06.1

12 марта

Применение газовой экструзии для синтеза высокопрочного композита на основе алюминиевого сплава серии 5xxx, упрочненного углеродными наноструктурами

© А.В. Аборкин¹, И.В. Сайков², В.Д. Бербенцев³, А.М. Объедков⁴, А.Е. Сычев², М.И. Алымов²

¹ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

³ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва, Россия

⁴ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: aborkin@vlsu.ru

Поступило в Редакцию 12 ноября 2019 г. В окончательной редакции 12 ноября 2019 г. Принято к публикации 27 ноября 2019 г.

> Методом высокоэнергетического шарового размола и последующей газовой экструзии синтезированы композиционные материалы на основе алюминиевого сплава серии 5ххх, упрочненного 0.1 wt.% многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) или 0.1 wt.% WC_{1-x}/МУНТ. Проведена характеризация структурно-фазового состава и физико-механических свойств объемных композитов. Путем сравнительного анализа полученных результатов с опубликованными данными о свойствах композитов на основе алюминиевых сплавов серии 5ххх показана перспективность использования газовой экструзии для консолидации, а также эффективность применения упрочняющих микродобавок МУНТ-гибридных наноструктур для повышения прочности.

> Ключевые слова: алюмоматричный композит, углеродные нанотрубки, газовая экструзия, карбид вольфрама.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.05.49099.18109

Методы порошковой металлургии, в частности шаровой размол в планетарной мельнице, получили широкое распространение для синтеза композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, упрочненных многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) [1–4]. При этом консолидацию порошков проводят с использованием различных методов или их комбинаций. Однако прочность полученных композитов в значительной мере уступает теоретической, что делает актуальным продолжение научного поиска в данном направлении.

Повышение механических свойств такого рода композитов возможно, с одной стороны, за счет использования МУНТ-гибридного наполнителя, т.е. МУНТ, покрытых наноразмерными металлосодержащими частицами, которые после введения в алюминиевую матрицу выступают в виде межфазного барьерного слоя на границе матрица-наполнитель, позволяя существенно повысить адгезию углеродных нанотрубок с металлической матрицей и способствуя более эффективному перераспределению нагрузки, что обеспечивает достижение более высокого уровня механических свойств [5,6], а с другой — за счет подбора методов консолидации, обеспечивающих условия для эффективного межчастичного сращивания.

Одним из методов консолидации, отвечающих данному требованию, является газовая экструзия [7]. Отличительная особенность метода газовой экструзии состоит в сочетании преимуществ, характерных для горячего изостатического прессования и классической экструзии, но реализуемых в одну стадию. Цель настоящей работы заключается в применении технологии газовой экструзии для изготовления высокопрочных композиционных материалов на основе алюминиевого сплава серии 5ххх, упрочненного МУНТ и МУНТ-гибридными наноструктурами, характеризации полученных объемных композиционных материалов, а также проведении сравнительного анализа эффективности упрочнения с опубликованными данными.

Исходная шихтовая смесь представляла собой гранулы диаметром 1-2 mm из алюминиевого сплава 5049 с добавлением 0.1 wt.% МУНТ или WC_{1-x}/МУНТ. Синтез МУНТ проводился с использованием технологии MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition) на лабораторной установке оригинальной конструкции. Осаждение на поверхность МУНТ наночастиц нестехиометрической фазы карбида вольфрама (WC_{1-x}) проводилось по методике [8].

На рис. 1 представлены полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения (Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55) МУНТ, покрытых наночастицами карбида вольфрама, а также данные элементного микрокартирования, выполненного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (система микроанализа INCA Energy 350 XT фирмы Oxford Instruments). Изучение МУНТ-гибридных наноструктур (рис. 1) показало, что исходные МУНТ покрыты довольно однородным слоем карбида вольфрама. Средний диаметр МУНТ, покрытых слоем карбида вольфрама (WC_{1-x}/MУНТ), составляет ~ 200 nm.



Рис. 1. СЭМ-изображение WC_{1-x}/MУНТ и карты распределения W, C и O (вставка справа) по области СЭМ-изображения. Интенсивность на картах характеризует концентрацию элементов.



Рис. 2. СЭМ-изображение механически синтезированного композиционного порошка.

Механическая обработка исходной шихты была проведена в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6) [9]. В результате были получены композиционные порошки на основе алюминиевого сплава, наполненные 0.1 wt.% МУНТ или WC_{1-x}/МУНТ. На рис. 2 приведено типичное СЭМ-изображение синтезированных порошков, показывающее размер и форму частиц. Средний размер частиц синтезированных порошков, определенный с помощью лазерного анализатора (Microsizer 201C), составил 52 и 45 µm при наполнителе в виде МУНТ и WC_{1-x}/МУНТ соответственно. На вставке к рис. 2 приведено СЭМ-изображение высокого разрешения, которое, с одной стороны, характеризует морфологию поверхности частиц порошка, а с другой — иллюстрирует "захватывание" МУНТ-гибридных наноструктур внутрь частиц матричного материала при механическом синтезе композиционного порошка.

Результаты фазового анализа порошков (Bruker D8 ADVANCE), наполненных МУНТ и WC_{1-x}/M УНТ, показывают, что дифрактограммы имеют качественно схожий характер. Фиксируются только дифракционные пики, соответствующие матричному алюминиевому сплаву.

Пики наполнителей не фиксировались, так как концентрация упрочняющих структур ниже разрешающей способности метода.

Консолидация полученного композиционного порошка проводилась методом газовой экструзии. Предварительно композиционный порошок капсулировался в оболочку из алюминиевого сплава [10]. Экструзия осуществлялась при газостатическом давлении 250–280 МРа и температуре 330–360°С. Коэффициент вытяжки, рассчитанный как отношение площадей поперечных сечений капсулы и экструдированного прутка, равен 4.

Результаты фазового анализа объемных композитов показывают, что после газовой экструзии реплики, соответствующие образованию новых фаз, например Al_4C_3 или Al_2O_3 , на дифрактограммах не фиксировались. Однако, как и следовало ожидать, происходит увеличение полуширины дифракционных пиков, что свидетельствует о росте размера кристаллитов при тепловом воздействии в ходе газовой экструзии.

Методом кинетического индентирования (CSM Instruments Combi Tester) измерены микротвердость (Н_µ) и модуль упругости (Е). Обработка результатов измерений по методу Оливера-Фарра показывает высокие значения данных характеристик, которые $E = 90 \pm 4$ GPa, $H_{\mu} = 140 \pm 10 \,\mathrm{HV}$ составили И $E = 96 \pm 3$ GPa, $H_{\mu} = 150 \pm 8$ HV при использовании упрочняющих добавок в виде МУНТ и WC1-x/МУНТ соответственно. Механические испытания растяжение (Zwick Z400) показывают, что объемные композиты имеют высокую прочность. Так, например, временное сопротивление разрушению композитов, упрочненных МУНТ, составило 470 МРа, в то время как использование добавки WC_{1-r}/МУНТ привело к росту данного параметра до 600 МРа, что с учетом идентичности условий синтеза и последующей консолидации порошков однозначно свидетельствует о положительном влиянии керамического покрытия на поверхности МУНТ на физико-механические свойства синтезированных композитов. Проведен сравнительный анализ эффективности упрочнения композиционных материалов, синтезированных в настоящей работе, с опубликованными данными о композитах на основе алюминиевых сплавов серии 5ххх [1-4,11-16]. Эффективность упрочнения в соответствии с [17] вычислялась как

$$R=rac{\sigma_c-\sigma_m}{\sigma_m V_a}\cdot 100\%,$$

где σ_c — предел прочности композиционного материала, σ_m — предел прочности матричного материала, V_a — объемная доля наполнителя. Пересчет массовой доли МУНТ в объемную осуществлялся путем умножения массовой доли на 1.2 [18]. Из представленных на рис. З данных следует, что матричный сплав, тип наполнителя и его объемная доля, а также технология консолидации в значительной степени влияют на эффективность упрочнения и прочность композиционных материалов.



Рис. 3. Эффективность упрочнения и прочность композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов серии 5xxx, изготовленных различными методами. FSP — friction stir processing, HP — hot pressing, Ex — extrusion, HIP — hot isostatic pressing, HT — heat treatment.

При этом в большинстве опубликованных исследований, например [1-3,11-16], эффективность упрочнения композитов на основе алюминиевых сплавов серии 5ххх, упрочненных различными наноразмерными добавками, не превышает 50. В то же время следует отметить работу [4], где R композиционного материала на основе алюминиевого сплава 5019 достигает 280. Композиты, синтезированные в настоящей работе, наряду с высокой прочностью имели высокие значения R, которые составили 1338 и 2020 при упрочнении МУНТ и WC_{1-x}/МУНТ соответственно. Таким образом, полученные результаты демонстрируют перспективность использования газовой экструзии для консолидации композиционных порошков на основе алюминиевых сплавов, упрочненных углеродными наноструктурами, а также эффективность применения МУНТ-гибридных наноструктур, в частности WC_{1-x}/MУНТ, в качестве упрочняющих добавок даже в микроконцентрациях.

Финансирование работы

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-79-10227).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Yu Z., Tan Z., Xu R., Ji G., Fan G., Xiong D.-B., Guo Q., Li Z., Zhang D. // Carbon. 2019. V. 146. P. 155–161.
- [2] Stein J., Lenczowski B., Frety N., Anglaret E. // Carbon. 2012.
 V. 50. P. 2264–2272.
- [3] Khodabakhshi F., Gerlich A.P., Švec P. // Mater. Charact. 2017. V. 131. P. 359–373.
- [4] Kallip K., Leparoux M., Clerc S., Clerc S., Deguilhem G., Arroyo Y., Kwon H. // J. Alloys Compd. 2015. V. 646. P. 710– 718.
- [5] Zhang X., Li S., Pan B., Pan D., Liu L., Hou X., Chu M., Kondoh K., Zhao M. // Carbon. 2019. V. 155. P. 686–696.
- [6] Аборкин А.В., Бабин Д.М., Залеснов А.И., Объедков А.М., Кремлев К.В., Алымов М.И. // ДАН. 2019. Т. 488. № 1. С. 40–43.
- [7] Ваганов В.Е., Аборкин А.В., Алымов М.И., Бербенцев В.Д. // Металлы. 2015. № 5. С. 67–74.

- [8] Кремлев К.В., Объедков А.М., Семенов Н.М., Каверин Б.С., Кетков С.Ю., Вилков И.В., Андреев П.В., Гусев С.А., Аборкин А.В. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 7. С. 41–44.
- [9] Аборкин А.В., Хорьков К.С., Объедков А.М., Кремлев К.В., Изобелло А.Ю., Волочко А.Т., Алымов М.И. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 2. С. 22–25.
- [10] Бербенцев В.Д., Бугаков В.И., Ваганов В.Е., Алымов М.И., Аборкин А.В. // Металлы. 2016. № 6. С. 90–94.
- [11] Khodabakhshi F., Gerlich A.P., Simchi A., Kokabi A.H. // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 620. P. 471–482.
- [12] Khodabakhshi F., Arab S.M., Švec P., Gerlich A.P. // Mater. Charact. 2017. V. 132. P. 92–107.
- [13] Khodabakhshi F., Simchi A., Kokabi A., Švec P., Simančik F., Gerlich A.P. // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 642. P. 215–229.
- [14] Khodabakhshi F., Gerlich A.P., Švec P. // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 698. P. 313–325.
- [15] Khodabakhshi F, Simchi A., Kokabi A., Gerlich A.P. // Mater. Charact. 2015. V. 108. P. 102–114.
- [16] Kallip K., Babu N.K., AlOgab K.A., Kollo L., Maeder X., Arroyo Y., Leparoux M. // J. Alloys Compd. 2017. V. 714. P. 133–143.
- [17] Chen B., Jia L., Li S., Imai H., Takahashi M., Kondoh K. // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 16. P. 972–975.
- [18] Bakshi S.R., Agarwal A. // Carbon. 2011. V. 49. P. 533-544.