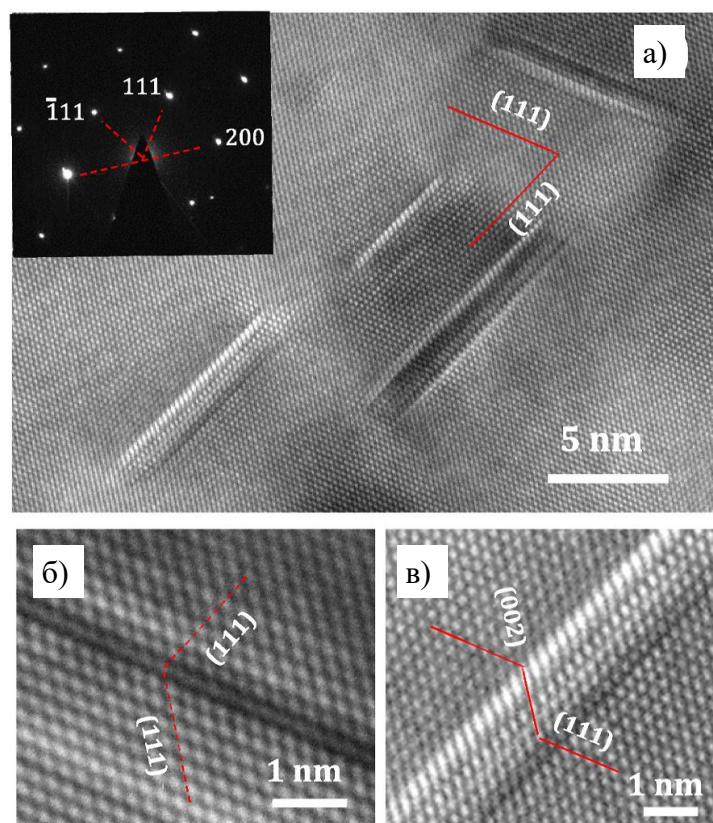


Рисунок 43 – Линейные дефекты в зернах Al, образовавшиеся во время испытания на растяжение при комнатной температуре

На рис. 43 показаны линейные дефекты, образовавшиеся внутри зерен Al после испытания композита Al-3%(SiN_xO_y) на растяжение при комнатной температуре. Эти полосы, наблюдаемые вдоль оси зоны <011>, представляют собой микродвойники и/или дефекты упаковки (ДУ), сформированные почти исключительно вдоль плоскостей (111). ДУ довольно широкие, с шириной в плоскости (111) 3,5-12 нм. Такая большая ширина может быть объяснена малым размером зерна Al и высокой плотностью дислокаций.

Двойникование и скольжение дислокаций внутри металлических зерен – два конкурентных механизма пластической деформации. В Al, с большим числом систем скольжения и высокой энергией дефектов упаковки, двойникование затруднено [148]; поэтому материал преимущественно деформируется за счет скольжения дислокаций или поперечного скольжения. Скольжение является очень эффективным механизмом снятия деформации. Пластическая деформация сопровождается образованием и скольжением дислокаций, за которым следует образование полос скольжения и очень плотных дислокационных стенок [149]. Дефекты упаковки редко наблюдаются в крупнозернистых сплавах Al, но обычно возникают в мелкозернистых материалах [150]. Для объяснения образования дефекта упаковки в нанокристаллическом Al была предложена модель, основанная на частичных дислокациях [151]. Дефекты упаковки могут служить барьерами и ловушками для дислокаций, повышая прочность и пластичность [152], а также предотвращая растрескивание за счет снятия сосредоточенного напряжения в трещине [153].

Помимо границ зерен металла, дислокации могут быть захвачены упрочняющими наночастицами. Это показано на рис. 44а и б, где дислокационная стенка задерживается выделениями, расположенными на границах зерен Al или вблизи них. Внутри зерна Al наблюдается высокая плотность дислокаций, которые не выходят за границы зерна. Дислокации, края которых уперлись в наночастицы, показаны на рис. 44в. Как видно в верхней части ПЭМ-изображения, наночастицы блокируют дислокации так же, как и на границах зерен Al (рис. 42б). Наночастицы, расположенные внутри зерна и на границах раздела (показанные на рис. 44в маленьким и большим пунктирными кольцами, соответственно), препятствуют скольжению дислокаций из одного нанозерна Al в другое. Эти результаты свидетельствуют о механизмах дисперсионного упрочнения и упрочнения по Оровану. Кроме того, бимодальная микроструктура с мелкими (3-10 нм) и крупными (50-150 нм) керамическими включениями более устойчива к распространению трещин [107].

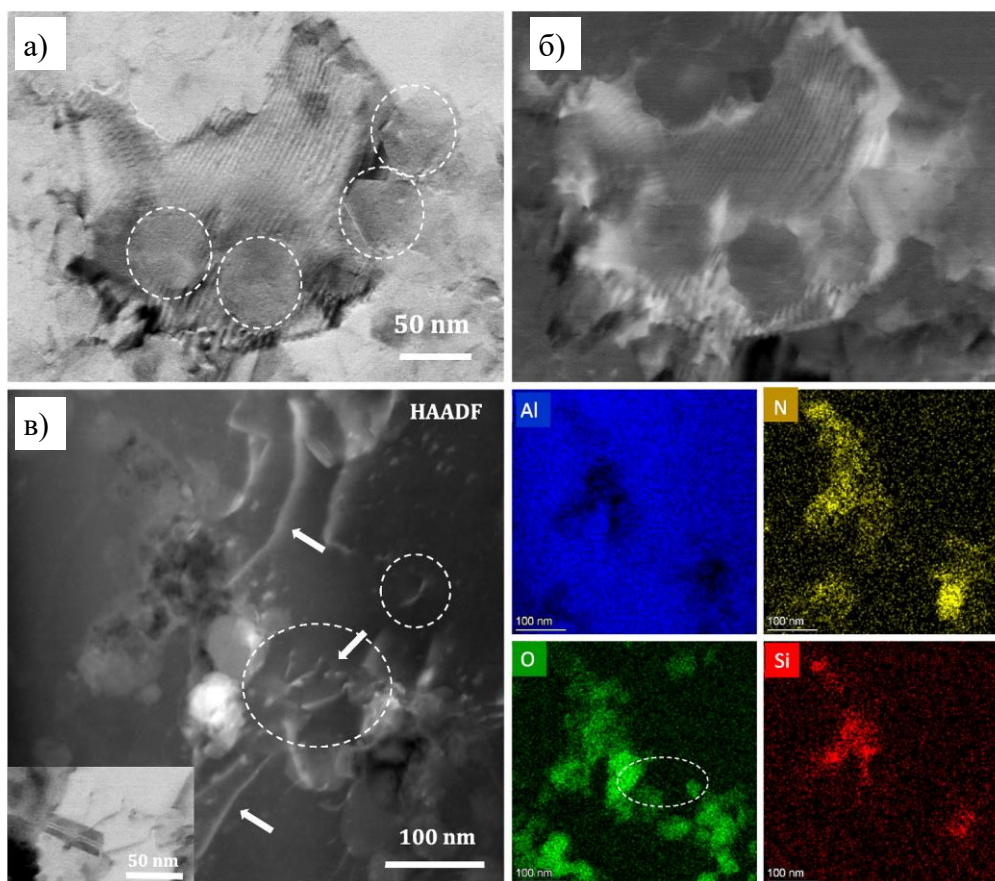


Рисунок 44 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения, показывающие стенку дислокаций, задержанную наночастицами. HAADF-ПЭМ изображение (в) с соответствующим светлопольным изображением (вставка) и карты элементов ЭДРС, показывающие дислокации, захваченные упрочняющими наночастицами. Композит Al-3%(SiN_xO_y) после испытания на растяжение при 25 °С.

Также важно отметить, что, во время ИПС, реактивный аморфный SiN_xO_y легко реагирует с Al, образуя нанofазы AlN, SiO₂ и Al₂O₃ с прочными границами раздела Al/AlN и Al/Al₂O₃ [154]. Термостойкие керамические наночастицы с прочными межфазными связями способны передавать и выдерживать большие деформационные нагрузки при комнатной и повышенных температурах. Наночастицы, расположенные на границах зерен металлов, способствуют повышению их прочности, предотвращая скольжение и вращение зерен, а также препятствуя образованию зернограницных трещин. Таким образом, зернограницное упрочнение является дополнительным механизмом упрочнения. Было показано, что при взаимодействии Al с SiO₂ происходит рост Al₂O₃ за счет уменьшения SiO_x, оставляя избыток Si на границе раздела [107, 155].

4.6 Выводы по главе

В данной главе объединены два подхода к созданию высокопрочных материалов на основе Al: дисперсионное упрочнение и стабилизация наноразмерных зерен Al зернограницными включениями. Для этого аморфная фаза SiN_xO_y (1, 2, 3, 4, 5 и 10 вес. %) использовалась в качестве реактивной добавки к субмикронному порошку Al. Композиты Al- SiN_xO_y были получены методами высокоэнергетического шарового размола и искрового плазменного спекания. Химические реакции между а- SiN_xO_y и Al привели к образованию наноразмерных фаз AlN, Al_2O_3 и SiO_2 , расположенных на границах зерен Al и внутри металлической матрицы с бимодальным распределением размеров: приблизительно 50-150 и 3-10 нм. По сравнению с неупрочненным Al, добавление 3% SiN_xO_y увеличило твердость на 464%, прочность на растяжение на 103% (25 °C), 84% (300 °C) и 86% (500 °C), прочность на сжатие на 200% (25 °C), 164% (300 °C) и 192% (500 °C), а также сопротивление ударному износу на 33-46%. ПЭМ анализ микроструктуры после деформации позволил определить типы дефектов и помог объяснить механизмы деформации и упрочнения. Полученные результаты важны для разработки композитов на основе Al, способных работать в расширенном диапазоне температур.

ГЛАВА 5. Металломатричный композит Al-Al₂O₃

5.1 Микроструктура композитов Al-Al₂O₃

РЭМ-изображения исходных порошков Al и Al₂O₃ представлены на рис. 45а,б. Частицы порошка Al имеют сферическую форму, их размер варьируется от 25 до 500 нм, при этом большинство наночастиц имеют размер порядка ~80 нм (рис. 45д). Их поверхность покрыта тонким аморфным слоем оксида/гидроксида алюминия толщиной ~ 16 нм, независимо от размера частиц (рис. 45а (вставка)). Анализ ЭДРС показывает, что частицы Al содержат 86,5 ат.% Al и 13,3 ат.% О. Оксидный слой в Al с диаметром 80 нм составляет около 10,5 об.%. Субмикронные частицы оксида алюминия имеют сферическую форму с размером в диапазоне 10-500 нм, а большинство из них имеют размер ~40 нм (рис. 45е).

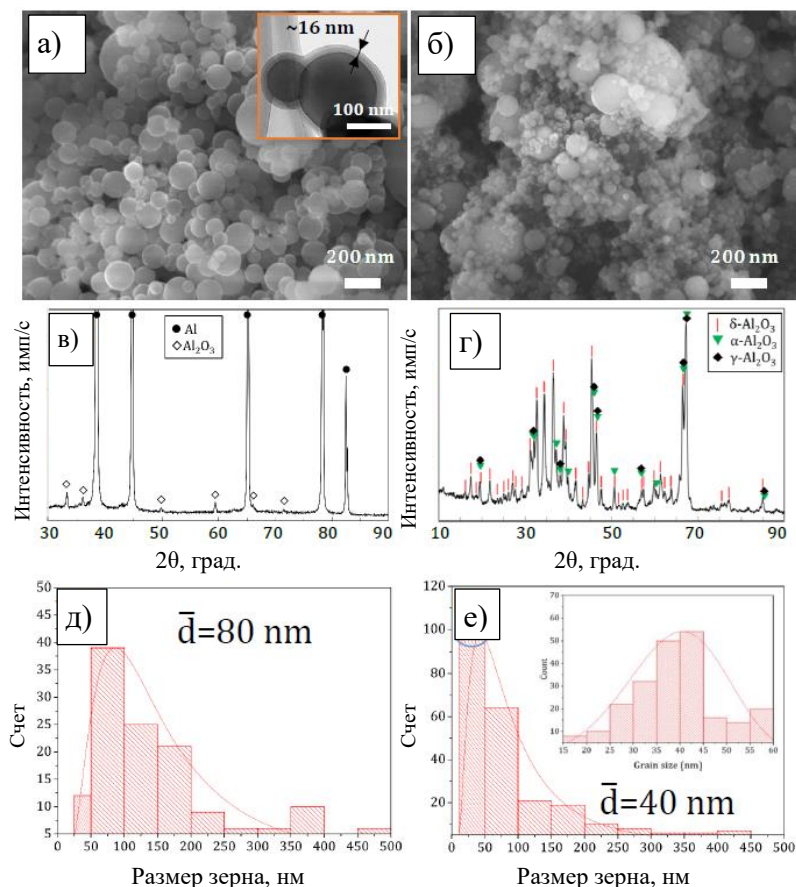


Рисунок 45 – РЭМ-изображения исходных порошков Al (а) и Al₂O₃ (б) и распределение частиц по размерам: Al (д) и Al₂O₃ (е). Оксидный слой на поверхности частиц Al (вставка в (а)). Рентгеновские дифракционные картины Al (в) и Al₂O₃ (г).

На рис. 46в, г представлены рентгенограммы порошков Al и Al₂O₃. В дополнение к основному металлическому компоненту, на рентгенограмме порошка Al видны пики

низкой интенсивности от Al_2O_3 . Фазы оксида алюминия в порошке Al_2O_3 присутствует в трех структурных компонентах: 70,1% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (карточка ICDD 00-056-1186), 15,2% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (карточка ICDD 00-050-1496) и 14,7% $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (карточка ICDD 01-074-46290).

Микроструктура порошковой смеси Al-3 вес.% Al_2O_3 (Al-3) показана на рисунке 49. Видно, что после ВЭШР частицы в основном сохраняют свой размер и сферическую морфологию. Наличие тонкого оксидного слоя на поверхности частиц Al предотвращает их агломерацию. Иногда две наночастицы Al сливались вместе, образуя агломерат в форме гантели (рис. 46б). Карта распределения кислорода ЭДРС показывает, что граница раздела между Al обогащена кислородом, как показано пунктиром. Интересно, что после ВЭШР внешний слой аморфной оксидной оболочки кристаллизуется в пределах 3-4 атомных слоев.

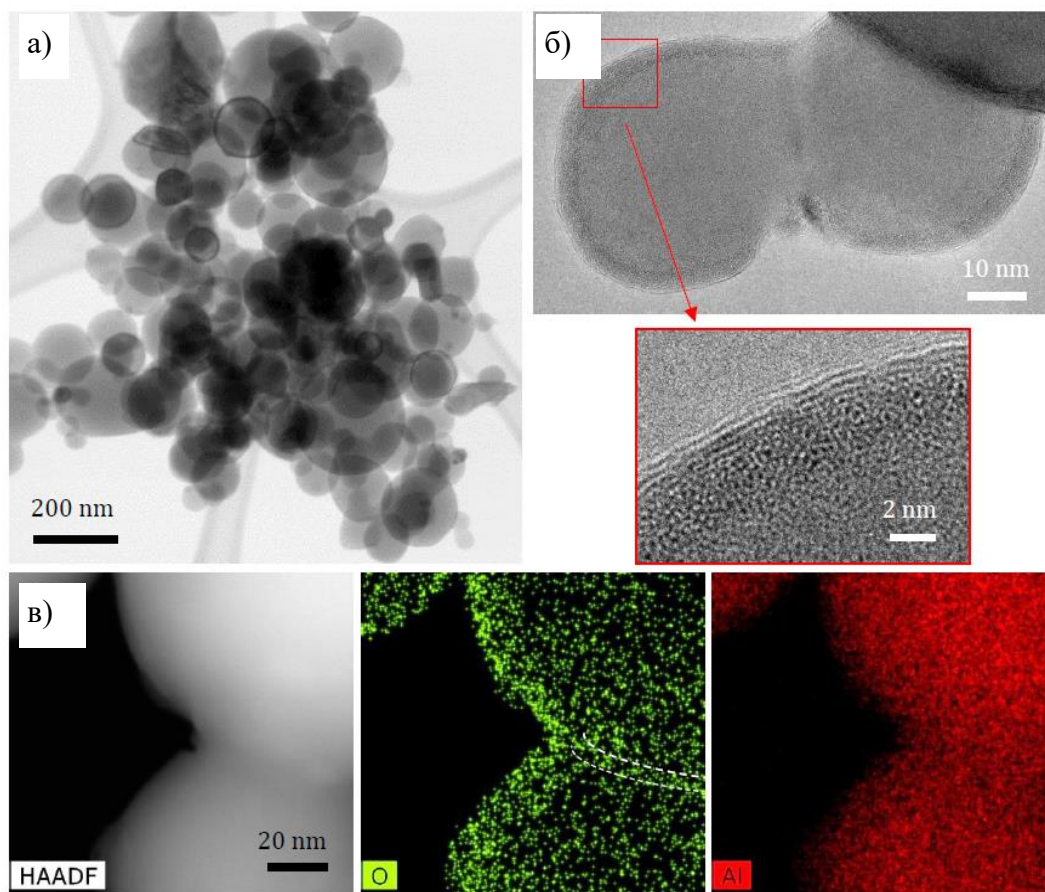


Рисунок 46 – РЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения порошковой смеси Al-3 вес.% Al_2O_3 после ВЭШР. Два слитых гантелеобразных наночастиц Al с соответствующими картами элементов ЭДРС.

Бимодальная микроструктура образца Al-3 после ИПС показана на рисунке 47а. Субмикронные зерна Al окружены мелкодисперсной композитной структурой, состоящей

из наноразмерных зерен Al и большого количества включений. Согласно рентгенограмме, Al является основной фазой в композите. Области повышенной интенсивности слева и справа от пиков Al приписываются вкладу орторомбической фазы Al_2O_3 (рис. 47б).

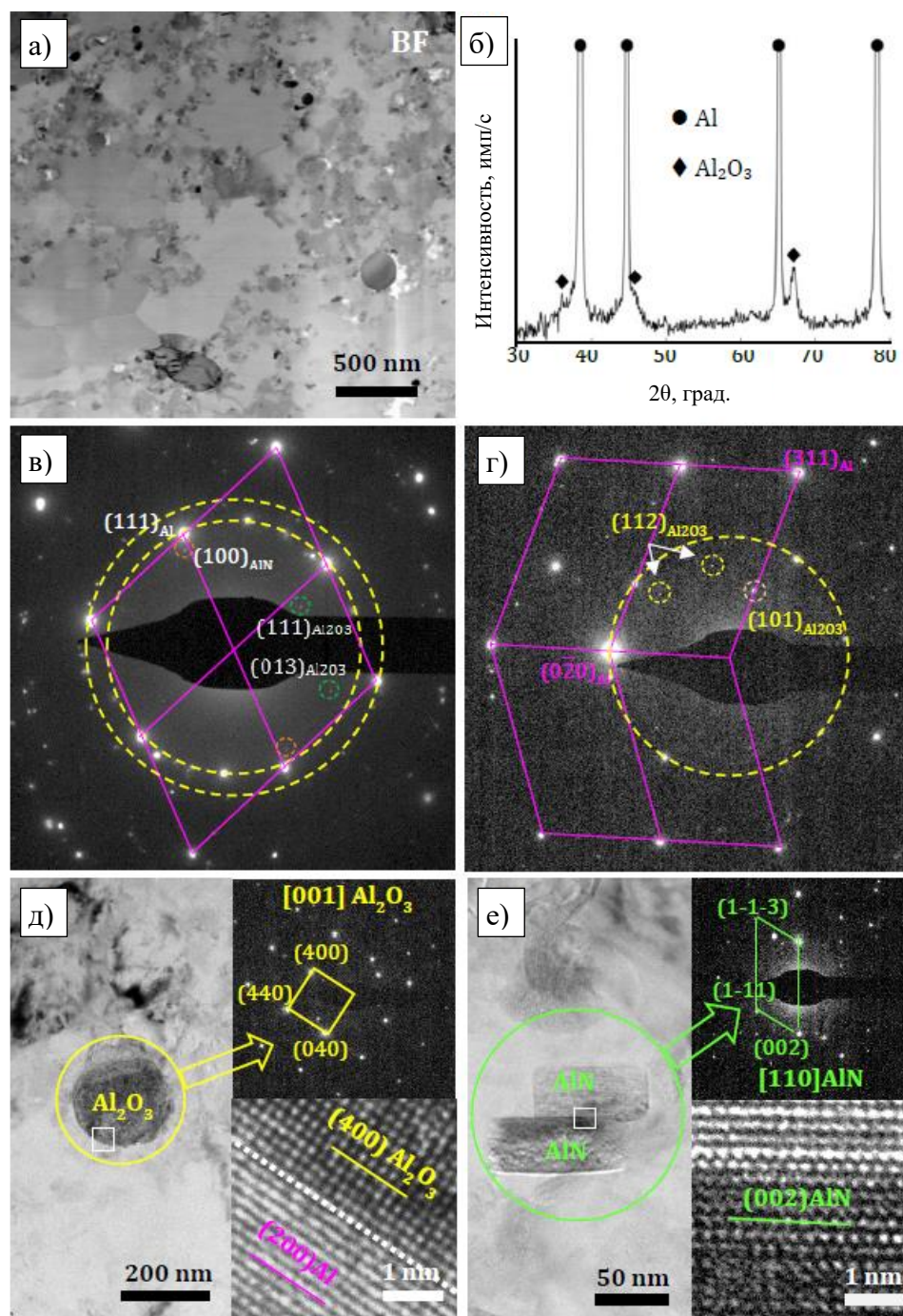


Рисунок 47 – Светлопольное ПЭМ изображение (а) и дифрактограмма (б) образца Al-3 после ВЭШР и ИПС. Электронные дифракции с выбранной области (SAED) ориентированные вдоль оси зоны $[01\ 1]$ Al (в) и Al (г). ПЭМ, ПЭМ высокого разрешения и SAED картины, показывающие наночастицы Al_2O_3 (д) и AlN (е).

Дифракции электронов с выделенной области (SAED) показывают отдельные характерные отражения от (111) и (013) плоскостей орторомбической фазы Al_2O_3 , (101) и (112) плоскостей тригональной фазы Al_2O_3 (mp-1143, R3 c) и (100) плоскостей фазы AlN (рис. 47в,г). Присутствие наночастиц Al_2O_3 и AlN было дополнительно подтверждено ТЭМ-изображением высокого разрешения и соответствующим SAED (рис. 47д,е). Относительно крупное сферическое включение представляет собой Al_2O_3 . Наночастицы AlN имеют характерную огранку и размер 35-125 нм. Эти частицы могли образоваться в результате реакции Al с азотом во время отделения налипших на стенки стакана порошков на воздухе.

Структура композита $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ была далее изучена с помощью метода ПЭМ и соответствующих карт ЭДРС (рис. 48). Видно, что зерно Al субмикронного размера (G1) окружено богатыми кислородом соединениями, которые образуют 3D оксидный скелет (рис. 48а,б).

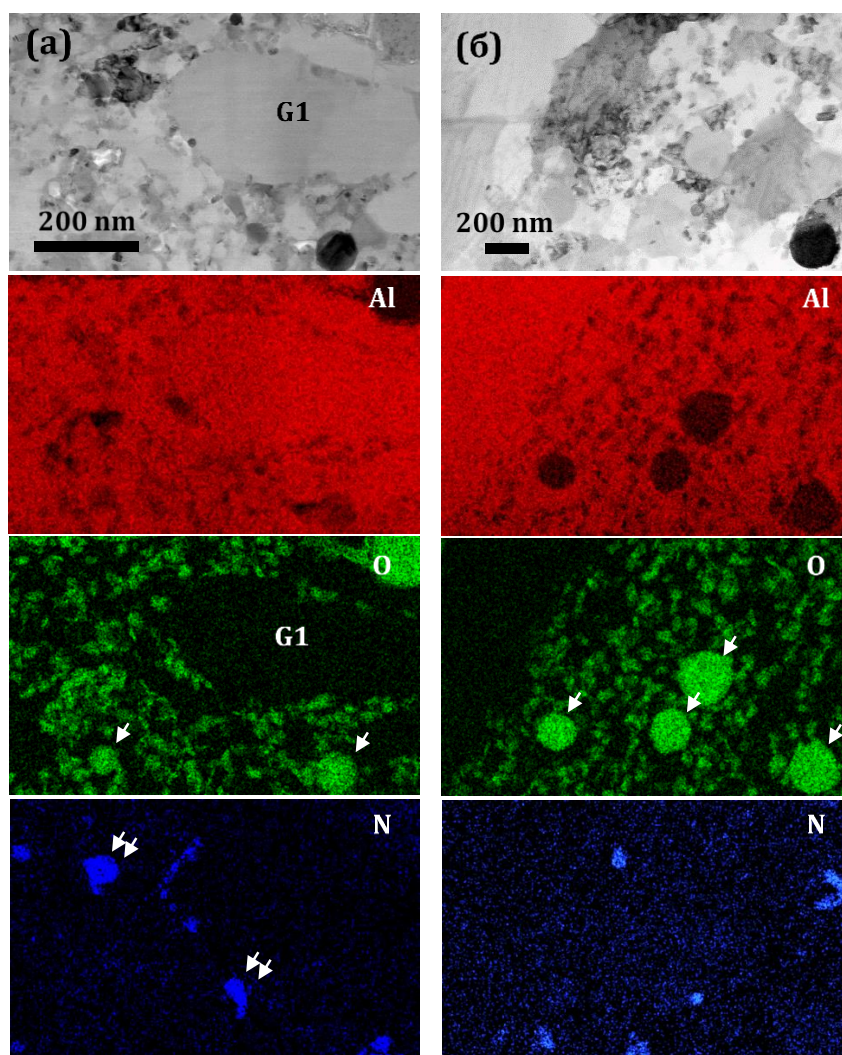


Рисунок 48 – Светлопольное (а, б) ПЭМ-изображения образца Al-3 и соответствующие элементные карты ЭДРС.

Высокое содержание кислорода и пониженное содержание алюминия в этих областях позволяет предположить, что наночастицы Al_2O_3 , близко расположенные или прилегающие друг к другу, образуют оксидную сеть. Эти наночастицы Al_2O_3 не имеют характерной формы и образуются из аморфного поверхностного оксидного слоя, покрывающего исходные порошки Al во время ВЭШР и искрового пробоя во время ИПС. Помимо оксидного каркаса, внутри композитной структуры видны сферические частицы оксида алюминия, которые входили в состав исходной порошковой смеси Al- Al_2O_3 (показаны стрелками) (рис. 48а,б). По данным ЭДРС-анализа, наночастицы AlN также присутствуют в качестве упрочняющей фазы. На рис. 49а,б показаны светло- и темнопольные ПЭМ-микрофотографии отдельного зерна Al.

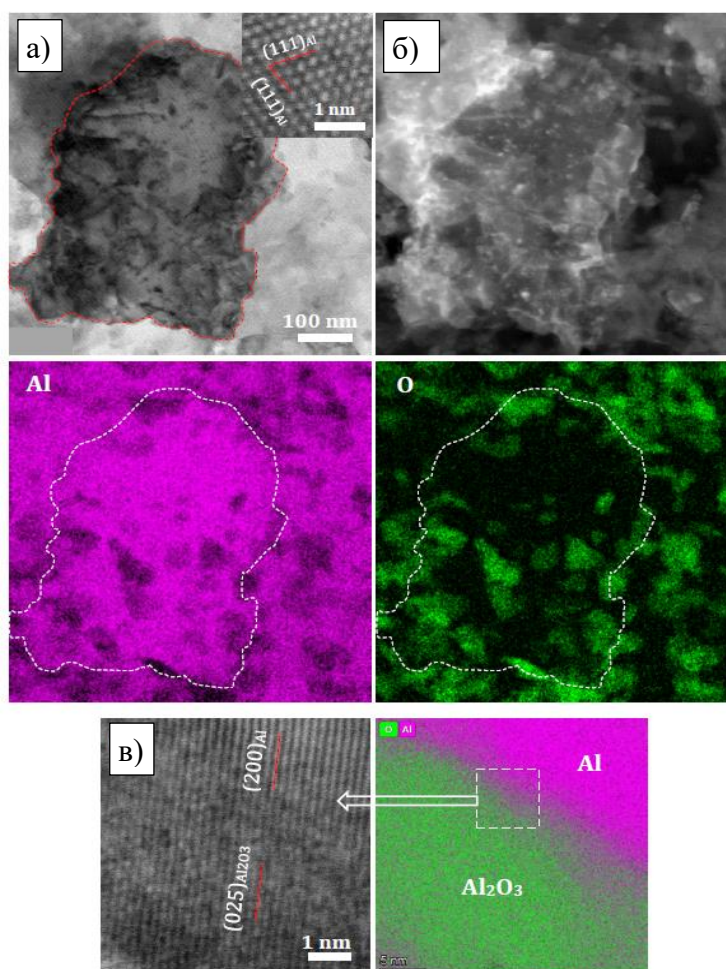


Рисунок 49 – Светлопольное со вставкой изображения высокого разрешения (а) и темнопольное (б) ПЭМ – изображение зерна Al (ось зоны - $[110]$) и соответствующие карты ЭДРС Al и O. Высокоразрешающее ПЭМ-изображение (в) и соответствующая карта элементов ЭДРС, показывающая когерентную границу, раздела Al/ Al_2O_3 . Плоскости (025) Al_2O_3 ($d = 0,202$ нм) идеально совпадают через интерфейс с плоскостями (200) Al ($d = 0,202$ нм).

Зерно имеет размер приблизительно $380 \times 550 \text{ нм}^2$ и содержит большое количество микроструктурных дефектов. Зерно Al окружено оксидными наночастицами, которые лежат в плоскости изображения и под ней, и хорошо видны на соответствующей карте ЭДРС распределения кислорода. На рис. 49в показана граница раздела Al/Al₂O₃, наклоненная к плоскости изображения. Плоскости (025) Al₂O₃ идеально совпадают с плоскостями (200) Al, образуя когерентную границу зерен (как имеющие одинаковое межплоскостное расстояние 0,202 нм).

Микроструктура композита Al/Al₂O₃ после испытаний на растяжение при комнатной температуре представлена на рисунке 50. ПЭМ-изображения показывают, какие типы дефектов образуются в материале во время деформации.

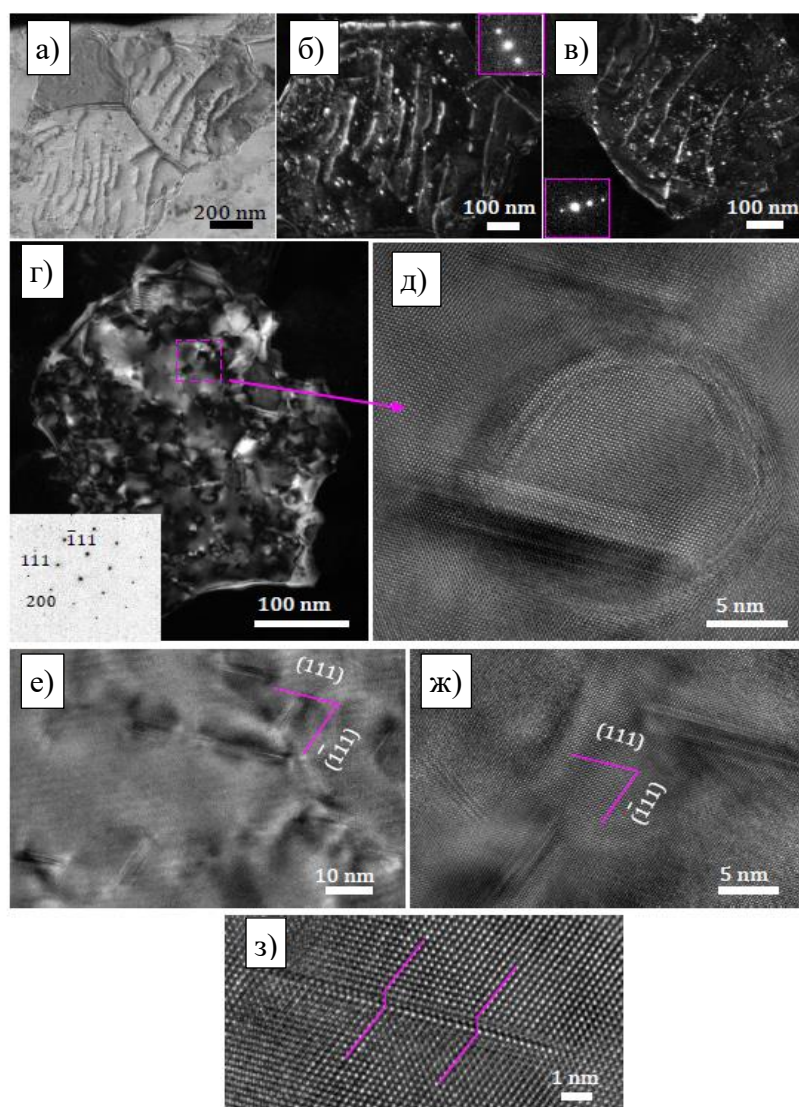


Рисунок 50 – Композит Al/Al₂O₃ после испытания на растяжение при К_т. Светлопольное (а) и темнопольное (б,в) ПЭМ-изображения. Темнопольное ПЭМ-изображение зерна Al размером около 300 нм (г) и ПЭМ-изображение высокого разрешения дислокационной петли, пересекающей с двойником (д).

На рисунке 49а-в показаны дислокации, локализованные внутри зерен Al размером 600-700 нм. Дислокации задерживаются границами зерен, что обеспечивает их высокую плотность. На рисунке 49г представлена темнопольная ПЭМ-микрофотография отдельного зерна Al размером около 300 нм, ориентированного вдоль оси $\langle 011 \rangle$ зоны. Внутри зерна наблюдается высокая плотность дислокаций, среди которых можно выделить дислокационные петли и двойники/дефекты упаковки, сформированные исключительно вдоль плоскостей (111) (рис. 49д). Многочисленные дислокационные петли также видны как темные/светлые диффузные круги на ПЭМ-изображениях в светлом/темном поле (рис. 51). Относительно широкие (~3.5 нм) и узкие (два атомных слоя) планарные дефекты присутствуют внутри металлической матрицы (рис. 50е-з).

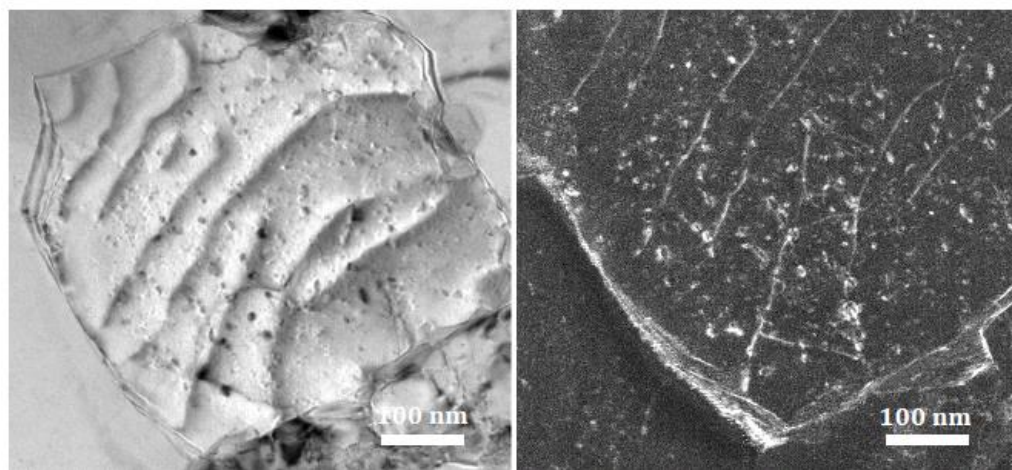


Рисунок 51 – ПЭМ изображения дислокационной структуры зерна Al после деформации на растяжение.

Вклад упрочняющих частиц, принимающих на себя часть приложенной нагрузки, можно продемонстрировать на примере наночастиц AlN. На рисунке 52 показана дислокационная сетка внутри зерна AlN после растягивающей деформации при K_T . Все дислокации локализованы внутри зерна.

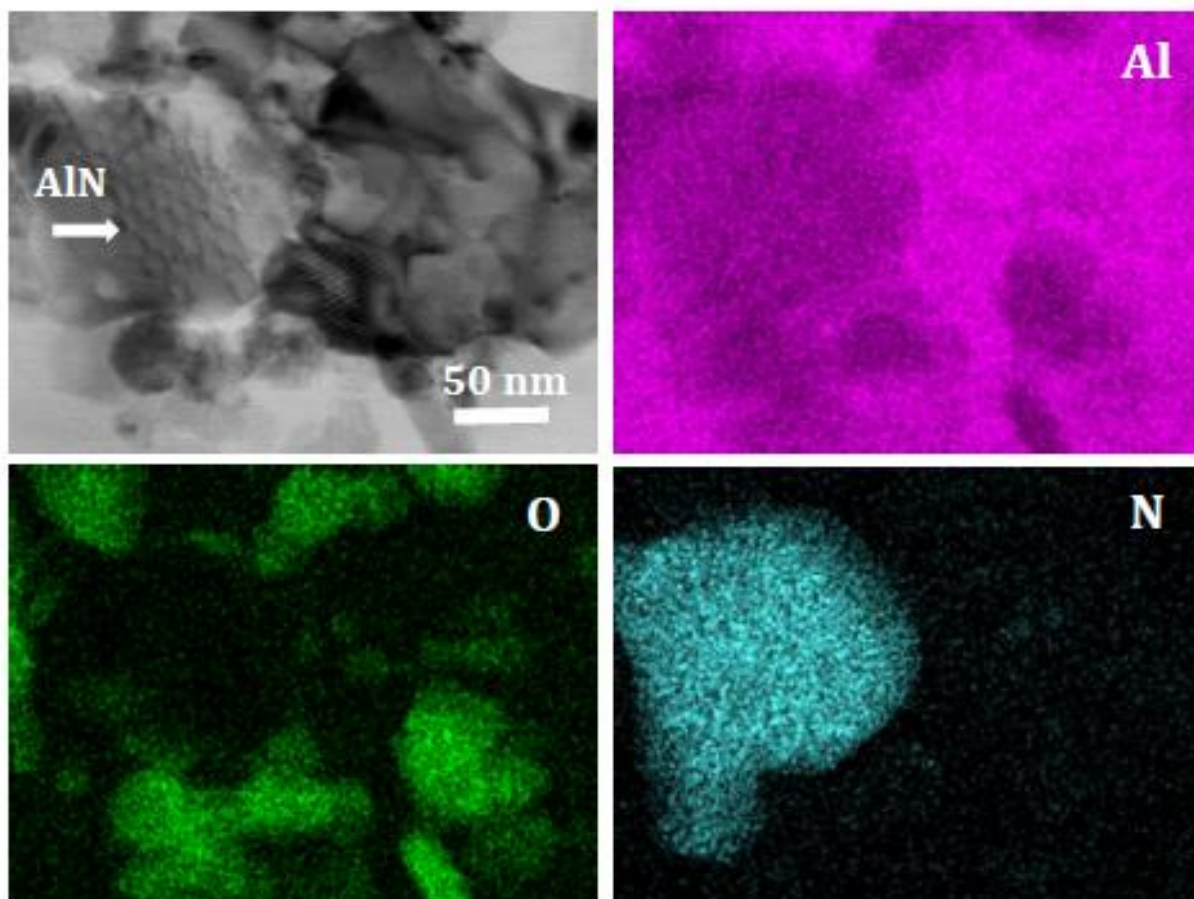


Рисунок 52 – Светлопольное ПЭМ-изображение, показывающее дислокационную сетку в AlN после деформации на растяжение, и соответствующие карты распределения элементов ЭДРС.

5.2 Результаты исследования механических свойств

5.2.1 Микротвердость

Значения твердости композитов в зависимости от их плотности показаны на рисунке 53. Контрольный образец, полученный только из нанопорошка Al, имеет твердость 73 HV5. Как и ожидалось, с увеличением содержания оксида алюминия твердость увеличивалась и достигла 154 HV5 при 20 вес.% Al_2O_3 . По сравнению с Al без добавок, плотность постепенно увеличивается от 2,66 (Al-0) до 2,71 г/см³ (Al-3), затем не меняется при 3-5 вес.% Al_2O_3 , а затем резко увеличивается до 2,76 (Al-10 и Al-20).

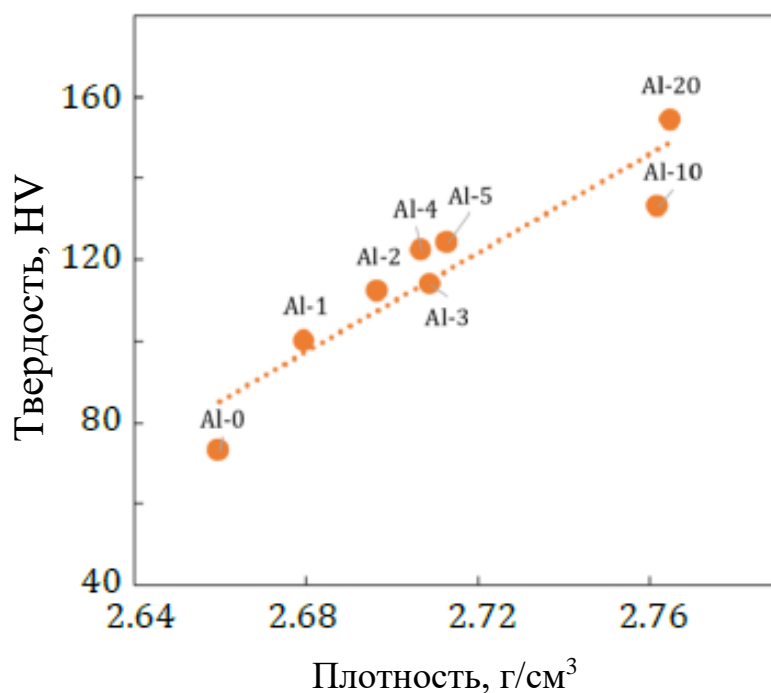


Рисунок 53 – Зависимость твердости материалов Al (Al-O) и Al/Al₂O₃ (Al-1 - Al-20) от их плотности.

5.2.2 Прочность при одноосном растяжении и сжатии

Характерные кривые напряжение-деформация при растяжении и сжатии исходных образцов, полученных из порошка Al, и композитов Al/Al₂O₃, испытанных при 25 и 500 °C, представлены на рисунке 54. Средние значения σ_b и $\sigma_{сж}$ (МПа), а также удлинения до разрушения (ϵ_l , %) представлены в таблице 5. Предел прочности при растяжении K_T увеличивается, начиная со 194 МПа (Al), достигает максимума 512 МПа при 3 вес.% Al₂O₃, а затем снижается до 160 МПа при 20 вес.% Al₂O₃ (рис. 54а). Кривые напряжения-деформации композитов Al и Al/Al₂O₃ демонстрируют области упругости, деформационного упрочнения и разрушения (рис. 55а). По сравнению с исходным Al, значение σ_b образца Al-3 увеличивается в 2,6 раза. При температуре 500 °C этот образец также демонстрирует максимальное значение σ_b 280 МПа (увеличение в 1,8 раза). Эти высокие значения σ_b были достигнуты при повышенных удлинениях 17,9 % (25 °C) и 15 % (500 °C), что всего на 28 и 18,5 % меньше, чем в образце без добавок Al₂O₃ (табл. 5).

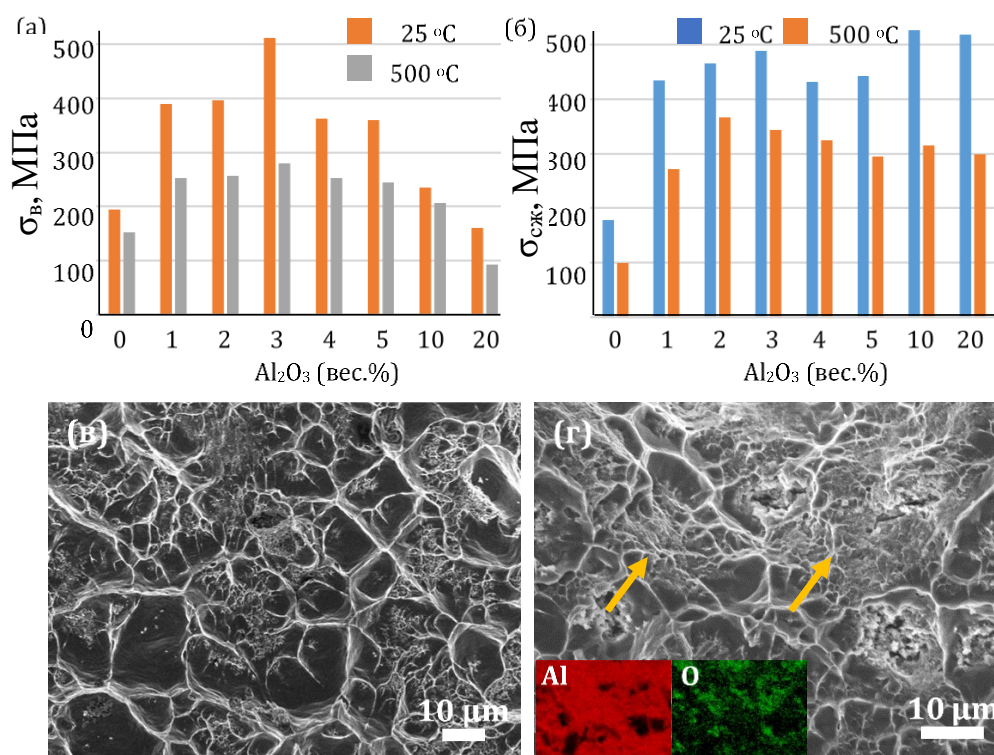


Рисунок 54 – Значения предела прочности на растяжение (а) и сжатие (б) композитов Al и Al/ Al_2O_3 . РЭМ изображения поверхности разрушения образца Al-3 после испытаний на растяжение при 25 °C (в) и 500 °C (г). Стрелками показаны обогащенные кислородом области, которые имеют более хрупкое разрушение.

Таблица 5 – Механические свойства КМ Al- Al_2O_3

Образец	Твердость (HV_5)	Сжатие				Растяжение			
		RT		500 °C		RT		500 °C	
		$\sigma_{сж}$ (МПа)	El (%)	$\sigma_{сж}$ (МПа)	El (%)	σ_b (МПа)	El (%)	σ_b (МПа)	El (%)
Al-0	73±8	178±8	19.4±1.1	100±5	12.8±1	194±5	18.2±0.8	153±10	14.7±1
Al-1	100±9	434±9	12.5±1.1	272±8	10.6±1	389±7	9.3±0.2	253±3	7.5±0.2
Al-2	112±5	466±6	28.1±1.0	366±5	24.2±2	396±15	10.7±1.6	256±8	7.0±0.8
Al-3	114±5	489±10	17.8±1.8	344±7	18.2±0.8	512±20	12.1±2	280±11	7.5±0.7
Al-4	122±8	432±7	9.1±0.7	324±8	21.1±1.1	362±10	6.5±1	252±11	7.2±0.4
Al-5	124±4	442±10	16.1±1.2	295±2	19±0.5	360±15	11.8±1.3	245±9	8.2±0.6
Al-10	133±7	526±11	16.7±1.9	315±12	13.2±0.8	356±7	4.2±1.1	206±3	5.5±1.1
Al-20	154±10	518±8	4.8±1	299±10	6±0.4	160±5	1.5±0.9	93±3	2.5±0.9

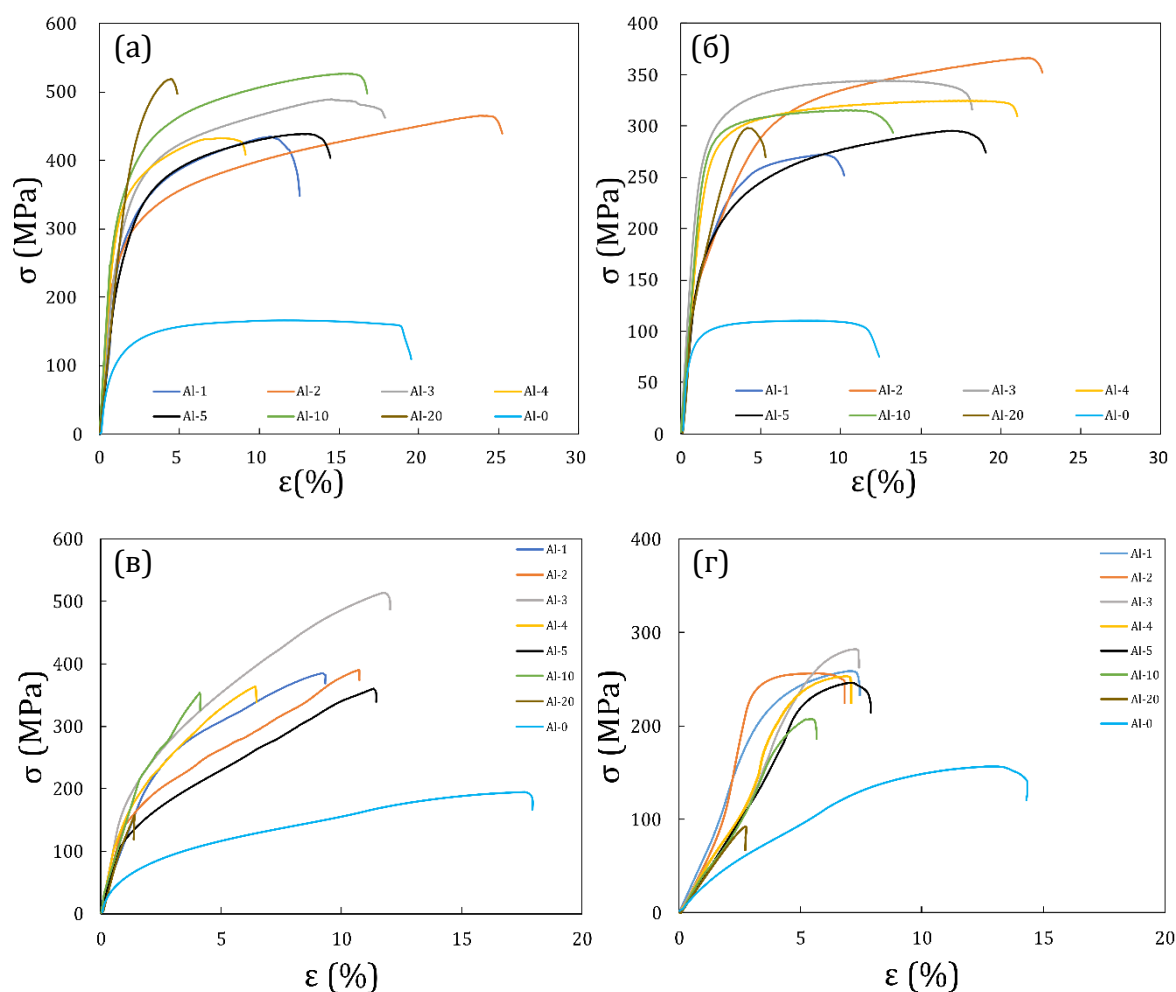


Рисунок 55 – Характерные кривые напряжение-деформация при сжатии (а, б) и растяжении (в, г) образцов Al и Al/Al₂O₃, испытанных при 25 °C (а, в) и 500 °C (б, г). Al-0 - Al, Al-1 - Al-1% Al₂O₃, Al-2 - Al-2% Al₂O₃, Al-3 - Al-3% Al₂O₃, Al-4 - Al-4% Al₂O₃, Al-5 - Al-5% Al₂O₃, Al-10 - Al-10% Al₂O₃, Al-20 - Al-20% Al₂O₃.

Зависимость прочности при сжатии от содержания Al₂O₃ не имеет ярко выраженного максимума (рис. 54б). Значения $\sigma_{сж}$ при K_T увеличиваются от 178 МПа (Al) до 489 МПа (Al-3), немного снижаются при 4 и 5 вес.% Al₂O₃ (образцы Al-4 и Al-5), а затем снова увеличиваются при более высоком содержании порошка Al₂O₃ (10 и 20 вес.%). При испытании при 500 °C, $\sigma_{сж}$ увеличивается от 100 МПа (Al-0) до 366 МПа (Al-2), а затем немного снижается, оставаясь равным примерно 300 МПа при 4-20 вес.% Al₂O₃. Таким образом, по сравнению с исходным Al максимальное увеличение прочности при 500 °C составляет 266%. Однако, помимо значительного увеличения прочности на сжатие, результатом, который, возможно, является еще более важным, является увеличение пластичности. Для образца Al-2 увеличение удлинения при K_T составляет 44%. Композиты Al/Al₂O₃ с 2-5 вес.% Al₂O₃ на 42-89% более пластичны по сравнению с материалом без Al₂O₃ (табл. 5).

Высокая пластичность композитов Al/Al₂O₃ подтверждается поверхности излома образца после механических испытаний. РЭМ микрофотографии поверхности разрушения композитов Al-3 после К_т и высокотемпературных испытаний на растяжение представлены на рисунке 55в,г. Поверхности разрушения имеют характерные ячейки, что указывает на преимущественно пластический характер деформации. Видно, что области с относительно крупноячеистой структурой чередуются с областями с гораздо более тонкой структурой, что хорошо согласуется с бимодальной микроструктурой композитов Al/Al₂O₃ (рис. 47а). Карты распределения элементов ЭДРС показывают обогащенные кислородом области, которые демонстрируют более хрупкий характер разрушения.

На основании полученных результатов была предложена следующая схема формирования композитной структуры Al/Al₂O₃. Исходные частицы Al покрыты слоем аморфного оксида/гидроксида (Al(OH)₃). Хотя в процессе ВЭШР нанопорошок Al подвергается сильной деформации, частицы сохраняют свой первоначальный размер и сферическую форму благодаря защитной оксидной оболочке (рис. 56а). Этот трехмерный аморфный каркас также предотвращает рост зерен Al при последующем нагреве и ИПС. Пробой плазмы во время ИПС дополнительно нагревает и разрушает аморфный слой, превращая его в дискретные кристаллические наночастицы Al₂O₃, окружающие зерна металла (рис. 56а). Подобная микроструктура наблюдалась в композите, полученном только из нанопорошка Al, в котором упрочняющие наночастицы γ-Al₂O₃ формировались из аморфного оксидно-гидроксидного слоя, покрывающего исходные частицы Al [156]. Образование оксидного скелета также наблюдалось в композитах Al/Al₂O₃. Преобразование аморфного поверхностного слоя оксида в кристаллический Al₂O₃ происходило при нагревании выше 450 °C [157], а после отжига при 600 °C в течение 24 ч наблюдались только нанометрические частицы γ-Al₂O₃ со средним размером 28 нм на границах зерен. Поэтому можно предположить, что в нашем случае НЧ Al₂O₃ образовались не только в результате искрового пробоя, но и при нагреве до 630 °C во время ИПС.

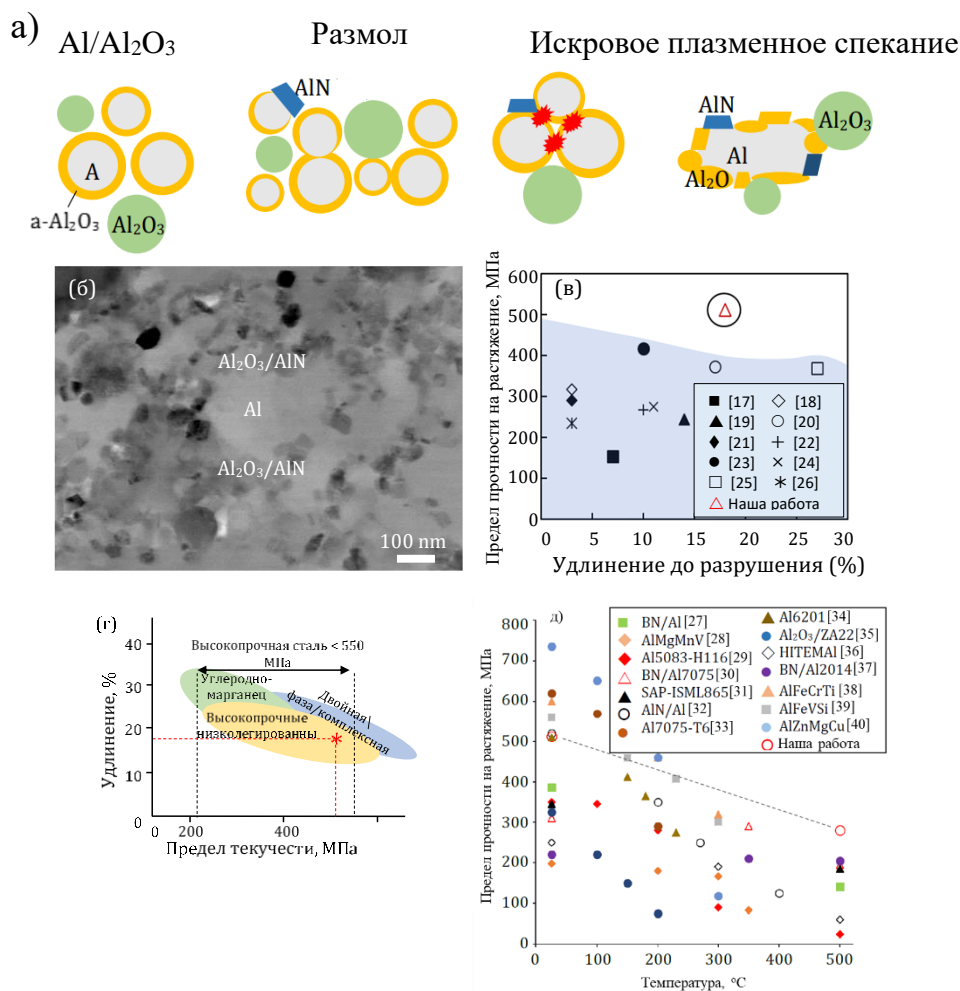


Рисунок 56 – Схема изготовления композита Al/Al₂O₃ (а), изображение ПЭМ, показывающее бимодальную микроструктуру (б), сравнение значений предела прочности на растяжение и удлинения различных композитов Al/Al₂O₃ (в), сравнение прочности и удлинения композита Al-3 с обычными высокопрочными сталями (г), сравнение значений предела прочности на растяжение композитов Al-3 при повышенной температуре с другими материалами (д).

РЭМ-изображения образцов Al-0, Al-3 и Al-10 с соответствующим распределением зерен Al по размерам представлены на рисунке 57. Видно, что, помимо нано- и субмикронных зерен Al, материалы содержат зерна размером более 1 мкм. Наблюдается структурная анизотропия, при которой зерна Al вытянуты перпендикулярно приложенной нагрузке. Формирование бимодальной микроструктуры с микронными и субмикронными зернами Al, окружающими (Al+Al₂O₃) нанокомпозит, очевидно, связано с использованием нефракционированного порошка Al с широким гранулометрическим составом (рис. 56б и 57а-в). Таким образом, композит Al/Al₂O₃ упрочняется не только за счет добавленных

частиц Al_2O_3 , но и за счет сформированного Al-керамического каркаса с нановключениями Al_2O_3 и AlN , окружающими микронные и субмикронные зерна Al.

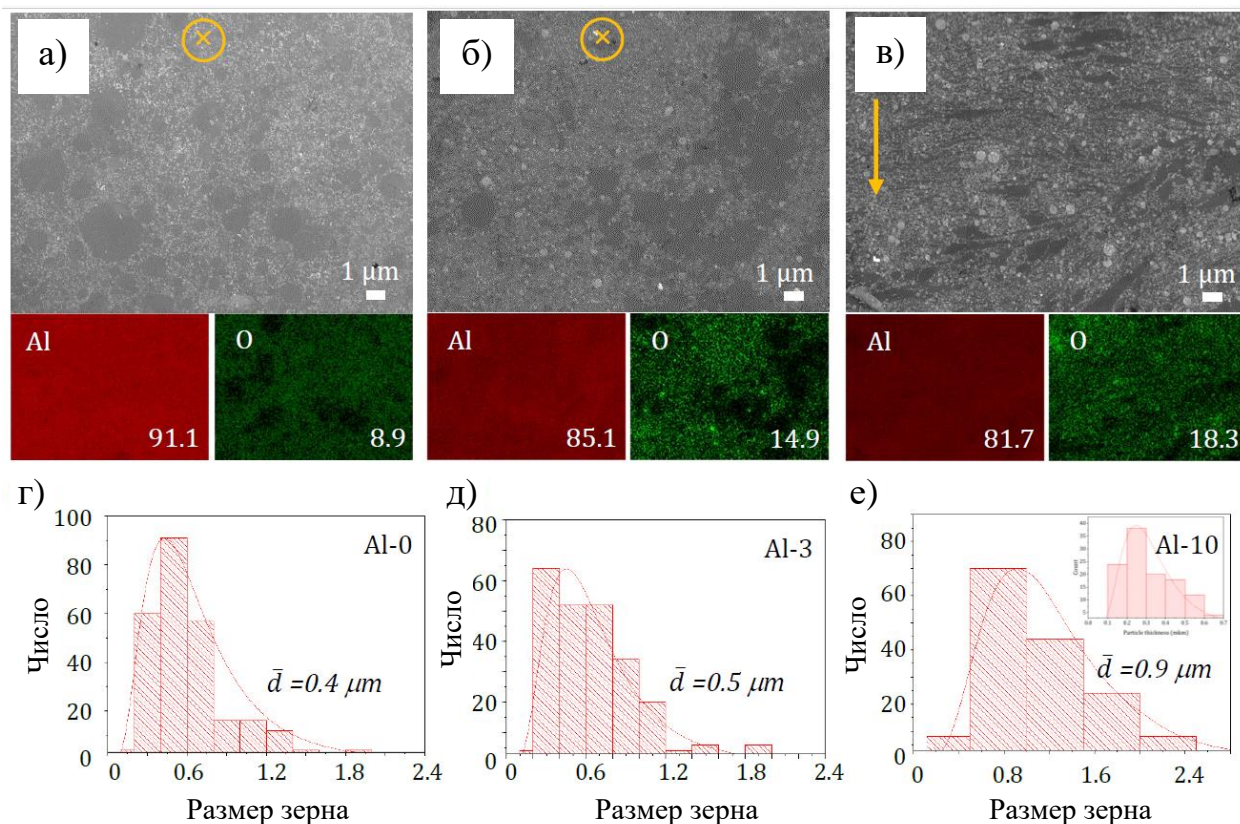


Рисунок 57 – РЭМ-изображения композитов $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с соответствующими картами распределения элементов ЭДРС и гранулометрическим составом: Al-0 (а,г), Al-3 (б,д) и Al-10 (в,е). Образцы Al-0 и Al-3 были вырезаны перпендикулярно направлению прессования, образец Al-10 был вырезан вдоль направления прессования, как показано стрелкой.

Материал $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ одновременно демонстрирует высокую прочность на растяжение/сжатие и высокую пластичность. Это объясняется образованием бимодальной структуры, в которой микронные и субмикронные зерна Al, отвечающие за пластичность, окружены металлокерамическим каркасом (состоящим из нанозерен Al и керамических наночастиц), способствующим прочности. На рисунке 56в сравниваются значения предела прочности различных композитов $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$. По сочетанию прочности на растяжение и пластичности образец Al-3 превосходит многие другие композиты $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные до настоящего времени. Прочность 512 МПа значительно выше, чем максимальная прочность, зарегистрированная для материалов Al-10SiC (317 МПа), Al-2%BN (405 МПа) и Al-3%SiN_xO_y (395 МПа). Прочность при растяжении и удлинение образца Al-3 сопоставимы с прочностью и удлинением сплава Al-7075, подвергнутого термообработке T6, который

широко используется в морской, автомобильной и авиационной промышленности. Прочность на разрыв и удлинение до разрушения материала Al/Al₂O₃ сравнимы с прочностью обычной высокопрочной стали (рис. 56г), при этом вес почти в 3 раза меньше (плотность 2,7 и 7,8 г/см³, соответственно). Наше исследование показало, что добавление оптимального количества Al₂O₃ в исходный порошок субмикронного алюминия необходимо для получения высокой прочности. Особенно важно отметить механические свойства композита Al-3 при температуре 500 °С: 344 МПа (при сжатии) и 280 МПа (при растяжении). Для сравнения, предел прочности на растяжение сплава Al-7075 снижается до 40 МПа при 370 °С. Прочность при растяжении образца Al-3 при температуре 500 градусов превосходит многие другие металломатричные композиты (рис. 56д).

Изучение микроструктуры дефектов после деформации позволило выяснить основные механизмы упрочнения. В композитном материале многие зерна Al имеют размер всего несколько сотен нанометров. Дислокации захватываются внутри одного зерна (рис. 50а-в), что приводит к их высокой плотности, повышению уровня микронапряжений и, соответственно, прочности. Повышенная пластичность объясняется тем, что дислокации не пересекают границу зерна и, по-видимому, аннигилируют внутри зерна. Наночастицы Al₂O₃ и AlN, расположенные вдоль границ зерен Al, ограничивают движение дислокаций и вносят дополнительный вклад в упрочнение за счет создания полей высоких напряжений. Кроме того, керамические наночастицы, окружающие зерна металла, могут предотвратить вращение или скольжение зерен (что особенно важно при испытаниях на сжатие) и замедлить распространение трещин. Важным наблюдением является то, что зерно AlN содержит дислокации (рис. 52), что указывает на то, что частица принимает на себя часть механической нагрузки.

Многочисленные линейные дефекты и (111) микродвойники/дефекты упаковки, наблюдаемые внутри зерен Al, также указывают на пластическую деформацию металла (рис. 53е-ж). Это хорошо согласуется с характерной ячеистой микроструктурой зоны разрушения композита после деформации при растяжении (рис. 54в,г). Прочность границы раздела металл/керамика является важным фактором прочности всего материала. Длительная ВЭШР и последующая ИПС обеспечивают высокую прочность связи Al как с образованными in-situ, так и с легированными наночастицами Al₂O₃. Прочный интерфейс может быть сформирован во время кристаллизации тонких аморфных прослоек оксида Al/оксигидрата. Например, осаждение мелких наночастиц γ-Al₂O₃ на границе зерен Al привело к увеличению прочности интерфейса на порядок. Расчеты DFT показали, что расслоение композитов на границе раздела Al/Al₂O₃ маловероятно. В наших композитах

после механических испытаний мы не наблюдали расслоения или появления трещин на границах раздела Al/Al₂O₃.

5.3 Выводы по главе

В данной главе композиты Al/Al₂O₃ с высокой прочностью на растяжение и сжатие и отличной пластичностью при 25 и 500 °С были получены с использованием субмикронных порошков Al и Al₂O₃ путем комбинации высокоэнергетического шарового размола и искрового плазменного спекания. Прочность на разрыв и удлинение до разрушения материалов Al/Al₂O₃ сравнимы с прочностью обычной высокопрочной стали при почти в 3 раза меньшем весе (плотности 2,7 и 7,8 г/см³, соответственно). Композиты Al/Al₂O₃ были упрочнены двумя типами частиц Al₂O₃, сформированными in-situ и введенными в порошковую смесь, а также небольшим количеством наночастиц AlN, образовавшихся в результате взаимодействия Al с N на воздухе на стадии ВЭШР. Полученные материалы имели бимодальную микроструктуру, состоящую из микронных и субмикронных зерен Al, окруженных каркасом Al/Al₂O₃/AlN с размером всех структурных компонентов в диапазоне 20-50 нм. Среди исследованных составов (0, 1, 2, 3, 4, 5, 10 и 20 вес.% Al₂O₃) материал Al-3%Al₂O₃ показал лучшие термомеханические свойства, такие как прочность на растяжение 512 МПа и 280 МПа и прочность на сжатие 489 МПа и 344 МПа при 25 и 500 °С, соответственно, с удлинением до разрушения 15-18%. Эти результаты показывают перспективность композитов Al/Al₂O₃ в качестве небольших изделий в автомобильной и авиационной промышленности.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что обработка исходных порошковых смесей в микроволновой аргоновой плазме является перспективным методом обеспечения равномерного распределения упрочняющей фазы в металлической матрице, достижения высокой прочности границы раздела металл/керамика, и улучшения термомеханических свойств композитов. Путем обработки в микроволновой плазме смеси порошков Al и SiC были получены композитные частицы Al/SiC с равномерно распределенными в них упрочняющими наночастицами SiC, которые были использованы в качестве готовых структурных блоков для получения композитов Al/SiC с 5, 10, и 30 вес.% SiC. Композиты Al/SiC, полученные методом импульсного плазменного спекания обработанных в микроволновой плазме порошковых смесей Al и SiC, показали прочность на растяжение на 20% выше, чем без плазменной обработки. По сравнению с алюминием без упрочняющих частиц, добавление 10 % SiC привело к повышению твердости на 480 % (145 HV10), предела прочности на растяжение на 70 % (317 МПа, 25 °C) и 95 % (238 МПа, 500 °C), предела прочности на сжатие на 135 % (578 МПа) и износостойкости на 35–50 %.

2. Комбинацией методов высокоэнергетического шарового размола и искрового плазменного спекания с использованием нанопорошков Al и аморфного α -SiN_xO_y (1, 2, 3, 4, 5 и 10 вес. %) получены композиты на основе Al с высокими термомеханическими свойствами. Композит с 3% SiN_xO_y показал превосходное сочетание твердости (116 HV5), ударной износостойкости ($2,9 \cdot 10^{-11} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ цикл}^{-1}$ при нагрузке 500 Н), прочности на растяжение 395 МПа (25 °C), 316 МПа (300 °C) и 285 МПа (500 °C), и сжатие 486 МПа (25 °C), 354 МПа (300 °C), и 307 МПа (500 °C) и относительного удлинения до разрушения (10,5–15,0 % (при растяжении) и 13,8–20,0 % (при сжатии)). Это объясняется образованием иерархической микроструктуры в результате химического взаимодействия между α -SiN_xO_y и Al, состоящей из наноразмерных фаз AlN, Al₂O₃ и SiO₂, расположенных как по границам зерен Al, так и внутри металлической матрицы с бимодальным распределением частиц по размерам (примерно 50–150 и 3–10 нм).

3. Комбинацией методов высокоэнергетического шарового размола и искрового плазменного спекания с использованием нанопорошков Al и Al₂O₃ получены композиты Al/Al₂O₃, упрочненные двумя типами наночастиц Al₂O₃: входящими в состав исходной порошковой смеси и сформированными в процессе синтеза. Среди исследованных составов (0, 1, 2, 3, 4, 5, 10 и 20 вес.% Al₂O₃) материал Al-3%Al₂O₃ показал наилучшие термомеханические свойства: предел прочности на растяжение 512 МПа и 280 МПа (25 и 500 °C) и сжатие 489 МПа и 344 МПа (25 и 500 °C) при относительном удлинении 15-18%.

Прочность композита на растяжение и относительное удлинение сравнимы с этими величинами у обычной высокопрочной стали при в 3 раза меньшем весе (плотности 2,7 и 7,8 г/см³ соответственно). Высокие значения прочности на растяжение и сжатие и превосходная пластичность композитов Al/Al₂O₃ при 25 и 500 °С объясняются формированием бимодальной микроструктуры, состоящей из микронных и субмикронных зерен Al (обеспечивающих пластичность), окруженных каркасом Al/Al₂O₃/AlN, с размером всех структурных составляющих в диапазоне 20-50 нм (обеспечивающих прочность).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Keoleian, G.A., Kar, K., 2003. Elucidating complex design and management tradeoffs through life cycle design: air intake manifold demonstration project. *Journal of Cleaner Production* 11, 61–77. [https://doi:10.1016/S0959-6526\(02\)00004-5](https://doi:10.1016/S0959-6526(02)00004-5)
2. Bertram, M., Buxmann, K., Furrer, P., 2009. Analysis of greenhouse gas emissions related to aluminium transport applications. *Int J Life Cycle Assess* 14, 62–69. <https://doi:10.1007/s11367-008-0058-0>
3. Q. Dai, J. Kelly, and A. Elgowainy. 2016. Vehicle Materials: Material Composition of U.S. Light-duty Vehicles, 1-30
4. Sujit D., Diane G. 2018. Vehicle lightweighting energy use impacts in U.S. light-duty vehicle fleet. *Sustainable Materials and Technologies*, 8, 5-13. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.04.001>
5. Das, S., 2000. The life-cycle impacts of aluminum body-in-white automotive material. *JOM* 52, 41–44. <https://doi:10.1007/s11837-000-0173-2>
6. Kojima, S., Ohmi, Y., Nakanishi, E., and Mori, T., 2003. A Study of Car Body Structure to Reduce Environmental Burdens, *SAE Technical Paper* 2003-01-2833, <https://doi:10.4271/2003-01-2833>
7. S.C. Tjong, Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties. *Adv. Eng. Mater.* 9, 639–652 (2007)
8. R. Casati, M. Vedani, Metal matrix composites reinforced by nano-particles—a review. *Metals* 4(1), 65–83 (2014)
9. C.F. Deng, D.Z. Wang, X.X. Zhang, Y.X. Ma, Damping characteristics of carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Mater. Lett.* 61, 3229–3231 (2007)
10. V.C. Nardone, K.M. Prewo, On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites. *Scr. Metall.* 20, 43–48 (1986)
11. C. Xu, K. Xia, T.G. Langdon, The role of back pressure in the processing of pure aluminum by equal-channel angular pressing. *Acta Mater.* 55, 2351–2360 (2007)
12. X. Wu, K. Xia, Back pressure equal channel angular consolidation—Application in producing aluminum matrix composites with fine flyash particles. *J. Mater. Process. Technol.* 192–193, 355–359 (2007)
13. S. Goussous, W. Xu, X. Wu, K. Xia, Al-C nanocomposites consolidated by back pressure equal channel angular pressing. *Comput. Sci. Technol.* 69, 1997–2001 (2009)

14. W. Xu, X. Wu, T. Honma, S.P. Ringer, K. Xia, Nanostructured Al–Al₂O₃ composite formed in situ during consolidation of ultrafine Al particles by back pressure equal channel angular pressing. *Acta Mater.* 57, 4321–4330 (2009)
15. Y. Li, Y.H. Zhao, V. Ortalan, W. Liu, Z.H. Zhang, R.G. Vogt, N.D. Browning, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Investigation of aluminum-based nanocomposites with ultra-high strength. *Mater. Sci. Eng. A* 527, 305–316 (2009)
16. S. Goussous, W. Xu, K. Xia, Developing aluminum nanocomposites via severe plastic deformation. *J. Phys: Conf. Ser.* 240, 012106 (2010)
17. M. Kubota, X. Wu, W. Xu, K. Xia, Mechanical properties of bulk aluminium consolidated from mechanically milled particles by back pressure equal channel angular pressing. *Mater. Sci. Eng. A* 527, 6533–6536 (2010)
18. F. He, Q. Han, M.J. Jackson, Nanoparticulate reinforced metal matrix nanocomposites—a review. *Int. J. Nanopart.* 1, 301–309 (2008)
19. X. Li, Y. Yang, X. Cheng, Ultrasonic-assisted fabrication of metal matrix nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 39, 3211–3212 (2004)
20. S.X. Mao, N.A. McMinn, N.Q. Wu, Processing and mechanical behavior of TiAl/NiAl intermetallic composites produced by cryogenic emchnical alloying. *Mater. Sci. Eng. A* 363, 275–289 (2003)
21. H. Mahboob, S. A. Sajjadi, S.M. Zebarjad, Syntesis of Al–Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying and evaluation of the effect of ball milling time on the microstructure and mechanical properties, in *Proceedings of International Conference on MEMS and Nanotechnology (ICMN ‘08)*. Kuala Lumpur, Malaysia, pp. 240–245, (2008)
22. M. Gupta, M.O. Lai, C.Y. Soo, Effect of type of processing on the microstructural features and mechanical properties of Al–Cu/SiC metal matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A* 210, 114–122 (1996)
23. L. Lu, M.O. Lai, Y. Su, H.L. Teo, C.F. Feng, In situ TiB₂ reinforced Al alloy composites. *Scripta Mater.* 45, 1017–1023 (2001)
24. M. Gupta, M.O. Lai, M.S. Boon, N.S. Herng, Regarding the SiC particulates size associated microstructural characteristics on the aging behavior of Al–4.5Cu metallic matrix. *Mater. Res. Bull.* 33, 199–209 (1998)
25. A.M.K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, A. Abdel Gawad, P. Borah, Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 508, 167–173 (2009)
26. C.F. Deng, D.Z. Wang, X.X. Zhang, A.B. Li, Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 444, 138–145 (2007)

27. R. Derakhshandeh Haghighi, S.A. Jenabali Jahromi, A. Moresedgh, M. Tabandeh Khorshid, A comparison between ECAP and conventional extrusion for consolidation of aluminum metal matrix composite. *J. Mater. Eng. Perform.* 21, 1885–1892 (2012)
28. C. Carreño-Gallardo, I. Estrada-Guel, M. Romero-Romo, R. Cruz-García, C. López-Meléndez, R. Martínez-Sánchez, Characterization of Al₂O₃ NP–Al2024 and AgCNP–Al2024 composites prepared by mechanical processing in a high energy ball mill. *J. Alloy. Compd.* 536, S26–S30 (2012)
29. M. Tavoosi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati, Fabrication of Al–Zn/ α -Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying. *Mater. Lett.* 62, 282–285 (2008)
30. L. Kollo, M. Leparoux, C.R. Bradbury, C. Jäggi, E. Carreño-Morelli, M. Rodríguez-Arbaizar, Investigation of planetary milling for nano-silicon carbide reinforced aluminium metal matrix composites. *J. Alloy. Compd.* 489, 394–400 (2010)
31. L. Lu, M.O. Lai, J.L. Yeo, In situ synthesis of TiC composite for structural application. *Compos. Struct.* 47, 613–618 (1999)
32. R. Derakhshandeh, H.A. Jenabali Jahromi, An investigation on the capability of equal channel angular pressing for consolidation of aluminum and aluminum composite powder. *Mater. Des.* 32, 3377–3388 (2011)
33. M. De Cicco, L. Turng, X. Li, J.H. Perepezko, Nucleation catalysis in Aluminum alloy A356 using nanoscale inoculants. *Metall. Mater. Trans. A* 42, 2323–2330 (2011)
34. M. De Cicco, L. Turng, X. Li, J.H. Perepezko, Production of semi-solid slurry through heterogeneous nucleation in metal matrix nanocomposites (MMNC) using nano-scaled ultrasonically dispersed inoculants. *Solid State Phenom* 141–143, 487–492 (2008)
35. J. Li, W. Xu, X. Wu, H. Ding, K. Xia, Effects of grain size on compressive behaviour in ultrafine grained pure Mg processed by equal-channel angular pressing at room temperature. *Mater. Sci. Eng. A* 528, 5993–5998 (2011)
36. A. Erman, J. Groza, X. Li, H. Choi, G. Cao, Nanoparticle effects in cast Mg-1 wt% SiC nano-composites. *Mater. Sci. Eng. A* 558, 39–43 (2012)
37. Z. Wang, X. Wang, Y. Zhao, W. Du, SiC nanoparticles reinforced magnesium matrix composites fabricated by ultrasonic method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20, s1029–s1032 (2010)
38. H. Frenkel, B.L. Mordike, Magnesium strengthened by SiC nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. A* 298, 193–199 (2001)
39. K.B. Nie, X.J. Wang, L. Xu, K. Wu, X.S. Hu, M.Y. Zheng, Influence of extrusion temperature and process parameter on microstructures and tensile properties of a particulate reinforced magnesium matrix nanocomposites. *Mater. Des.* 36, 199–205 (2012)

40. G. Cao, H. Choi, J. Oportus, H. Konishi, X. Li, Study on tensile properties and microstructure of cast AZ91D/AlN nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 494, 127–131 (2008)
41. Q. Li, C.A. Rottmair, R.F. Singer, CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting. *Compos. Sci. Technol.* 70, 2242–2247 (2010)
42. M.O. Lai, L. Lu, W. Laing, Formation of magnesium nanocomposite via mechanical milling. *Compos. Struct.* 66, 301–304 (2004)
43. Kwangmin Choi, Jiyeon Seo, Donghyun Bae, Hyunjoon Choi, Mechanical properties of aluminum-based nanocomposite reinforced with fullerenes. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24, s47–s52 (2014)
44. P. Luo, D.T. McDonald, W. Xu, S. Palanisamy, M.S. Dargusch, K. Xia, A modified Hall-Petch relationship in ultrafine-grained titanium recycled from chips by equal channel angular pressing. *Scripta Mater.* 66, 785–788 (2012)
45. P. Luo, D.T. McDonald, S.M. Zhu, S. Palanisamy, M.S. Dargusch, K. Xia, Analysis of microstructure and strengthening in pure titanium recycled from machining chips by equal-channel angular pressing using electron backscatter diffraction. *Mater. Sci. Eng. A* 538, 252–258 (2012)
46. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti. *Mater. Sci. Eng. A* 299, 59–67 (2001)
47. S.M. Uddin, T. Mahmud, C. Wolf, C. Glanz, I. Kolaric, C. Volkmer, H. Höller, U. Wienecke, S. Roth, H. Fecht, Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites. *Compos. Sci. Technol.* 70, 2253–2257 (2010)
48. D. Bozic, J. Stasic, B. Dimcic, M. Vilotijevic, V. Rajkovic, Multiple strengthening mechanisms in nanoparticle-reinforced copper matrix composites. *J. Mater. Sci.* 34, 217–226 (2011)
49. J. Naser, W. Riehemann, H. Frenkel, Dispersion hardening of metals by nanoscaled ceramic powders. *Mater. Sci. Eng. A* 234–236, 467–469 (1997)
50. P. Quang, Y.G. Jeong, S.C. Yoon, S.H. Hong, H.S. Kim, Consolidation of 1 vol.% carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites via equal channel angular pressing. *J. Mater. Process. Technol.* 187–188, 318–320 (2007)
51. H. Ahamed, V. Senthilkumar, Consolidation behavior of mechanically alloyed aluminum-based nanocomposites reinforced with nanoscaled Y_2O_3/Al_2O_3 . *Mater. Charact.* 62, 1235–1249 (2011)

52. S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, Carbon nanotube reinforced metal composites-a review. *Int. Mater. Rev.* 55, 42–64 (2010)
53. S.S. Nayak, S.K. Pabi, D.H. Kim, B.S. Murty, Microstructure-hardness relationship of Al–(L1₂)Al₃Ti nanocomposites prepared by rapid solidification processing. *Intermetallics* 18, 487–492 (2010)
54. E.O. Hall, The deformation and aging of mild steel. *Proc. Phys. Soc. London, Sec. B* 64, 747–753 (1951)
55. N.J. Petch, The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Res.* 174, 25–28 (1953)
56. D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 4th edn. (Butterworth-Heinemann, London, 2001)
57. D. Hull, T.W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge Solid State Science Series. 2th edn. (1996)
58. A. Sanaty-Zadeh, Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall-Petch effect. *Mater. Sci. Eng. A* 531, 112–118 (2012)
59. Z. Zhang, D.L. Chen, Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 483–484, 148–152 (2008)
60. Z. Zhang, D.L. Chen, Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: a model for predicting their yield strength. *Scripta Mater.* 54, 1321–1326 (2006)
61. A.H. Chokski, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter, On the validity of the Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scr. Metall.* 23, 1679–1683 (1989)
62. G.W. Nieman, J.R. Weertman, R.W. Siegel, Microhardness of nanocrystalline palladium and copper produced by inert-gas condensation. *Scr. Metall.* 23, 2013–2018 (1989)
63. K. Lu, W.D. Wei, J.T. Wang, Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni–P alloy. *Scr. Metall. Mater.* 24, 2319–2323 (1990)
64. G.W. Nieman, J.R. Weertman, R.W. Siegel, Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd. *J. Mater. Res.* 6, 1012–1027 (1991)
65. G.E. Fougere, J.R. Weertman, R.W. Siegel, S. Kim, Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd. *Scr. Metall. Mater.* 26, 1879–1883 (1992)
66. A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust, Deviations from Hall-Petch behavior in as-prepared nanocrystalline nickel. *Scr. Metall. Mater.* 27, 1185–1188 (1992)
67. V.Y. Gertsman, M. Hoffmann, H. Gleiter, R. Dirringer, The study of grain size dependence of yield of copper. *Acta Metall. Mater.* 42, 3539–3544 (1994)

68. P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman, Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta Mater.* 45, 4019–4025 (1997)
69. N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust, U. Erb, Room temperature creep behavior of nanocrystalline nickel produced by an electrodeposition technique. *Mater. Sci. Eng. A.* 237, 150–158 (1997)
70. C.A. Schuh, T.G. Nieh, T. Yamasaki, Hall-Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel. *Scripta Mater.* 46, 735–740 (2002)
71. A. Giga, Y. Kimoto, Y. Takigawa, K. Higashi, Demonstration of an inverse Hall-Petch relationship in electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys through tensile testing. *Scripta Mater.* 55, 143–146 (2006)
72. C.E. Carlton, P.J. Ferreira, What is Behind the Inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials? *Acta Mater.* 55, 3749–3756 (2007)
73. Z.Y. Ma, Y.L. Li, Y. Liang, F. Zheng, J. Bi, S.C. Tjong, Nanometric Si₃N₄ particulate-reinforced aluminum composite. *Mater. Sci. Eng. A* 219, 229–231 (1996)
74. D.J. Lloyd, Particle-reinforced aluminum and magnesium matrix composites. *Int. Mater. Rev.* 39, 1–23 (1994) 69. N.A. Fleck, M.F. Ashby, J.W. Hutchinson, The role of geometrically necessary dislocations in giving material strengthening. *Scripta Mater.* 48, 179–183 (2003)
75. M.S. Khorrami, N. Saito, Y. Miyashita, M. Kondo, Texture variations and mechanical properties of aluminum during severe plastic deformation and friction stir processing with SiC nanoparticles, *Mater. Sci. Eng.* 744 (2019) 349–364, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.031>.
76. T.K. Ye, Y.X. Xu, J. Ren, Effects of SiC particle size on mechanical properties of SiC particle reinforced aluminum metal matrix composite, *Mater. Sci. Eng.* 753 (2019) 146–155, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.037>.
77. C. Xue, H. Bai, P.F. Tao, J.W. Wang, N. Jiang, S.L. Wang, Thermal conductivity and mechanical properties of flake graphite/Al composite with a SiC nano-layer on graphite surface, *Mater. Des.* 108 (2016) 250–258, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.122>
78. Q.Y. Hu, H.D. Zhao, F.D. Li, Effects of manufacturing processes on microstructure and properties of Al/A356-B₄C composites, *Mater. Manuf. Process.* 31 (10) (2016) 1292–1300, <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1151049>.
79. T. Gao, D. Wang, X.F. Du, D.K. Li, X.F. Liu, Phase transformation mechanism of Al₄C₃ by the diffusion of Si and a novel method for in situ synthesis of SiC particles in Al melt, *J. Alloys Compd.* 685 (2016) 91–96, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.234>.

80. W.Y. Zhang, Y.H. Du, P. Zhang, Y.J. Wang, Air-isolated stir casting of homogeneous Al-SiC composite with no air entrapment and Al_4C_3 , *J. Mater. Process. Technol.* 271 (2019) 226–236, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.04.001>.
81. X.M. Mei, Q.S. Mei, C.L. Li, L. Wan, F. Chen, Z.H. Chen, Y. Ma, T. Xu, J.Y. Li, Enhanced strengthening of Al-SiC nanocomposites containing a uniform dispersion of dense nanoparticles fabricated by a hybrid accumulative roll-bonding process, *Mater. Sci. Eng.* 799 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140217>, 140217.
82. L. Kollo, C.R. Bradbury, R. Veinthal, C. Jaggi, E. Carreno-Morelli, M. Leparoux, Nano-silicon carbide reinforced aluminium produced by high-energy milling and hot consolidation, *Mater. Sci. Eng.* 528 (21) (2011) 6606–6615, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.05.037>.
83. A.B. Li, G.S. Wang, X.X. Zhang, Y.Q. Li, X. Gao, H. Sun, M.F. Qian, X.P. Cui, L. Geng, G.H. Fan, Enhanced combination of strength and ductility in ultrafine-grained aluminum composites reinforced with high content intragranular nanoparticles, *Mater. Sci. Eng.* 745 (2019) 10–19, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.090>.
84. L. Xin, W.S. Yang, Q.Q. Zhao, R.H. Dong, P. Wu, Z.Y. Xiu, M. Hussain, G.H. Wu, Strengthening behavior in SiC nanowires reinforced pure Al composite, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 2406–2412, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.134>.
85. A. Melaibari, A. Fathy, M. Mansouri, M.A. Eltaher, Experimental and numerical investigation on strengthening mechanisms of nanostructured Al-SiC composites, *J. Alloys Compd.* 774 (2019) 1123–1132, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.007>.
86. B.W. Xiong, Z.F. Xu, Q.S. Yan, C.C. Cai, Y.H. Zheng, B.P. Lu, Fabrication of SiC nanoparticulates reinforced Al matrix composites by combining pressureless infiltration with ball-milling and cold-pressing technology, *J. Alloys Compd.* 497 (1–2) (2010), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.184>. L1-L4.
87. A. Wagih, A. Fathy, D. Ibrahim, O. Elkady, M. Hassan, Experimental investigation on strengthening mechanisms in Al-SiC nanocomposites and 3D FE simulation of Vickers indentation, *J. Alloys Compd.* 752 (2018) 137–147, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.167>.
88. S. Deb, S.K. Panigrahi, M. Weiss, Development of bulk ultrafine grained Al-SiC nano composite sheets by a SPD based hybrid process: experimental and theoretical studies, *Mater. Sci. Eng.* 738 (2018) 323–334, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.101>.
89. A.F. Boostani, R.T. Mousavian, S. Tahamtan, S. Yazdani, R.A. Khosroshahi, D. Wei, J.Z. Xu, D. Gong, X.M. Zhang, Z.Y. Jiang, Graphene sheets encapsulating SiC nanoparticles: a

- roadmap towards enhancing tensile ductility of metal matrix composites, *Mater. Sci. Eng.* 648 (2015) 92–103, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.050>
90. A.I. Khadir, A. Fathy, Enhanced strength and ductility of Al-SiC nanocomposites synthesized by accumulative roll bonding, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (1) (2020) 478–489.
 91. M.C. Senel, M. Gurbuz, E. Koc, Fabrication and characterization of synergistic Al- SiC- GNP's hybrid composites, *Compos. Part B* 154 (2018) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.077>.
 92. M. Jahedi, B. Mani, S. Shakoorian, E. Pourkhorshid, M.H. Paydar, Deformation rate effect on the microstructure and mechanical properties of Al-SiC_p composites consolidated by hot extrusion, *Mater. Sci. Eng.* 556 (2012) 23–30, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.054>.
 93. W.Y. Zhang, Y.H. Du, P. Zhang, Vortex-free stir casting of Al-1.5 wt% Si-SiC composite, *J. Alloys Compd.* 787 (2019) 206–215, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.099>.
 94. M.P. Reddy, R.A. Shakoor, G. Parande, V. Manakari, F. Ubaid, A.M.A. Mohamed, M. Gupta, Enhanced performance of nano-sized SiC reinforced Al metal matrix nanocomposites synthesized through microwave sintering and hot extrusion techniques, *Prog. Nat. Sci.- Mater.* 27 (5) (2017) 606–614, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.08.015>.
 95. J. R. Chandrashekar, M. H. Annaiah, R. Chandrashekar, Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Cast Alloy A356 reinforced with Dual-Size B₄C Particles, *Frattura ed Integrità Strutturale*. 15 (57) 127-137 (2021), <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.57.11>
 96. Q. Li, F. Qiu, B.X. Dong, R. Geng, M.M. Lv, Q.L. Zhao, Q.C. Jiang, Fabrication, microstructure refinement and strengthening mechanisms of nanosized SiC_p/Al composites assisted ultrasonic vibration, *Mater. Sci. Eng.* 735 (2018) 310–317, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.060>.
 97. S. Deb, S.K. Panigrahi, M. Weiss, Development of bulk ultrafine grained Al-SiC nano composite sheets by a SPD based hybrid process: experimental and theoretical studies, *Mater. Sci. Eng.* 738 (2018) 323–334, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.101>
 98. F. Khodabakhshi, A. Simchi, The role of microstructural features on the electrical resistivity and mechanical properties of powder metallurgy Al-SiC-Al₂O₃ nanocomposites, *Mater. Des.* 130 (2017) 26–36, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.047>.
 99. F. Khodabakhshi, A.P. Gerlich, On the stability, microstructure, and mechanical property of powder metallurgy Al-SiC nanocomposites during similar and dissimilar laser welding, *Mater. Sci. Eng.* 759 (2019) 688–702, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.072>.
 100. J.T. Zhang, H.J. Shi, M.C. Cai, L.S. Liu, P.C. Zhai, The dynamic properties of SiC_p/Al composites fabricated by spark plasma sintering with powders prepared by mechanical

- alloying process, *Mater. Sci. Eng.* 527 (1–2) (2009) 218–224, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.08.067>.
101. S.M. Almotairy, N.H. Alharthi, H.F. Alharbi, H.S. Abdo, Superior mechanical performance of inductively sintered Al/SiC nanocomposites processed by novel milling route, *Sci. Rep.* 10 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67198-w>, 10368.
 102. M.R. Rezaei, A. Albooyeh, M. Shayestefar, H. Shiraghaei, Microstructural and mechanical properties of a novel Al-based hybrid composite reinforced with metallic glass and ceramic particles, *Mater. Sci. Eng.* 786 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139440>, 139440.
 103. K. Shimoda, J.S. Park, T. Hinoki, A. Kohyama, Influence of surface structure of SiC nano-sized powder analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy on basic powder characteristics, *Appl. Surf. Sci.* 253 (24) (2007) 9450–9456, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.023>.
 104. Fujii, K.; Noto, Y.; Oshima, M.; Okuma, Y. 1-MW solar power inverter with boost converter using all SiC power module. In *Proceedings of the 2015 17th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'15 ECCE-Europe)*, Geneva, Switzerland, 8–10 September 2015; pp. 1–10.
 105. О модулях SiC MOSFETs в Tesla Model 3. 2018. Доступно онлайн: <https://www.pntpower.com/tesla-model-3-powered-by-st-microelectronics-sic-mosfets/> (Дата обращения 5 октябрь 2021).
 106. Konstantinov, A.; Wahab, Q.; Nordell, N.; Lindefelt, U. Ionization rates and critical fields in 4H silicon carbide. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 90–92.
 107. M. K. Kutzhanov, A. T. Matveev, A. V. Bondarev Al-based composites reinforced with ceramic particles formed by in situ reactions between Al and amorphous SiN_xO_y . *Materials Science and Engineering: A.* 2022. 842. 143105. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143105>
 108. K.L. Firestein, A.E. Steinman, I.S. Golovin, J. Cifre, E.A. Obraztsova, A.T. Matveev, A.M. Kovalskii, O.I. Lebedev, D.V. Shtansky, D. Golberg, Fabrication, characterization, and mechanical properties of spark plasma sintered Al–BN nanoparticle composites, *Mater. Sci. Eng.* 642 (2015) 104–112, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.059>.
 109. K.L. Firestein, S. Corthay, A.E. Steinman, A.T. Matveev, A.M. Kovalskii, I. V. Sukhorukova, D. Golberg, D.V. Shtansky, High-strength aluminum-based composites reinforced with BN, AlB_2 and AlN particles fabricated via reactive spark plasma sintering of Al–BN powder mixtures, *Mater. Sci. Eng.* (2017) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.011>, 681.
 110. M.K. Kutzhanov, A.T. Matveev, D.G. Kvashnin, S. Corthay, A.G. Kvashnin, A. S. Konopatsky, A.v. Bondarev, N.A. Arkharova, D.v. Shtansky, Al/SiC nanocomposites with

- enhanced thermomechanical properties obtained from microwave plasma-treated nanopowders, *Mater. Sci. Eng.* 824 (2021), 141817, <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.141817>.
111. Z.J. Wang, S. Liu, Z.X. Qiu, H.Y. Sun, W.C. Liu, First-principles calculations on the interface of the Al/TiC aluminum matrix composites, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020), 144502, <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.144502>.
 112. C. Zhang, Y.P. Zeng, D. Yao, J. Yin, K. Zuo, Y. Xia, H. Liang, The improved mechanical properties of Al matrix composites reinforced with oriented β -Si₃N₄ whisker, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 1345–1353, <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2019.02.003>
 113. H.K. Issa, A. Taherizadeh, A. Maleki, A. Ghaei, Development of an aluminum/ amorphous nano-SiO₂ composite using powder metallurgy and hot extrusion processes, *Ceram. Int.* 43 (2017) 14582–14592, <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.06.057>.
 114. F.J. Li, T. Wakihara, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, Synthesis of β -SiAlON powder by carbothermal reduction–nitridation of zeolites with different compositions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2535–2540, <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2006.08.018>
 115. W.Y. Zhang, Y.H. Du, P. Zhang, Y.J. Wang, Air-isolated stir casting of homogeneous Al-SiC composite with no air entrapment and Al₄C₃, *J. Mater. Process. Technol.* 271 (2019) 226–236, <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2019.04.001>.
 116. K.U. Yusupov, S. Corthay, A.V. Bondarev, A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, D. Arkhipov, D.V. Golberg, D.V. Shtansky, Spark plasma sintered Al-based composites reinforced with BN nanosheets exfoliated under ball milling in ethylene glycol, *Mater. Sci. Eng.* 745 (2019) 74–81, <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.12.040>.
 117. B. Guo, B. Chen, X. Zhang, X. Wang, Exploring the size effects of Al₄C₃ on the mechanical properties and thermal behaviors of Al-based composites reinforced by SiC and carbon nanotubes. *Carvon.* 135 (2018) 224–235, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.04.001>.
 118. M. Balog, P. Krizik, M. Nosko, Z. Hajovska, M. Victoria Castro Riglos, W. Rajner, D.-S. Liu, F. Simancik: Forged HITEMAL: Al-based MMCs strengthened with nanometric thick Al₂O₃ skeleton. *Mater. Sci. Eng. A.* 613 (2014) 82–90. doi.org/10.1016/j.msea.2014.06.070
 119. Zan, Y.-N., Zhou, Y.-T., Li, X.-N., Ma, G.-N., Liu, Z.-Y., Wang, Q.-Z., Wang, D., Xiao, B.-L., Ma, Z.-Y.: Enhancing high-temperature strength and thermal stability of Al₂O₃/Al composites by high-temperature pre-treatment of ultrafine Al powders. *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* 33 (2020) 913–921. doi.org/10.1007/s40195-020-01038-8
 120. B. Sadeghi, P. Cavaliere, M. Balog, C.I. Pruncu, A. Shabani, Microstructure dependent dislocation density evolution in micro-macro rolled Al₂O₃/Al laminated composite, *Mater. Sci. Eng. A.* 830 (2022) 142317. doi.org/10.1016/j.msea.2021.142317

121. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 46, 1–184 (2001)
122. S.C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings. *Mater. Sci. Eng. R.* 45, 1–88 (2004)
123. J. Benjamin, Mechanical alloying. *Sci. Am.* 234, 40–49 (1976)
124. P.Y. Lee, J.L. Yang, H.M. Lin, Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni—Ta powders. *J. Mater. Sci.* 33, 235–239 (1998)
125. J.S. Benjamin, T.E. Volin, Mechanism of mechanical alloying. *Metall. Trans.* 5, 1929–1934 (1974)
126. P.S. Gilman, J.S. Benjamin, Mechanical alloying. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 13, 279–300 (1983)
127. J.S. Benjamin, Mechanical alloying—A perspective. *Met. Powder Rep.* 45, 122–127 (1990)
128. Joseph Lik Hang Chau. Synthesis of Ni and bimetallic FeNi nanopowders by microwave plasma method. *Materials letters*. 2006. 2753-2576.
129. Joseph Lik Hang Chau, Chih Chun Kao. Microwave plasma synthesis of TiN and ZrN nanopowders. *Materials letters*. 2006. 1583-1587.
130. Soon Cheon Cho, Yong Cheol Hong, Han Sup Uhm. TeO₂ nanoparticles synthesized by evaporation of tellurium in atmospheric microwave-plasma torch-flame. *Chemical physics letters*. 2006. 214-218.
131. Viswanathan,V., Laha,T., Balani,K., Agarwal,A., Seal,S., 2006. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Materials Science and Engineering R* 54, 121–285.
132. K. Dash, B.C. Ray, D. Chaira. Synthesis and characterization of copper–alumina metal matrix composite by conventional and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.136>.
133. K. Dash, D. Chaira, B.C. Ray. Synthesis and characterization of aluminium–alumina micro- and nano-composites by spark plasma sintering. *Materials Research Bulletin*. 2013. 2535-2542. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.014>.
134. W.Y. Zhang, Y.H. Du, P. Zhang, Y.J. Wang, Air-isolated stir casting of homogeneous Al–SiC composite with no air entrapment and Al₄C₃, *J. Mater. Process. Technol.* 271 (2019) 226–236, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.04.001>.
135. K. Shimoda, J.S. Park, T. Hinoki, A. Kohyama, Influence of surface structure of SiC nano-sized powder analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy on basic powder characteristics, *Appl. Surf. Sci.* 253 (24) (2007) 9450–9456, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.023>.
136. L. Kollo, C.R. Bradbury, R. Veinthal, C. Jaggi, E. Carreno-Morelli, M. Leparoux, Nano-silicon carbide reinforced aluminium produced by high-energy milling and hot

- consolidation, *Mater. Sci. Eng.* 528 (21) (2011) 6606–6615, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.05.037>.
137. S. Deb, S.K. Panigrahi, M. Weiss, Development of bulk ultrafine grained Al-SiC nano composite sheets by a SPD based hybrid process: experimental and theoretical studies, *Mater. Sci. Eng.* 738 (2018) 323–334, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.101>.
 138. A.F. Boostani, R.T. Mousavian, S. Tahamtan, S. Yazdani, R.A. Khosroshahi, D. Wei, J.Z. Xu, D. Gong, X.M. Zhang, Z.Y. Jiang, Graphene sheets encapsulating SiC nanoparticles: a roadmap towards enhancing tensile ductility of metal matrix composites, *Mater. Sci. Eng.* 648 (2015) 92–103, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.050>.
 139. A.B. Li, G.S. Wang, X.X. Zhang, Y.Q. Li, X. Gao, H. Sun, M.F. Qian, X.P. Cui, L. Geng, G.H. Fan, Enhanced combination of strength and ductility in ultrafine-grained aluminum composites reinforced with high content intragranular nanoparticles, *Mater. Sci. Eng.* 745 (2019) 10–19, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.090>.
 140. L. Carneiro, D. Culbertson, X. Zhu, Q. Yu, Y. Jiang, Twinning characteristics in rolled AZ31B magnesium alloy under three stress states, *Mater. Char.* 175 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111050>, 111050.
 141. C. Kale, S. Turnage, D.Z. Avery, H. El Kadiri, J.B. Jordon, K.N. Solanki, Towards dynamic tension-compression asymmetry and relative deformation mechanisms in magnesium, *Materials* 9 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.msla.2019.100543>, 100543.
 142. T.W. Mukarati, R.J. Mostert, C.W. Siyasiya, The sigmoidal strain hardening behaviour of a metastable AISI 301LN austenitic stainless steel as a function of temperature, *Mater. Sci. Eng., A* 792 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139741>, 139741.
 143. M.D. Uchic, W.D. Nix, Sigmoidal creep of Ni₃(Al, Ta), *Intermetallics* 9 (2001) 1053–1061, [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00108-X).
 144. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (16) (1996) 11169–11186, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
 145. J. Weber, Defect generation during plasma treatment of semiconductors, *Phys. B Condens. Matter* 170 (1991) 201–217, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(91\)90124-W](https://doi.org/10.1016/0921-4526(91)90124-W).
 146. A.V. Krashennnikov, N. Berseneva, D.G. Kvashnin, J. Enkovaara, T. Bjorkman, P. Sorokin, D. Shtansky, R.M. Nieminen, D. Golberg, Toward stronger Al–BN nanotube composite materials: insights into bonding at the Al/BN interface from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 26894–26901, <https://doi.org/10.1021/jp509505j>.
 147. D.G. Kvashnin, M.K. xorzhanov, Sh Korte, E.M. Prikhod'ko, A.T. Matveev, P. B. Sorokin, D.V. Shtanskii, Mechanical properties of the interface of Al/SiC heteroparticles and their

- composites: a theoretical and experimental study, Tech. Phys. Lett. 46 (2020) 342–345, <https://doi.org/10.1134/S1063785020040094>.
148. W.Z. Han, G.M. Cheng, S.X. Li, S.D. Wu, Z.F. Zhang, Deformation induced microtwins and stacking faults in aluminum single crystal, Phys. Rev. Lett. 101 (2008), 115505, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.115505>.
 149. S.-D. Kim, J.Y. Park, S.-J. Park, J.H. Jang, J. Moon, H.-Y. Ha, C.H. Lee, J.-Y. Kang, J.-H. Lee, Direct observation of dislocation plasticity in high-Mn lightweight steel by *in-situ* TEM, Sci. Rep. 9 (2019) 15171, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51586-y>.
 150. Z. Yan, Y. Lin, On the widths of stacking faults formed by dissociation of different types of full dislocations in a nanostructured Al alloy, Mater. Sci. Eng. 770 (2020), 138532, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138532>.
 151. M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker, H. Sheng, X. Cheng, Deformation twinning in nanocrystalline aluminum, Science 300 (5623) (2003) 1275–1277, <https://doi.org/10.1126/science.1083727>.
 152. Y.T. Zhu, X.Z. Liao, X.L. Wu, Deformation twinning in nanocrystalline materials, Prog. Mater. Sci. 57 (1) (2012) 1–62, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.05.001>.
 153. Z. Kou, Y. Yang, L. Yang, W. Zhang, B. Huang, X. Luo, Deformation twinning in response to cracking in Al: an in situ TEM and molecular dynamics study, Scripta Mater. 145 (2018) 28–32, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.013>.
 154. J.M. McNaney, R.M. Cannon, R.O. Ritchie, Fracture and fatigue-crack growth along aluminum-alumina interfaces, Acta Mater. 44 (12) (1996) 4713–4728, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00126-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00126-7).
 155. R.S. Bauer, R.Z. Bachrach, Au and Al interface reactions with SiO₂, Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 1006, <https://doi.org/10.1063/1.91720>.
 156. R. Casati, A. Fabrizi, A. Tuissi, K. Xia, M. Vedani, ECAP consolidation of Al matrix composites reinforced with in-situ γ -Al₂O₃ nanoparticles, Mater. Sci. Eng. A. 648 (2015) 113–122. doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.025
 157. A.S. Esmaily, S. Mills, J.M.D. Coey, Exceptional room-temperature plasticity in amorphous alumina nanotubes fabricated by magnetic hard anodization, Nanoscale 9 (2017) 5205–5211. doi.org/10.1039/C7NR00095B

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке и инновациям
НИТУ МИСИС

—
М.Р. Филонов
2023 г.



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»

—
А.Е. Кудряшов
2023 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс получения заготовок для втулок из композиционного
материала на основе алюминия упрочненного керамическими
наночастицами

ТИ 60-11301236-2023

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



АКТ

Испытаний образцов днища поршня двигателя внутреннего сгорания на
предел прочности при растяжении

г. Москва

18 мая 2023 г.

Место и время проведения испытаний: ПАО «Туполев» в период с 15 мая 2023 года по 18 мая 2023 года.

Испытываемый объект: образцы днища поршня двигателя внутреннего сгорания (ДВЗ), полученные в Научно-исследовательском центре «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСИС» на основе алюминия, упрочненного оксидом алюминия в рамках выполнения диссертационной работы Кутжанова Магжана Кайыржановича.

Цель испытаний: определение предела прочности образцов днища поршня ДВЗ при растяжении при комнатной температуре.

Применяемое оборудование и условия испытаний: Испытания предела прочности проводились в соответствии с ГОСТ 56656-2015 на аттестованном оборудовании с использованием контрольно-измерительных средств, обеспечивающих условия испытаний и точность измерений, требуемых ГОСТом. Образцы днища поршней ДВЗ диаметром 34 мм были получены по технологии порошковой металлургии с использованием высокоэнергетического шарового размола, с последующей консолидацией на установке искрового плазменного спекания. Для проведения испытаний, были вырезаны образцы, форма и размер которых показан на рисунке 1.

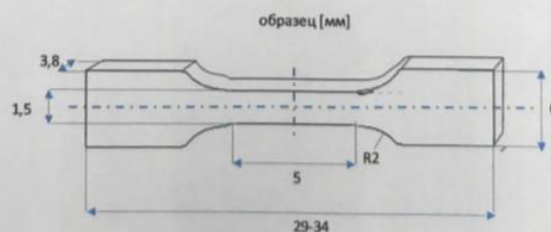


Рис.1 Схема образца для проведения испытаний на растяжение

Испытания проводились на трех образцах при комнатной температуре

на универсальной электромеханической испытательной машине Инстрон модель 5966, 10 кН (Instron, Великобритания). Скорость деформации при растяжении составила $0,83 \times 10^{-4}$ м/с.

Результаты испытаний: Образцы показали прочность на разрыв при комнатной температуре на 60 % выше, чем прочность сплава $\text{AlSi}_{12}\text{CuMgNi}$, используемого для изготовления днищ поршней двигателей внутреннего сгорания.

Заключение: Результаты испытаний показали, что испытанные образцы обладают более высокими механическими свойствами на растяжение, что позволяет рекомендовать их для изготовления днищ поршней двигателей внутреннего сгорания.

Начальник сектора механических испытаний
и технологических исследований
ПАО «Туполев», к.т.н.



Скориков Р.А.

АКТ

Испытаний образцов днища поршня двигателя внутреннего сгорания на предел прочности при растяжении

г. Москва

18 мая 2023 г.

Место и время проведения испытаний: ПАО «Туполев» в период с 15 мая 2023 года по 18 мая 2023 года.

Испытываемый объект: образцы днища поршня двигателя внутреннего сгорания (ДВЗ), полученные в Научно-исследовательском центре «Неорганические наноматериалы» НИТУ МИСИС на основе алюминия, упрочненного оксидом алюминия в рамках выполнения диссертационной работы Кутжанова Магжана Кайыржановича.

Цель испытаний: определение предела прочности образцов днища поршня ДВЗ при растяжении при температуре 300 °С.

Применяемое оборудование и условия испытаний: Испытания предела прочности проводились в соответствии с ГОСТ 56656-2015 на аттестованном оборудовании с использованием контрольно-измерительных средств, обеспечивающих условия испытаний и точность измерений, требуемых ГОСТом. Образцы днища поршней ДВЗ диаметром 34 мм были получены по технологии порошковой металлургии с использованием высокоэнергетического шарового размола, с последующей консолидацией на установке искрового плазменного спекания. Для проведения испытаний, были вырезаны образцы в форме гантели. Размер образцов показан на рисунке 1.

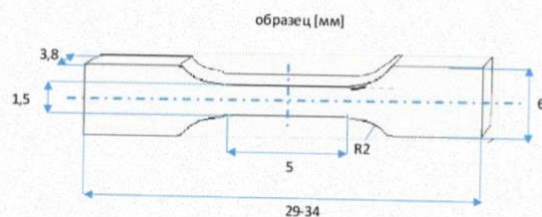


Рис.1 Схема образца для проведения испытаний на растяжение

Испытания проводились на трех образцах при температуре 300 °С на универсальной электромеханической испытательной машине Инстрон модель 5966, 10 кН (Instron, Великобритания). Скорость деформации при растяжении составила $0,83 \times 10^{-4}$ м/с.

Результаты испытаний: Образцы показали прочность на разрыв при температуре 300 °С на 95 % выше, чем прочность сплава $\text{AlSi}_{12}\text{CuMgNi}$, используемого для изготовления днищ поршней двигателей внутреннего сгорания.

Заключение: Результаты испытаний показали, что испытанные образцы обладают более высокими механическими свойствами на растяжение, что позволяет рекомендовать их для изготовления днищ поршней двигателей внутреннего сгорания.

Начальник сектора механических испытаний
и технологических исследований ПАО "Туполев"
к.т.н.



Скориков Р.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ В



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Государственного задания № FSME-2023-0004 от 18.01.2023г.:

Способ получения композиционного материала на основе алюминия, упрочненного наночастицами карбида кремния

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*


Авторы: **Кутжанов Магжан Кайыржанович,
Матвеев Андрей Трофимович,
Штанский Дмитрий Владимирович**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 09-774-2023 ОИС от “18” мая 2023г

М.П.



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/