

УДК 66-669.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

© 2020 г. И. А. Евдокимов*, Р. Р. Хайруллин^{a, b, **}, С. В. Прокудин^a, Р. Х. Баграмов^a,
В. В. Аксененков^a, С. А. Перфилов^a, А. А. Поздняков^a, А. С. Усеинов^a

^aТехнологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, 108840 Россия

^bМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*e-mail: ivan_911@mail.ru

**e-mail: radionovi4@bk.ru

Поступила в редакцию 30.10.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 26.12.2019 г.

Исследовано влияние термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства наноструктурных алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных фуллереном C₆₀. Методом индентирования и одноосного сжатия в интервале температур от 25 до 350°C изучены прочность, твердость и модуль упругости исследуемых материалов. Установлена зона температурной стабильности структуры и фазового состава композитов и возможный температурный интервал эксплуатации изделий на их основе.

Ключевые слова: алюминий, композит, углерод, твердость, прочность, фуллерен C₆₀, термообработка.

DOI: 10.31857/S1028096020060059

ВВЕДЕНИЕ

Современное материаловедение направлено на создание новых материалов с улучшенными физико-механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами для различных областей науки и техники. Наиболее обширный класс конструкционных материалов – это металлы, сплавы и композиты на их основе [1]. Традиционные методы получения и обработки таких материалов зачастую не позволяют добиться требуемого уровня физико-механических свойств. Одним из перспективных методов повышения прочностных характеристик металлических материалов является наноструктурирование в совокупности с дополнительным модифицированием различными ультрадисперсными частицами, волокнами или усами. В последнее десятилетие в данном направлении проведено множество работ и получены наноструктурные композиционные материалы с экстремально высокими прочностными, транспортными, электронными и другими свойствами, востребованными в современной науке и технике [2]. Наиболее изучаемый класс подобных наноструктурных металломатричных композитов – класс композитов на основе алюминия, что обусловлено его широким приме-

нием, относительно низкой температурой плавления и привлекательными физико-механическими и химическими свойствами.

В качестве модифицирующей фазы наноструктурных алюмоматричных композитов, как правило, выступают различные ультрадисперсные оксиды, карбиды, нитриды и другие частицы, например, углеродные наноструктуры (УНС) [2]. Каждая из перечисленных выше систем обладает совокупностью тех или иных привлекательных свойств, однако алюмоматричные композиционные материалы, модифицированные углеродными наноструктурами, представляют отдельный вид композитов, так как в данном случае речь идет не только о дисперсном упрочнении наноструктурной матрицы высокомолекулярными частицами, но и об использовании уникальных свойств УНС [3].

Стоит отметить, что в данном направлении выполнено множество работ, получены прорывные свойства, однако этот класс материалов все еще не нашел своего широкого применения [4–6]. В первую очередь это связано со сложностью получения объемных образцов наноструктурных композитов, их обработки и исследования. Для установления возможных областей применения таких материалов необходимо пройти один из

важных этапов характеризации – исследование их термической стабильности и влияния температуры на ключевые механические свойства.

В рамках настоящей работы методами порошковой металлургии получен объемный наноструктурный композиционный материал на основе алюминий-магниевого сплава АМг6, модифицированный фуллереном C_{60} , и исследована его термическая стабильность в интервале температур 25–350°C.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов для получения наноструктурного композита использовали алюминий-магниевый сплав АМг6 (ГОСТ 4784-97) и фуллерен C_{60} (99.5%). Механическое легирование исходных материалов проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2У. Для предотвращения окисления и протекания других нежелательных реакций все манипуляции с исходными материалами и наноструктурными порошками осуществляли в заполненном аргоном изолирующем перчаточном боксе, поддерживающем чистоту атмосферы по кислороду и парам воды не хуже 0.1 млн^{-1} . Объемные образцы наноструктурного композиционного материала были получены методом прямой горячей экструзии механолегированных порошковых смесей через фильеру с круглым сечением (степень деформации 6.2, давление истечения материала 1.5–1.7 ГПа).

Образцы для структурных исследований методами оптической (Olimpus BX51), растровой (JSM-7600F) и просвечивающей (JEM-2010) электронной микроскопии подвергали механической полировке и химическому травлению. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре PANalytical Empyrean (CuK_{α} -излучение). На основании полученных дифрактограмм с помощью программы MAUD методом функциональных параметров определяли средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния). Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводили с помощью установки на базе спектрометра TRAIХ 552 и детектора CCD Spec-10, 2KBUV 2048 × 512. В качестве возбуждающего излучения применяли лазер BeamLok 2065-7S (Spectra-Physics) с длиной волны 512 нм и лазер WaveTrain с длиной волны 257 нм. Термическую стабильность полученных материалов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Perkin Elmer DSC8000.

Механические свойства (твердость и модуль упругости) измеряли с использованием нано-

твердомера “НаноСкан-4D” оснащенного высокотемпературным измерительным модулем, методом инструментального индентирования в соответствии с ISO 14577. Исследование прочности образцов при сжатии проводили на универсальной испытательной машине Instron 5982, оснащенной высокотемпературным испытательным модулем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы наноструктурных алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных фуллереном C_{60} , были получены методом совместного размолта исходных компонентов в планетарной шаровой мельнице АГО-2У в атмосфере аргона. Подробно особенности получения порошков таких материалов описаны в [7].

Методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1а) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 1б) было установлено, что средний размер кристаллитов алюминия в полученных порошках составляет 50–60 нм. Наноструктурированные металлические материалы, как правило, метастабильны и при приложении к ним внешнего воздействия, в частности температуры, переходят в энергетически более выгодное состояние. В случае металлов это может быть рекристаллизация, распад твердого раствора и другие структурно-фазовые превращения. Для исследования термической стабильности полученных порошков наноструктурного композита был применен метод ДСК. В интервале температур 290–310°C на кривых ДСК наблюдаются экзо- и эндотермические пики (рис. 2).

Для выявления обратимости происходящих превращений каждый образец был подвергнут испытанию дважды. Было установлено, что превращения, происходящие при нагреве до 290°C и выше, необратимы. Методом КРС и РФА было установлено, что наблюдаемые тепловые эффекты вызваны процессами рекристаллизации (средний размер кристаллитов после испытания увеличился до 130–140 нм) и образованием карбида алюминия Al_4C_3 (рис. 3). Таким образом, на основании полученных данных был установлен температурный интервал стабильности структуры и фазового состава полученных порошков наноструктурного композита 270–290°C и определены параметры получения его объемных образцов (рис. 4).

Как известно, особенностью экструдированных материалов является анизотропия структуры и свойств. Для оценки ее влияния были испытаны образцы, вырезанные вдоль и поперек оси экструзии. Вследствие резкого разупрочнения алюминиевых сплавов при высоких температурах

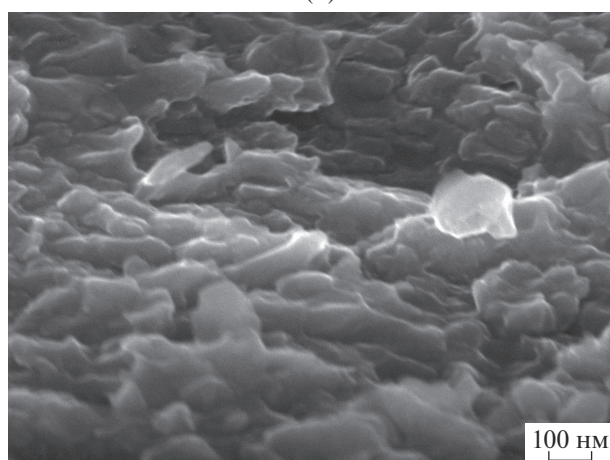
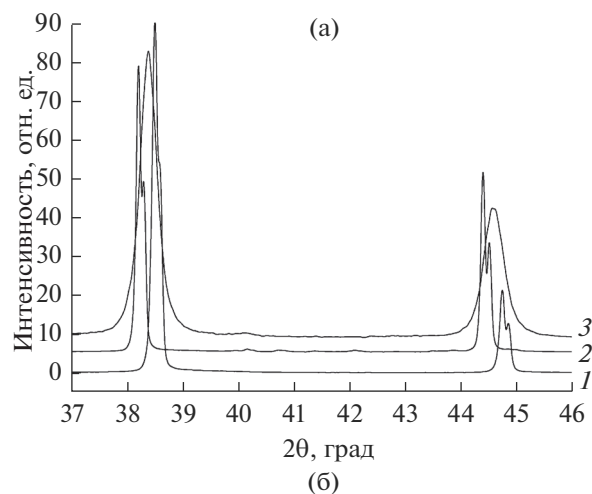


Рис. 1. Исследование структуры порошков наноструктурного композиционного материала методами: а – РФА (1 – алюминий 99.9%, 2 – исходный сплав АМг6, 3 – порошок АМг6 + 0.3 мас. % фуллерена C_{60} после механического легирования); б – РЭМ-изображение порошка композита АМг6 + 0.3 мас. % фуллерена C_{60} после механического легирования.

диапазон их эксплуатации сплавов, как правило, составляет 120–250°C и крайне редко превышает 300°C. Поэтому механические свойства полученных образцов измеряли в диапазоне температур 25–350°C [8]. Измерение твердости и модуля упругости проводили методом инструментального индентирования с помощью нанотвердомера “НаноСкан-4D” [9, 10]. Нагрев и контроль температуры подготовленных образцов осуществляли с использованием встраиваемого высокотемпературного модуля, позволяющего осуществлять гомогенный нагрев образца и поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Твердость измеряли в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) [11]. На рис. 5 приведены графики зависимости твердости образцов наноструктурного композиционного ма-

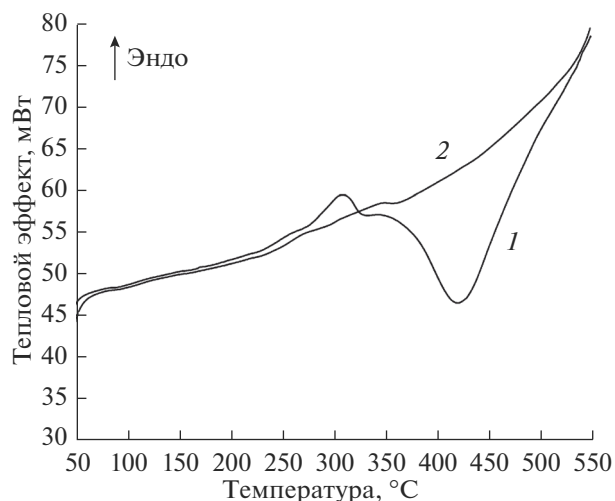


Рис. 2. Исследование порошка наноструктурного композиционного материала, методом ДСК: 1 – первое измерение; 2 – повторное измерение.

териала от температуры испытания. Кривые демонстрируют немонотонное убывание твердости. В области температур 25–200°C наблюдается плавное снижение прочностных характеристик на 8–12%. Стоит отметить, что многократное испытание того же образца в данной температурной области показало стабильность значений твердости при каждой итерации. Такая стабильность свойств подтверждает отсутствие в наноструктурных композиционных материалах каких-либо структурно-фазовых превращений, способных негативно повлиять на результаты испытания. В диапазоне температур 200–300°C наблюдается резкое, но обратимое падение свойств композита до характеристик исходного матричного сплава. Значения твердости и модуля упругости изменяются квазилинейно, что позволяет прогнозировать прочность материала при испытании или эксплуатации. При испытании наноструктурного композита выше 300°C наблюдается дальнейшее ухудшение свойств, однако в данном случае оно необратимо. Повторное испытание перегретых выше 300°C образцов показало существенное (более чем на 50%) ослабление свойств даже при 25°C. Такое поведение материала полностью согласуется с результатами исследований методами ДСК, РФА и КРС.

В дополнение к испытаниям методом индентирования полученные образцы были испытаны методом одноосного сжатия при различных температурах. На рис. 6 представлены результаты проведенных исследований. Из представленных данных видно, что предел прочности при сжатии снижается с увеличением температуры и достигает минимума при 300–350°C. Характер изменения свойств образцов при сжатии идентичен

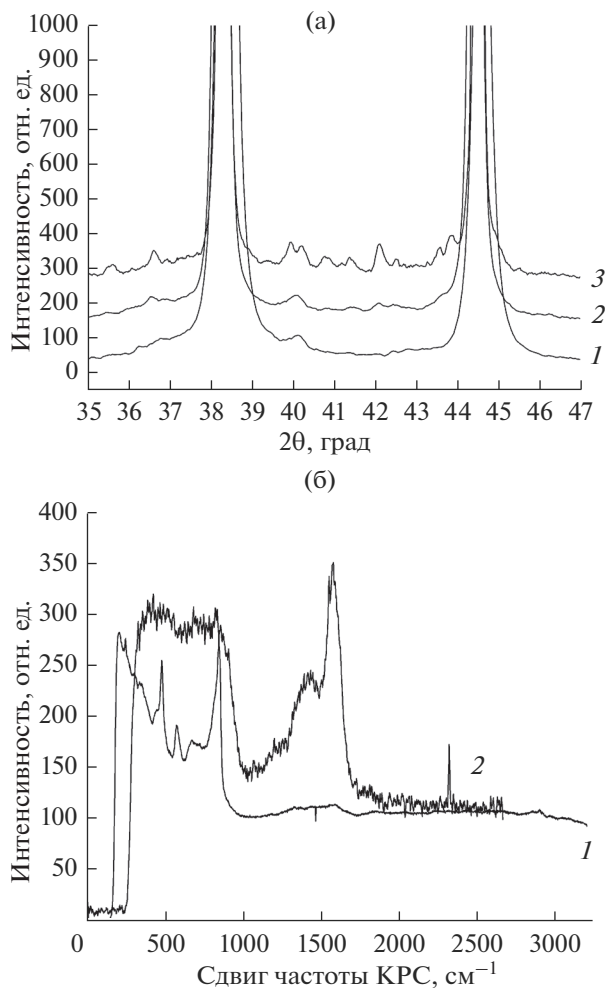


Рис. 3. Исследование структуры и фазового состава наноструктурного композиционного материала после термической обработки методом: а – РФА (1 – порошок композита после механического легирования, 2 – композит после экструзии при 270°C, 3 – экструдированный композит после отжига при 400°C); б – КРС (1 – композит после экструзии при 270°C, 2 – экструдированный композит после отжига при 400°C).

результатам индентирования, описанным выше. Разницу в динамике изменения прочности/твердости/модуля упругости можно объяснить объемным фактором.

Согласно данным РЭМ полученные наноструктурные композиты обладают сложной иерархической структурой – наноразмерные кристаллиты (50–60 нм) объединены в прочные высокоплотные агломераты (5–10 мкм), которые в свою очередь составляют агрегаты размером порядка 50–150 мкм (рис. 7). При измерении твердости и модуля упругости испытание проводится в масштабах одного агломерата – высокоплотного и прочного образования, в то время как при испы-

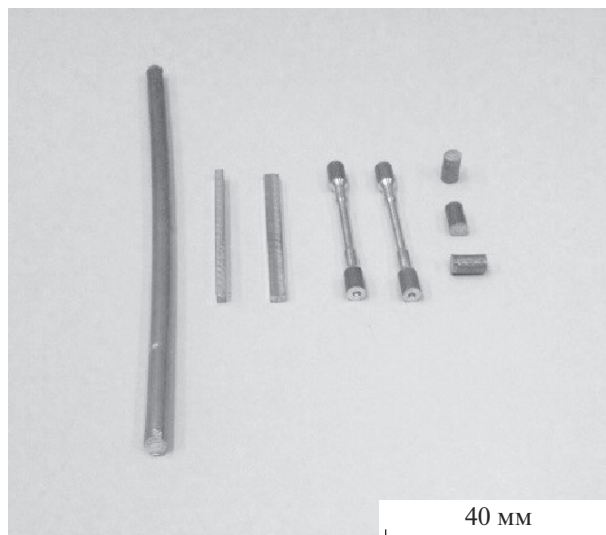


Рис. 4. Внешний вид экструдатов наноструктурного композиционного материала и подготовленных образцов для испытаний.

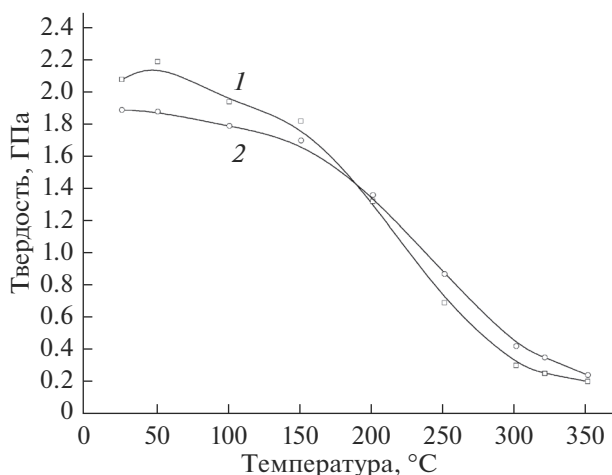


Рис. 5. Зависимость твердости образцов наноструктурного композиционного материала от температуры испытания: 1 – вдоль оси экструзии; 2 – поперек оси экструзии.

тании на сжатие, свойства образца дифференциальны: они охватывают как свойства самих кристаллитов, агрегатов и агломератов, так и границ, пор, включений и других дефектов между ними. Тем не менее, по сравнению с матричным сплавом АМгб полученные наноструктурные композиционные материалы обладают большей термостойкостью, т.е. демонстрируют меньшее снижение предела прочности/твердости/модуля упругости при увеличении температуры на 1°C, что характеризует их как материалы, потенциально пригодные для эксплуатации при температурах 25–200°C. Сам по себе сплав АМгб не является жаропрочным, однако его наноструктурирование

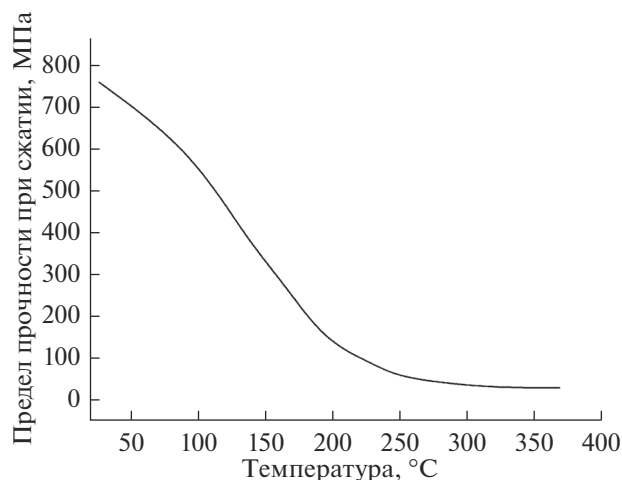
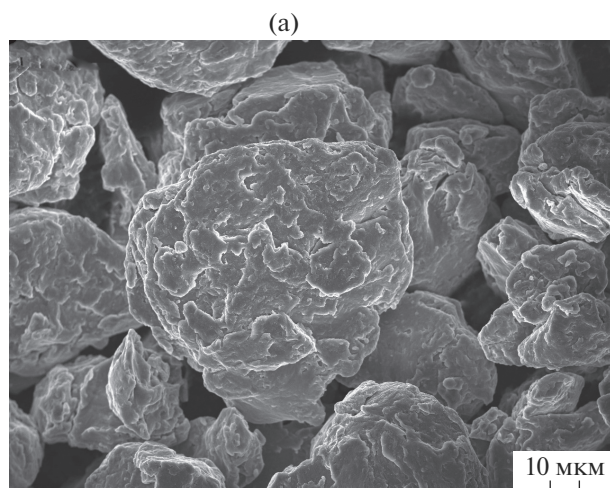


Рис. 6. Результаты испытания методом одноосного сжатия образцов наноструктурного композиционного материала при различных температурах.



(а)

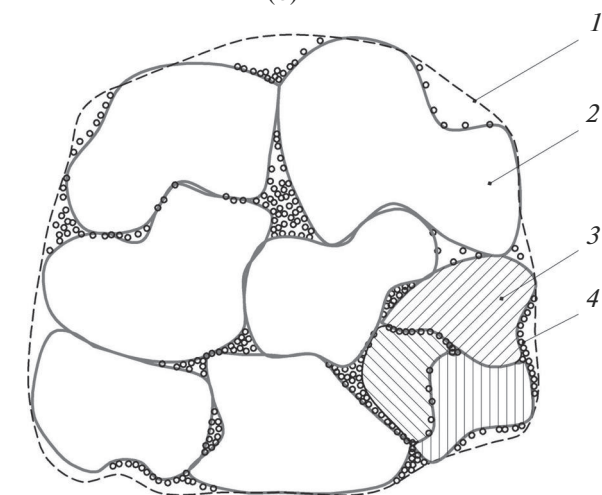


Рис. 7. Наноструктурный композиционный материал: а — РЭМ-изображение частицы композита после механического легирования; б — модель частицы композита после механического легирования: 1 — агрегат; 2 — агломерат; 3 — кристаллит; 4 — УНС.

и модифицирование УНС позволили улучшить его физико-механические свойства и повысить термическую стабильность. В дальнейшем подобный подход может быть применен к системам жаропрочных сплавов типа Д19, АК6, АК8, АК4-1, Д20, 1201 и так далее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По сравнению с исходным сплавом АМгб наноструктурные композиционные материалы на его основе обладают лучшими механическими свойствами при повышенных температурах. Отсутствует сильная анизотропия твердости и модуля упругости (вдоль и поперек оси экструзии), характерная для традиционных материалов после аналогичной обработки. При нагревании композита выше 300°C происходят необратимые структурно-фазовые превращения, в результате которых его механические свойства резко снижаются. Наноструктурирование в совокупности с модифицированием УНС может быть рассмотрено как один из способов увеличения термической стабильности композитов на основе алюминия и других металлов. Увеличение термической стабильности может быть объяснено тем, что УНС, располагаясь по границам кристаллитов, замедляют или полностью исключают диффузионные процессы, связанные с массопереносом при рекристаллизации матричного сплава при повышенных температурах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 14.06.2019 г. № 075-15-2019-1307 (№ 14.574.21.0162), идентификатор соглашения RFMEFI57417X0162.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metal Matrix Composites. Soviet Advanced Composites Technology Series (V. 3) / Ed. Fridlyander J.N. Dordrecht: Springer, 1994. 704 p.
2. Casati R., Vedani M. // Metals. 2014. V. 4. P. 65.
3. Thostenson E.T., Ren Z.F., Chou T.W. // Compos. Sci. Technol. 2001. V. 61. P. 1899.
4. Murashkin M.Yu., Kil'mametov A.R., Valiev R.Z. // Phys. Metals Metallogr. 2008. V. 106. № 1. P. 90.
5. Borgonovo C., Apelian D. // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 678. P. 1.
6. Popov M., Medvedev V., Blank V. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 9. P. 094317.
7. Evdokimov I.A., Perfilov S.A., Pozdnyakov A.A. et al. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2018. V. 9. № 3. P. 472.

8. Каблов Е.Н. // Все материалы. Энциклопедический справ. 2008. № 3. С. 2.
9. Maslenikov I., Useinov A., Birykov A., Reshetov V. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 256. P. 012003.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/256/1/012003>
10. Gladkikh E.V., Kravchuk K.S., Useinov A.S. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 443. P. 012007.
11. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) ГСИ. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний.

Study of Thermal Stability of Nanostructured Aluminum Matrix Composite Materials Modified with Fullerene C₆₀

I. A. Evdokimov^{1, *}, R. R. Khayrullin^{1, 2, **}, S. V. Prokudin¹, R. H. Bagramov¹,
V. V. Aksenonov¹, S. A. Perfilov¹, A. A. Pozdnyakov¹, A. S. Useinov¹

¹ Technological Institute of Superhard and New Carbon Material, Moscow, Troitsk, 108840 Russia

² Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Moscow Region, 141701 Russia

*e-mail: ivan_911@mail.ru

**e-mail: radionovi4@bk.ru

The effect of heat treatment on the structure, phase composition and mechanical properties of nanostructured aluminum-matrix composite materials modified with fullerene C₆₀ was studied. The strength, hardness and elastic modulus of the composites were measured using the methods of indentation and uniaxial compression in the temperature range from 25 to 350°C. A zone of thermal stability of the structure and phase composition and a possible operation temperature range for the obtained materials were found.

Keywords: aluminum, composite, carbon, hardness, strength, fullerene C₆₀, heat treatment.