



Горшенков Михаил Владимирович

**Высоконаполненные алюминиевые композиты, упрочненные
борсодержащими частицами: структура и свойства**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2013

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Физического материаловедения» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
НИТУ «МИСиС»

Калошкин Сергей Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Химический факультет МГУ им. Ломоносова

Фадеева Виктория Ивановна

кандидат технических наук, доцент

ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный
университет имени Александра Григорьевича и
Николая Григорьевича Столетовых»

Ваганов Виктор Евгеньевич

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химической физики им.
Н.Н.Семенова Российской академии наук**

Защита состоится: «17» октября 2013 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета: **Д212.132.03** при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан «___» _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор



Муковский Я.М.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Металломатричные композиционные материалы (ММК) обладают рядом преимуществ по сравнению с монокристаллическими металлическими материалами, такими как высокая жесткость и прочность, повышенная температура эксплуатации, низкий коэффициент температурного расширения и хорошая износостойчивость.

В настоящий момент существует потребность в эффективных композиционных материалах, работающих в агрессивных средах (высокая температура и давление, радиоактивность и др.). Актуальным является разработка высокотемпературных Al-B₄C композитов, используемых в качестве конструкционных нейтронозащитных материалов в контейнерах для хранения и транспортировки отработанного ядерного топлива. В этом применении Al-B₄C композиционные материалы помещаются между отработавшими тепловыделяющими сборками для обеспечения поглощения нейтронов и поддержания достаточной прочности конструкции, содержащей топливные сборки, а также для отвода тепла, возникающего при поглощении нейтронов.

Композиты Al-B₄C могут испытывать длительное воздействие повышенных температур (250-350 °C). Известно, что прочность ММК на основе алюминия, в первую очередь зависит от прочности сплава матрицы. Коммерческие ММК обычно используют в качестве матрицы серии сплавов 11XX (типа АД1), 13XX (типа АД31) и 19XX (типа В95) (ГОСТ4784-97), которые имеют ограниченную прочность при повышенных температурах. Их прочность значительно снижается при приближении температуры к 300 °C из-за эффекта перестаривания, когда происходит быстрый рост вторичных выделений (дисперсоидов).

В последние годы значительный прогресс достигнут в развитии высокопрочных Al-B₄C композитов, в качестве материалов поглотителей нейтронов по технологии получения металлургических слитков. Однако, жидкий алюминий имеет плохую смачиваемость с карбидом бора, а кроме того, на границе между B₄C и Al имеет место межфазная реакция во время процесса литья. Еще одним существенным недостатком материалов, получаемых металлургическими методами, является агломерация частиц карбида бора, в особенности при использовании мелких фракций порошка B₄C, что сказывается на прочности композита. Технология механического синтеза позволяет преодолеть трудности, связанные с плохим смачиванием карбида бора расплавом алюминия и позволяет получать хорошую равномерность распределения порошка B₄C, не достижимую другими методами. Гранулы композиционного материала, получаемые в результате механического синтеза требуют консолидации в объемную заготовку, которая может быть осуществлена рядом методов, такими как термопрессование (горячее, холодное, гидростатическое), прессование взрывом, экструзия, прокатка и др.

В настоящей работе были исследованы композиционные материалы на основе марочных сплавов АК6, АМг6, В95 и нового термостойкого сплава АЛТЭК на базе

системы Al-Cu-Mn-Zr (разработка МИСиС), полученные методами порошковой металлургии с последующей консолидацией взрывным прессованием, термопрессованием и экструзией.

Цель работы – на базе комплексного исследования структуры и свойств разработать научные основы получения высоконаполненных радиационно-защитных композиционных материалов, на основе алюминиевых сплавов, упрочненных борсодержащими частицами.

Для достижения указанной цели были поставлены и решались следующие задачи:

- Провести подбор алюминиевого сплава - матрицы для получения теплостойкого композиционного материала;
- Изучить особенности формирования структуры композиционных порошков в процессе твердофазного механического синтеза алюминиевых сплавов с карбидом бора;
- Исследовать термическую устойчивость структуры и фазового состава при нагреве до температур ниже температуры плавления;
- Получить и исследовать структуру и механические свойства объемных композиционных образцов при различных методах компактирования композиционных гранул.
- Изучить влияние однородности распределения борсодержащих компонентов в объемных образцах на радиационно-защитные свойства.
- Дать рекомендации по разработке технологического процесса получения теплостойких радиационно-защитных композитов.

Научная новизна:

Обоснована возможность создания термостойких композитов на основе отходов алюминиевых сплавов, в частности сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr в виде стружки.

Изучены закономерности формирования структуры высоконаполненных композитов на основе термостойкого сплава системы Al-Cu-Mn-Zr и высокопрочного деформируемого сплава В95 с добавками карбида бора и вольфрама в процессе механического синтеза, термопрессования и последующей горячей экструзии.

Показано, что в процессе нагрева из алюминиевой матрицы системы Al-Cu-Mn-Zr выделяются частицы фаз $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$ размером 100-500 нм и 10-20 нм соответственно. Наличие этих частиц позволяет повысить термостойкость композита до 300–350°C.

Определены температурно-временные условия формирования структурного состояния композитов, обладающих высокими радиационно-защитными свойствами и приемлемым уровнем физико-механических свойств.

Показано, что экструзионная обработка термопрессованных композитов приводит к почти двукратному увеличению теплопроводности, за счет разрушения оксидной пленки на поверхности гранул после термопрессования.

Практическая значимость.

Предложены составы и методы получения композитов, которые могут найти практическое применение в качестве радиационно-защитных материалов.

Реализована двухстадийная схема получения композиционных материалов на основе стружки сплава системы Al–Cu–Mn–Zr с добавлением порошка карбида бора, включающая стадию механического синтеза композиционных гранул с последующей горячей экструзией термопрессованных заготовок.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Закономерности формирования структуры гранул композитов с 10 - 25 % карбида бора в процессе механического синтеза и последующей термической обработки.
- Особенности структуры объемных образцов композитов после горячего прессования и экструзии, в т.ч. влияние типа наполнителя на возможность получения объемных заготовок.
- Результаты исследования влияния добавок и типа наполнителя на трибологические и теплофизические свойства композитов.
- Схема получения композитов на основе термостойкого сплава АЛТЭК из стружки, получаемой на стадии обрезки литого слитка перед горячей деформацией

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: 6-я Московская международная научно-практическая конференция «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)» 21-24 апреля 2009 (Москва), «Фундаментальные основы механохимических технологий» (FBMT-2009, Новосибирск), XVIII International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Gijon, 2011), XIX International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, (Moscow, 2012), XI International conference on Nanostructured Materials (Rhodes, 2012), «Нанотехнологии функциональных материалов» 22-24 сентября 2010 (Санкт-Петербург), VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2010),

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и 6 тезисах докладов в сборниках трудов международных конференций.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, проведении экспериментов, анализе результатов, а также в сделанных им после обсуждения с руководителем научных и практических выводов. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены лично автором или при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 3 глав, изложена на 199 страницах, содержит 95 рисунков и 15 таблиц. Список использованных источников включает 147 источников.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, её практическая значимость, сформулирована цель исследования.

В **первой главе** представлен литературный обзор по различным типам композиционных материалов, методам получения, их механическим и трибологическим свойствам. Приведена классификация алюминиевых сплавов и выявлены наиболее перспективные сплавы для применения в качестве матриц композитов при различных методах получения. Обосновано применение борсодержащих наполнителей при получении нейтроно-защитных композитов.

Во **второй главе** описаны методы исследования, исходные материалы и методы получения композитов, использованные в данной работе. В качестве матричных сплавов в работе использовались сплав АК6, высокопрочные сплавы АМг6 и В95, а также теплостойкий экономнолегированный сплав системы Al-Cu-Mn-Zr (АЛТЭК), разработанный на кафедре литейных технологий НИТУ «МИСиС» (Белов Н.А., Алабин А.А «Термостойкий сплав на основе алюминия и способ получения из него деформированных полуфабрикатов (АЛТЭК-2)», патент РФ № 2446222, публ. 27.03.2012, бюл. № 9). В качестве борсодержащих наполнителей использовались порошки нитрида бора, бора кристаллического и карбида бора различной дисперсности. В образцы на основе сплавов В95 и АМг6 был добавлен нанопорошок вольфрама с размером 80-100 нм, для ослабления потока гамма излучения, возникающего при поглощении атомами бора тепловых нейтронов.

Композиты, исследуемые в работе, получали 3 методами: вакуумно-металлургической пропитки, механического синтеза с последующей консолидацией взрывным прессованием, а также термопрессованием и последующей экструзией.

Метод вакуумной металлургической пропитки позволяет получать высоконаполненные композиты с хорошим уровнем механических свойств. Пропиткой полый керамической преформы из нитрида бора сплавом АК6 были получены трубчатые заготовки с содержанием нитрида бора около 30 и 40 об. %.

Методом консолидации взрывным прессованием получены заготовки из предварительно механически смешанных порошков алюминиевого сплава В95 с карбидом бора 30 об.% и бором кристаллическим 30 об.%. Значение импульса давления при прессовании взрывом составляло $J_d = 60-65$ кгм/сек.

Для получения образцов методом экструзии материалы предварительно обрабатывались в высокоэнергетических активаторах и прессовались. Механический синтез порошков алюминиевых сплавов В95 и АМг6 с карбидом бора, нитридом бора и вольфрамом проводился в планетарном механоактиваторе типа АПФ-3 с металлическими мелющими шарами размером 7-9 мм, в атмосфере аргона, в течение 1 часа. Композиции, полученные механическим синтезом, представлены в таблице 1. Гранулы композитов после механического синтеза имели средний размер 200 мкм для наполнителя - карбида бора, и 300 мкм для нитрида бора.

Таблица 1: Составы механосинтезированных композитов

	Содержание компонентов в объемных %				
	АМг6	В95	ВN	В ₄ С	W
АМК1	72	-	20	-	2
АМК2	-	72	20	-	2
АМК3	72	-	-	20	2
АМК4	-	72	-	20	2

Для полученных композиционных гранул был разработан технологический режим компактирования, в который входили режим предварительной дегазации и режим горячего экструдирования заготовок. Компактирование порошковых смесей производилось на гидравлическом прессе при усилии 750 тонн, в контейнере диаметром 95 мм, в алюминиевых технологических капсулах. Температура контейнера пресса составляла 450°С. После дегазации порошок охлаждался до температуры 430-450°С. Время компактирования составляло 4 минуты. Экструдирование полос 10х50 см производилось на прессе с усилием 750 тс, из обточенного контейнера диаметром 90 мм. Температура контейнера составляла 400°С, температура нагрева заготовок перед прессованием составляла 400°С. Скорость прессования составляла 0,5 м/мин. Превышение скорости прессования приводило к образованию на поверхности полосы дефекта типа «ерш». Из полученных композитов, наилучшей прессуемостью и наименьшей дефектностью получаемой заготовки обладал композит, на основе деформируемого сплава В95, наполненный карбидом бора (рисунок 1), в дальнейшем, изучение структуры и свойств этой группы композитов велось именно на этом образце. Композиты наполненные нитридом бора и на основе сплава АМг6 имели плохую прессуемость, и заготовок с приемлимыми свойствами из этого сплава получить не удалось.

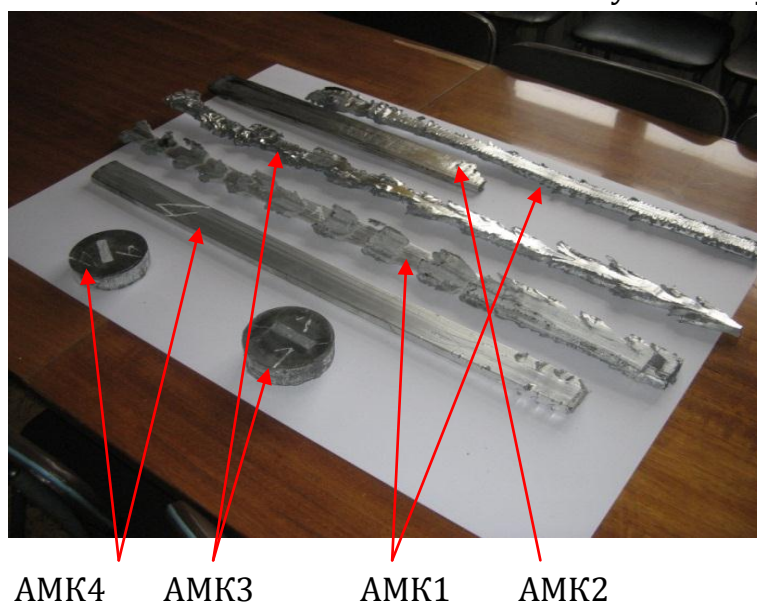


Рисунок 1. – Заготовки на основе сплавов В95 и АМг6 с нитридом и карбидом бора после экструзии

Ввиду того, что ММК на основе марочных алюминиевых сплавов быстро теряют прочность при температурах близких к 300°C из-за эффекта перестаривания, для разработки композитов работающих при повышенных температурах за основу был выбран теплостойкий сплав АЛТЭК, предназначенный для производства деформированных полуфабрикатов. Общая схема получения полуфабрикатов из сплава АЛТЭК показана на рисунке 2. Получение литого слитка сплава АЛТЭК сопряжено с повышенной скоростью охлаждения для формирования близкой к однофазной структуры пересыщенного твердого раствора Mn, Cu и Zr. Горячая деформация и промежуточный отжиг проводятся при температурах 400-450°C, во время этих операций происходит формирование вторичных дисперсных выделений алюминидов переходных металлов, преимущественно Т-фазы ($\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$) и $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$, стабилизирующих деформированную структуру материала.

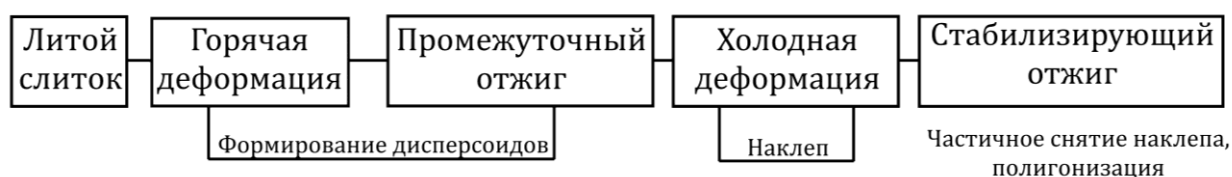


Рисунок 2. – Схема получения деформированного полуфабриката из сплава типа АЛТЭК

Литой слиток перед горячей деформацией всегда подвергается обрезке и обточке, в результате которой образуются отходы в виде стружки. Данную стружку, с целью удешевления процесса производства композита, предложено использовать для процесса механического синтеза. Таким образом, предложенная схема получения композита представлена на рисунке 3.

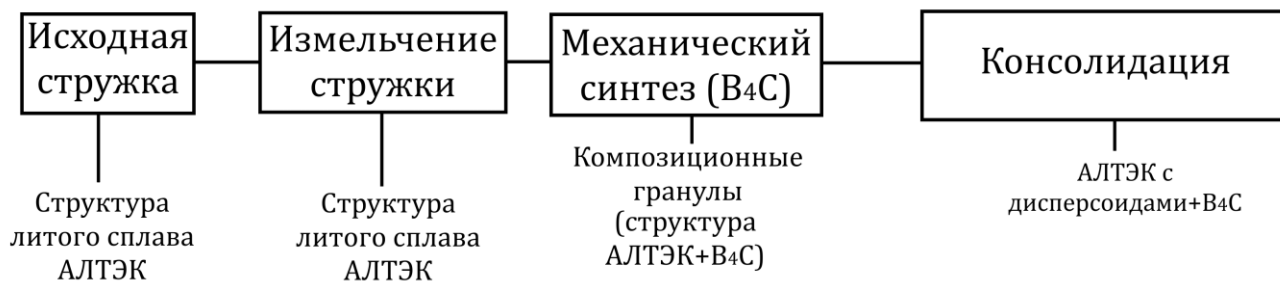


Рисунок 3. – Схема получения композита из стружки сплава АЛТЭК

Из стружки сплава АЛТЭК методом механического синтеза были получены композиты с содержанием карбида бора 10, 15, 20 и 25% (вес.). Измельчение исходной стружки проводилось на ножевой мельнице ИКА М20. Полученная тонкая стружка подвергалась совместному механическому синтезу с пороком карбида бора в планетарном механоактиваторе типа АПФ-3 в железных барабанах с металлическими мялющими телами (7-9 мм), в защитной атмосфере (Ar), при скорости вращения барабанов 500 об/мин. Консолидация материала проводилась методом горячего прессования в графитовых оболочках в течении 15 минут при

давлении 1 ГПа. Для консолидированного материала были измерены зависимость твердости от температуры изохронного отжига (3 часа), теплопроводности от температуры и трибологические свойства. Образец с 10% карбида бора был подвергнут экструдированию при температуре 350°C на прессе с усилием 200 тс. Образцы с 25 % B_4C были исследованы на поглощение нейтронного потока со средней энергией 0.025 эВ и 0.098 эВ.

В работе исследовалась структура материала, получаемого на каждом этапе схемы, приведенной на рисунке 3.

Тонкая структура материала исследовалась методами рентгеновской дифракции, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Теплопроводность композитов определялась методом вспышки на анализаторе теплопроводности Netzsch LFA 447 NanoFlash с нагревом до 300 °C. Трибологические свойства композитов определялись в соответствии с «Методическими рекомендациями», разработанными Госстандартом, ВНИИ по нормализации в машиностроении и ИМАШ им. А.А. Благонравова. Трибологические испытания проводились по схеме исследуемый материал (диск) - вращающийся цилиндр, с наружным диаметром $D = 100$ мм, изготовленный из высоколегированной стали с высокой твердостью поверхности трения. Скорость скольжения составляла 0,9 м/с.

В **третьей главе** изложены основные результаты исследований проведенных на изготовленных образцах композиционных материалов.

Для композитов, полученных *методом вакуумной пропитки*, было показано, что в процессе пропитки пористой преформы жидкий алюминий взаимодействует с нитридом бора, по реакции: $3Al + 2BN \rightarrow 2AlN + AlB_2$. Рентгенофазовый анализ композита подтверждает образование этих фаз (рисунок 4, б), количественный анализ рентгенограмм дает следующее соотношение фазовых составляющих Al - 45%, BN - 31,5%, AlN - 16,0%, AlB_2 - 7,5%. Соотношение объемных долей фаз AlN и AlB_2 близкое к 2:1 подтверждает протекание химической реакции по описанной выше схеме. На микроструктуре композита (рисунок 4, а) видны зоны реакции вокруг оставшейся преформы из нитрида бора.

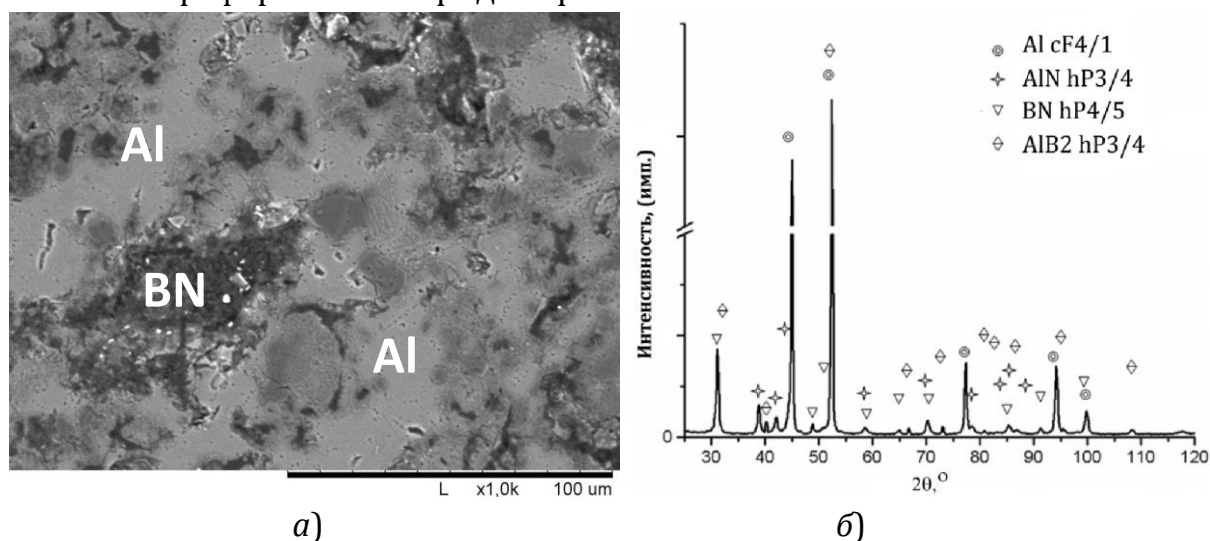


Рисунок 4 – СЭМ изображение микроструктуры а) и рентгенограмма б) образца композита AK6-BN(40%)

Оценка механических свойств композитов проводилась на двух образцах каждого состава. Результаты измерения предела прочности композитов представлена в таблице 2. Несмотря на то, что предел прочности материалов демонстрирует величину порядка 240-280 МПа, материал ведет себя хрупко и удлинение при разрыве практически равно нулю. Разрушение материала проходило по границе гранул, внутри которых находились керамические фазы – продукты реакции AlN и AlB_2 , или непрореагировавший нитрид бора. Таки образом материалы, получаемые методом пропитки алюминиевым сплавом преформы из нитрида бора не обладали необходимым уровнем механических свойств.

Композиты, полученные *методом взрывного прессования*, имели высокую плотность - 96 и 93% от расчетной, и твердость 2500 и 1600 МПа для наполнителей карбида бора и бора кристаллического соответственно. Высокая твердость образцов обеспечивается в основном за счет высокого содержания твердых керамических частиц, дающих основной вклад в дисперсионное упрочнение материала. Данный подход позволил получить достаточно равномерное распределение керамического порошка по материалу алюминиевой матрицы, микроструктура образцов композитов представлена на рисунке 5.

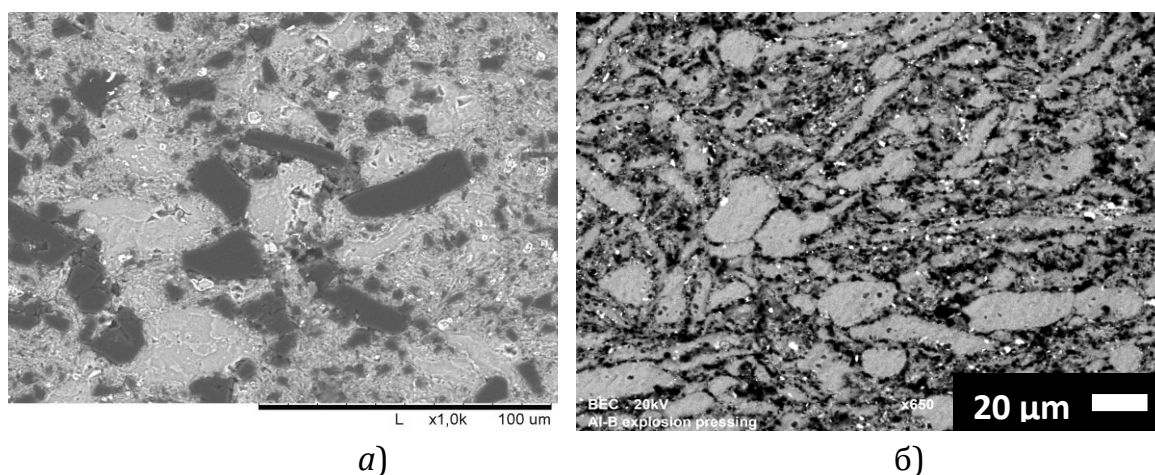


Рисунок 5 – Микроструктура композитов полученных взрывным прессованием
а) 30% B_4C , б) 30% В кристаллического

Методом просвечивающей электронной микроскопии удалось установить наличие промежуточного слоя между частицами бора и алюминиевой матрицей (Рисунок 6, а). Внутри алюминиевой матрицы в результате взрывного нагружения произошло выделение вторичных фаз, представленных в основном частицами MgZn_2 , Al_2CuMg , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, находящимися внутри зерен алюминиевой матрицы, и крупными частицами Al_3Fe .

Методом сканирующей электронной микроскопии и энергедисперсионного анализа было показано, что промежуточный слой между частицами бора и алюминиевой матрицей представляет собой оксид магния, образующийся в месте контакта алюминиевого порошка. На рисунке 6, б показано изображение участка композита в отраженных электронах и в характеристических рентгеновских лучах

элементов Al, B, Mg, O. В результате взрывного нагружения происходило оплавление материала в зонах контакта порошинок, в результате чего в зоне контакта происходило окисление легирующего элемента имеющего наибольшее сродство к кислороду – магния. Из-за наличия оксида на поверхности зон контакта алюминиевого порошка, композит имеет низкую прочность и пластичность.

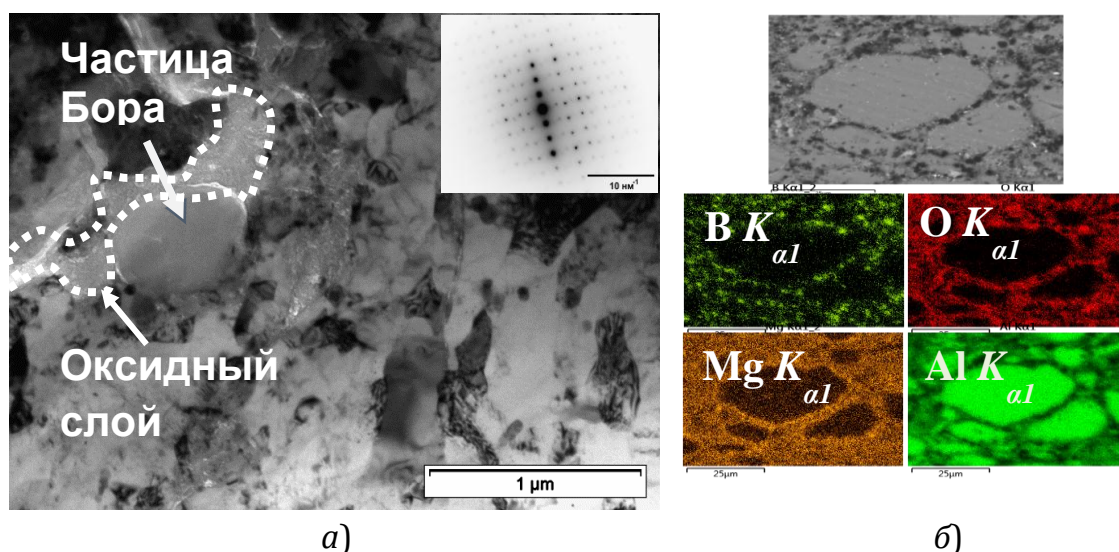
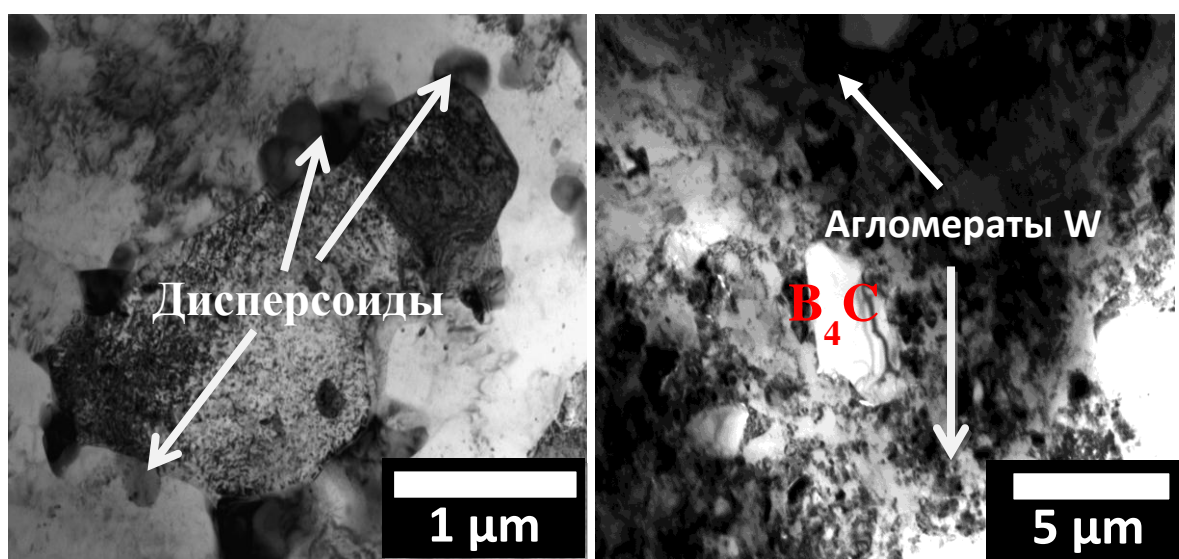


Рисунок 6 –Изображение микроструктуры композита а) ПЭМ, б) СЭМ в отраженных электронах и в характеристических рентгеновских лучах Al, B, Mg, O

Композиты на основе сплава В95. Микроструктура образца композиционного материала на основе сплава В95 с 20%B₄C и 2%W демонстрирует равномерное распределение частиц карбида бора и нановольфрама по алюминиевой матрице. Частицы карбида бора не агломерированы и имеют размеры от пятнадцати микрон до субмикронного размера, частицы нановольфрама присутствуют как в виде отдельных частиц, так и в виде агломератов с размерами до нескольких микрометров, не разбившихся в процессе механосинтеза. Плотность полученного композита составляет 2.87 г/см³, что составляет 96% от расчетной. Уменьшение плотности заготовки можно связать как с присутствием закрытой пористости заготовки, так и с частичной реакцией компонентов композита - вольфрама с алюминиевой матрицей, с образованием фазы WAl₁₂, что подтверждается методом рентгенофазового анализа. Изучение тонкой структуры композита методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что зерна алюминиевой матрицы имеют размер несколько микрометров и содержат большое количество дислокаций. В результате прессования и экструзии композита при повышенных температурах (400-450°C), в структуре алюминиевой матрицы образовались дисперсные выделения вторичных алюминидов (дисперсоидов), представленных в основном Т-фазой Al₃Zn₃Mg₄. Дисперсоиды в алюминиевом сплаве имеют размер 50-500 нм и расположены как на границах зерен, так и внутри зерен. На рисунке 7, а, можно видеть границу раздела между частицей карбида бора и алюминиевой матрицей. Граница раздела является чистой и свободной от продуктов реакции между компонентами, что способствует эффективной передаче напряжений с мягкой

матрицы на жесткие, твердые частицы карбида бора. Агломераты частиц нановольфрама видны в структуре композита в виде темных участков на изображении структуры образца (рисунок 7, б).



а)

б)

Рисунок 7 – ПЭМ изображение микроструктуры композита B95+20%B₄C+2%W после экструзии

Результаты механических испытаний композитов на растяжение и сжатие представлены в таблице 2. Несмотря на то, что образцы при растяжении имеют удлинение порядка 3-5 %, макроскопически образцы разрушались хрупко в упругой области композита с изломом направленным под 90° относительно оси приложения нагрузки. При сжатии разрушение образцов происходило также в упругой области, а излом представлял собой плоскости скола направленные под углом 45 градусов к направлению приложения нагрузки. Микроскопическое изучение скола образца показало наличие ямочной структуры излома, внутри каждой ямы находилась частица карбида бора, вокруг которой имелась зона пластического течения алюминия.

Таблица 2 - Механические свойства композитов на основе сплавов АК6 и В95

Метод получения	Композит	Предел прочности, МПа	Удлинение, %
Вакуумно-металлургическая пропитка	АК6+30%BN	При растяжении 260-280	0
	АК6+40%BN	При растяжении 230-240	0
Механический синтез с последующей экструзией	В95+W+B ₄ C	При растяжении	
	Исходное состояние	185-200	3-5
	Состояние Т1	160-180	1-2
	Исходное состояние	При сжатии 530-560	12-14

При нагреве твердость композита падает, с 2100 МПа в исходном состоянии до 1450 МПа после отжига при 300°C 3 часа из-за эффекта перестаривания и при дальнейшем увеличении температуры отжига практически не изменяется. На основании поведения твердости можно также предположить падение прочностных свойств матрицы и, соответственно, композита в целом. Известно, что максимальную прочность сплав В95 имеет в состоянии Т1, поэтому композит был термообработан на состояние Т1 алюминиевой матрицы. Однако, термообработка на состояние Т1 не привела к увеличению прочностных свойств композита (Таблица 2) и образцы разрушались хрупко.

Композиты на основе сплава системы Al-Cu-Mn-Zr. Исходная стружка алюминиевого сплава имеет произвольные размеры, поэтому для использования ее в процессе механического синтеза она нуждается в дополнительном измельчении. Стружка измельчалась на ножевой мельнице IKA M20 до достижения размеров не более 4 мм в ширину и 0,3 мм в толщину (рисунок 8, а). Таким образом, полученная стружка имеет микроструктуру литого сплава, и является пересыщенным твердым раствором Mn, Cu и Zr.

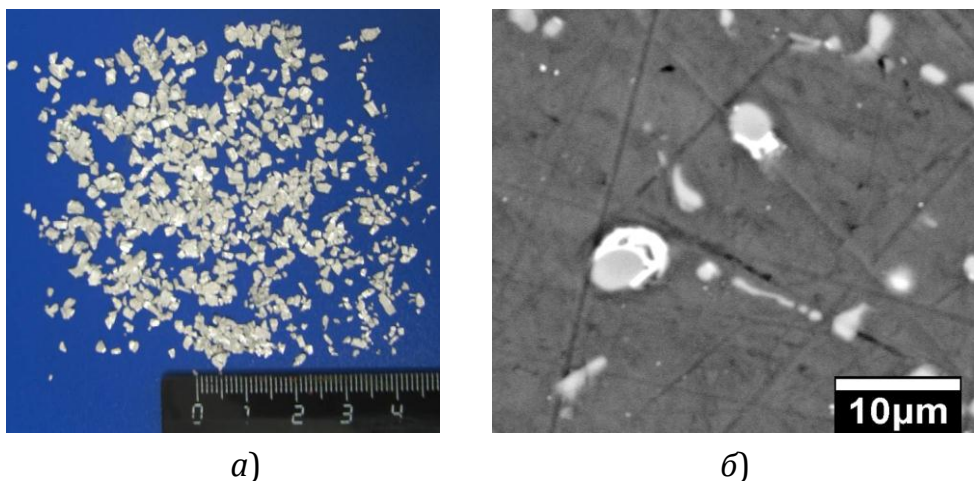


Рисунок 8 – Внешний вид стружки а) и СЭМ изображение микроструктуры стружки б) сплава АЛТЭК

На рисунке 8, б показано СЭМ изображение микроструктуры стружки после измельчения. В структуре стружки присутствуют фазы идентифицированные как $Al_6(Mn,Fe)$, и обрамляющие их Al_2Cu . Данные фазы имеют кристаллизационное происхождение и выпадают при затвердевании расплава алюминия: $Al_6(Mn,Fe)$ по реакции $L \rightarrow (Al) + Al_6(Mn,Fe)$ и Al_2Cu по реакции $L \rightarrow (Al) + Al_6(Mn,Fe) + Al_2Cu$. Вторая реакция представляет собой тройное эвтектическое превращения в ходе которого выпадают две первичные фазы из жидкости, этим объясняется обрамление фазы $Al_6(Mn,Fe)$ фазой Al_2Cu . Анализ рентгенограммы стружки и расчет основанный на том, что измеренная концентрация железа в фазе $Al_6(Mn,Fe)$ (таблица 3) характеризует средний состав этой фазы по всему сплаву, хорошо согласуются и дают объемную долю частиц $Al_6(Mn,Fe) \approx 4-5\%$ и $Al_2Cu \approx 1\%$. Состав алюминиевого твердого раствора, полученный методом энерго-дисперсионного анализа, представлен в таблице 3.

Таким образом, содержание легирующих элементов в алюминиевом твердом растворе выше предела растворимости и термическая обработка будет приводить к выделению вторичных алюминидов.

Таблица 3 - Состав алюминиевого твердого раствора и частиц $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$

	Al	Cu	Mn	Zr	Sc	Fe	Si
(Al)	96	2	1.55	0.2	0.11	0.03	0.1
$\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})_{\text{первичн}}$	73.4	1.4	18.2	-	-	7	-

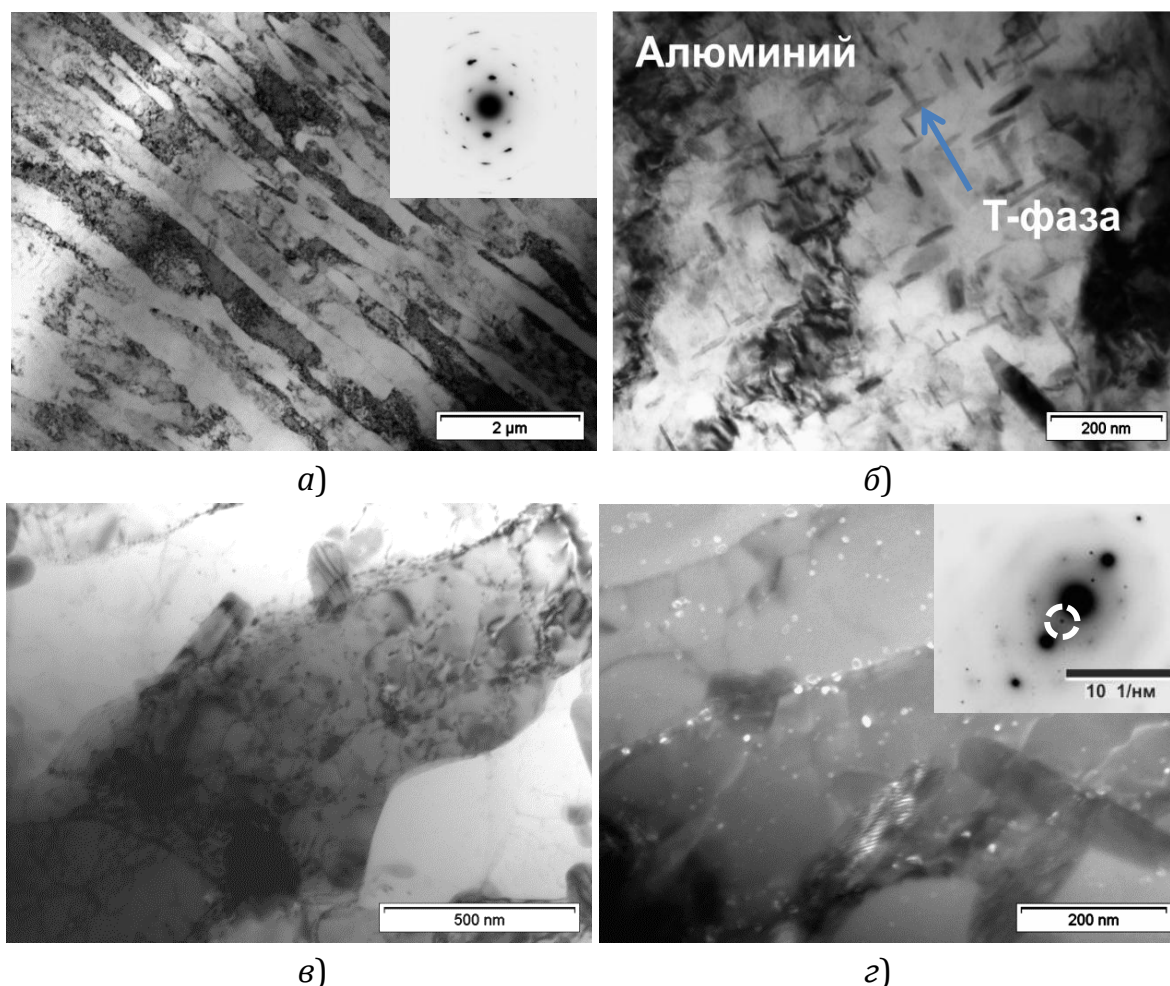


Рисунок 9 – Микроструктуры стружки: а) исходное состояние, б) отжиг 300°C, в) и г) отжиг 450°C, светлопольное и темнопольное изображение в рефлекс $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})$

Исследования микроструктуры исходной стружки при различных температурах отжига показали, что гетерогенизирующий отжиг при температуре 300°C 3 часа приводит к распаду пересыщенного твердого раствора и образованию преимущественно Т-фазы (структурный тип oC152) с размерами 50-200 нм, содержащей множество двойников, и кристаллографически связанной с матрицей ориентационными соотношениями $\{200\}_{\text{T}} \langle 010 \rangle_{\text{T}} \parallel \{40-3\}_{\text{Al}} \langle 010 \rangle_{\text{Al}}$. Отжиг при более высокой температуре 450°C 3 часа приводит к появлению в структуре дисперсных выделений $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})$ со структурой L1.2, когерентных матрице алюминиевого сплава с размерами 10-20 нм (Рисунок 9, г). В процессе такого отжига 450°C 3 часа,

сплав не претерпевает рекристаллизации, период решетки алюминиевого твердого раствора уменьшается и становится равным 0.4046 нм (период решетки чистого алюминия $a=0.405$ нм).

Совместный механический синтез алюминиевой стружки с карбидом бора приводил к образованию композиционных гранул, представляющих собой алюминиевый сплав с равномерно распределенными в нем частицами карбида бора (Рисунок 10). В процессе механического синтеза твердые частицы карбида бора внедряются в мягкую алюминиевую матрицу и, являясь концентраторами напряжений, они создают условия для разрушения сильно деформированных алюминиевых частиц. Однако, параллельно процессу разрушения, происходит процесс холодной сварки алюминиевых частиц. В результате многократного циклического процесса «разрушение-холодная сварка» формируется «равновесное» состояние, которое характеризуется устойчивым размером композиционных гранул. Для композитов с карбидом бора устойчивый размер гранул устанавливался после 3 часов механического синтеза и равен 150 мкм. Из-за истирающего воздействия карбида бора на металлические мелящие тела, в гранулах присутствовали частицы железа – продукты износа мелящих тел. Первичные частицы $Al_6(Mn,Fe)$ остаются в составе материала в виде дисперсных включений с размерами 1-10 мкм, но после механического синтеза их структура становится более дисперсной, а линии частиц на рентгенограмме сильно размытыми. Период решетки твердого раствора алюминиевого сплава после механического синтеза не меняется и равен 0.4041 нм, т.е. алюминиевая матрица остается пересыщенным твердым раствором относительно Cu, Mn, Zr и Sc.

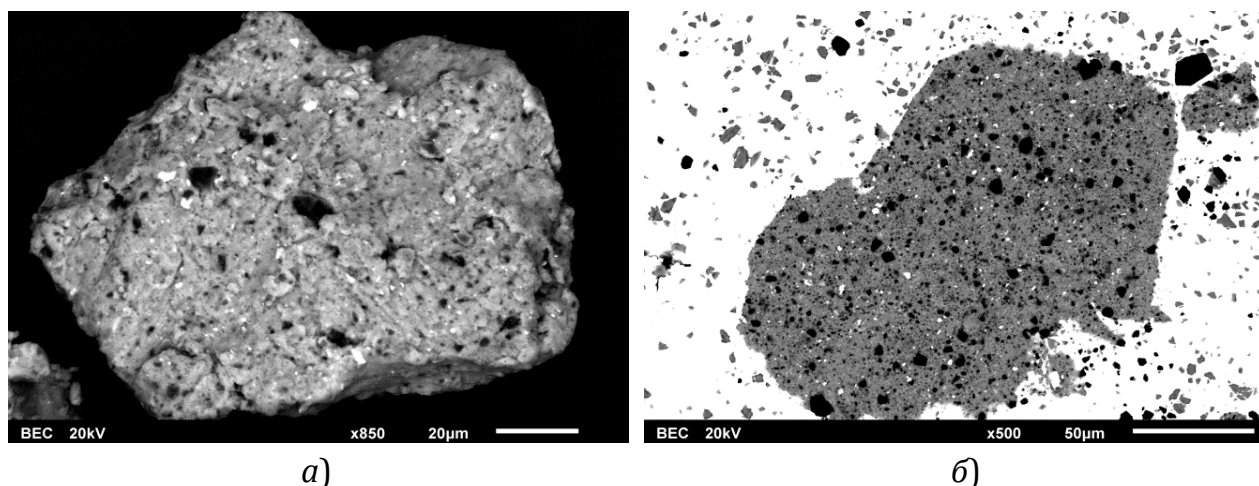


Рисунок 10 – Изображение гранул композиционных материалов (а), СЭМ изображение микроструктуры гранул (б)

Анализ уширения рентгеновских линий алюминия в гранулах композитов дает размер области когерентного рассеяния алюминиевой матрицы 54 ± 6 нм для образцов с 25% B_4C и 90 ± 10 нм для образцов с 10% B_4C , что согласуется с данными полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено также формирование

структуры алюминиевой матрицы с размером зерен 50-100 нм, хаотично разориентированных друг относительно друга, что подтверждается кольцевой электронограммой (Рисунок 11). Внутри зерен алюминиевой матрицы выделение вторичных фаз в процессе механического синтеза не наблюдается. На рисунке 12 показано место контакта алюминиевой матрицы с частицей карбида бора. Как видно в зоне контакта не происходит реакции между матрицей и наполнителем и наблюдается высокая адгезия. Это имеет важное значение, поскольку получение высокой адгезии между матрицей и наполнителем является ключевой задачей синтеза композитов, т.к. позволяет эффективно переносить нагрузку с относительно мягкой матрицы на жесткие, твердые частицы наполнителя, а так же за счет эффективной передачи тепла получать высокую теплопроводность.

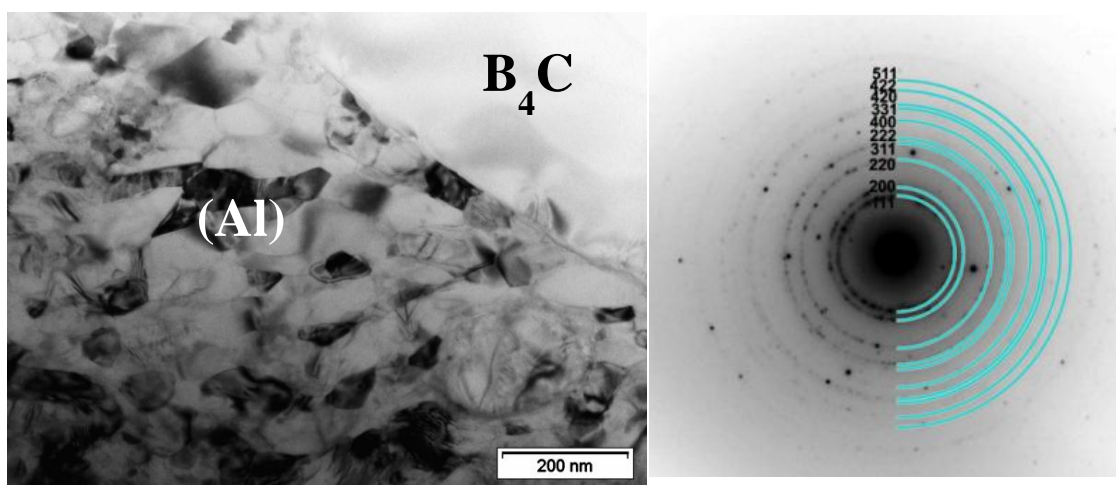


Рисунок 11 – Микроструктура гранул композита на основе сплава АЛТЭК

Термообработка гранул при температуре гетерогенизирующего отжига 450°C в течении 3 часов, приводит к формированию в гранулах вторичных дисперстных выделений $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$ с размером 10-20 нм, обнаруживаемых по контрасту по типу «кофейного зерна» и Т-фазы с размерами выделений 50-100 нм (Рисунок 12). Однако, не приводит к значительному изменению размера зерен, размер зерен остается равным 100-300 нм по данным ПЭМ. Анализ уширения рентгеновских линий дает значение среднего размера ОКР 160 ± 40 нм, что соответствует среднему размеру зерен в материале. Период решетки алюминиевого твердого раствора становится равным 0.4051 нм, что больше чем у исходной стружки (0.4046 нм) после термообработки при той же температуре в течении 3 часов. Увеличение периода решетки можно связать с интенсификацией процессов диффузии в сильно деформированном материале с наноразмерными зернами и соответствующий ускоренный распад алюминиевого твердого раствора. Так же в материале увеличивается содержание первичной фазы $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$, количественный анализ рентгенограммы дает содержание около 11%, что больше чем в исходной стружке. Образование этой фазы может быть обусловлено присутствием в сплаве железа – продукта износа мелящих тел, которое ведет к перераспределению марганца и образованию не только Т-фазы, но и повышению содержания фазы $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$. Еще

одной особенностью является изменение периодов решетки (объема элементарной ячейки) фазы $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$. Объем элементарной ячейки уменьшается, что свидетельствует о растворении в нем элементов с малым размером атома - марганца или меди.

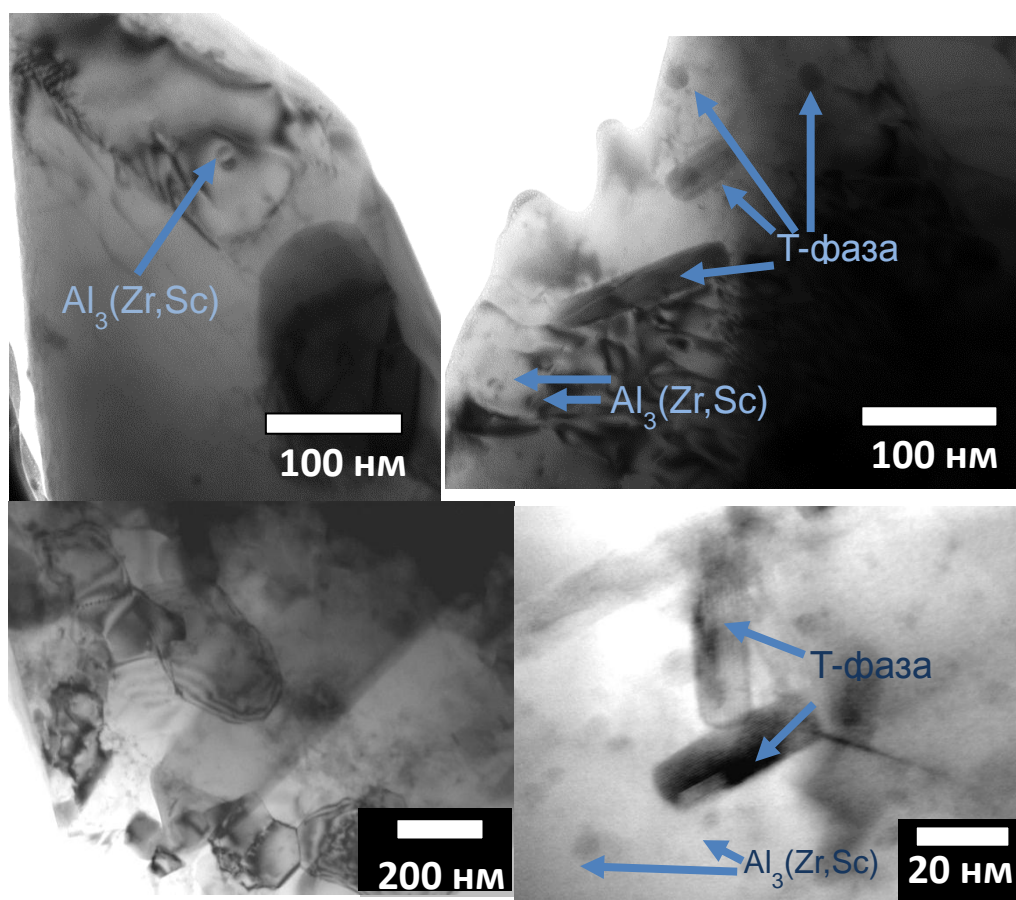


Рисунок 12 – ПЭМ изображение микроструктуры гранул на основе сплава АЛТЭК с 25% B_4C после отжига 450°C 3 часа

Измеренные плотность и твердость компактов полученных из композиционных гранул представлены в таблице 4. Скомпактированные образцы, как и исходные гранулы, содержат равномерно распределенные частицы карбида бора с размером от 20 мкм до субмикронного размера. Помимо черных частиц карбида бора материал содержит железо – являющееся продуктом износа мелящих шаров и первичные фазы $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$.

Таблица 4 - Плотность и твердость компактов композитов на основе сплава АЛТЭК

Содержание карбида бора	10% B_4C	15% B_4C	20% B_4C	25% B_4C
Плотность, г/см ³	2.793	2.782	2.711	2.660
Твердость HV, МПа	2100	2560	2690	2820

Период решетки твердого раствора алюминиевого сплава после компактирования практически не изменяется и равен $a=0.4042$ нм, что свидетельствует о том, что за время компактирования процессы выделения

дисперсных вторичных фаз не успели произойти в значительной мере и алюминиевый твердый раствор остается пересыщенным относительно Cu, Mn, Zr и Sc. Линии первичных фаз остаются также сильно размытыми, вследствие дисперсности их структуры после механического синтеза. Размеры кристаллитов алюминия, рассчитанные из анализа уширения рентгеновских линий в композитах с 10% B_4C и 25% B_4C после компактирования представлены в таблице 5. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждаются исследованиями методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 13), на темнопольном изображении можно оценить размер зерен алюминиевой матрицы, который близок к рассчитанным по уширению линий значениям. Значения размеров кристаллитов алюминиевой матрицы близки к значениям, полученным для композиционных гранул, что также подтверждает, что за время компактирования не происходит существенного роста размеров кристаллитов в композите.

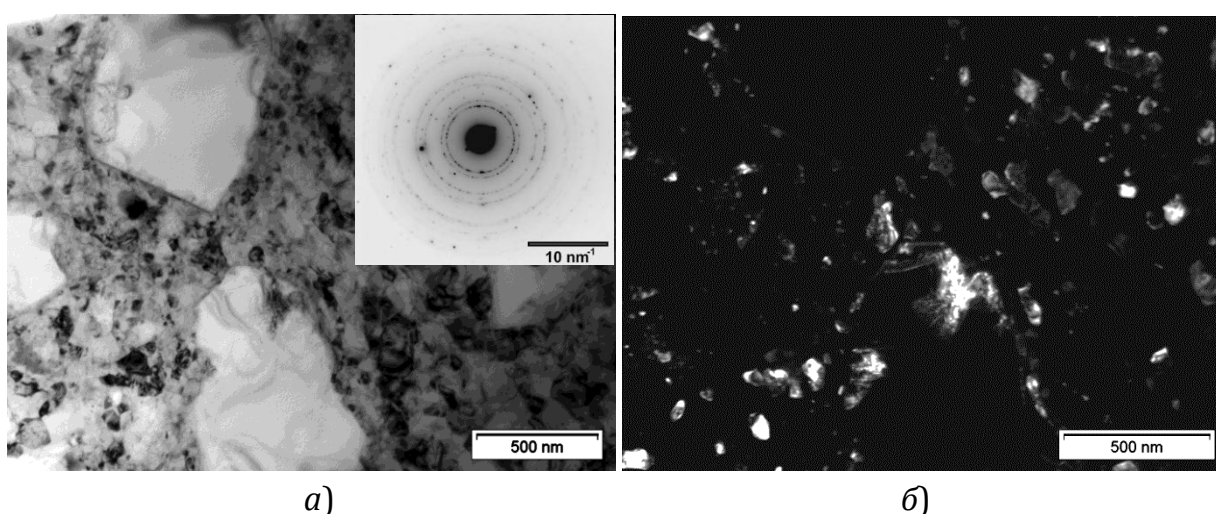


Рисунок 13 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения микроструктуры образца композита после термопрессования

Таблица 5 - Размер кристаллитов $\langle D \rangle$ и период решетки a твердого раствора алюминия после различных температур изохронного отжига

		Исходное состояние	300 °C	400 °C	450 °C	550 °C
АЛТЭК+10%B ₄ C	a , нм	0.4042	0.4045	0.4046	0.4051	0.4051
	$\langle D \rangle$, нм	90±10	>200	>200	>200	>200
АЛТЭК+25%B ₄ C	a , нм	0.4042	0.4049	0.4049	0.4052	0.4052
	$\langle D \rangle$, нм	56±6	120±30	130±40	130±40	170±50

Исследование структурного состояния компактов в зависимости от температуры изохронного отжига показало, что при увеличении температуры отжига происходит рост размеров кристаллитов алюминия, причем у образцов с меньшим содержанием карбида бора кристаллиты растут быстрее. Данный эффект можно объяснить присутствием упругих полей напряжений, связанных с различием

коэффициентов термического расширения карбида бора и алюминиевой матрицы, которые возрастают при увеличении содержания карбида бора, а также при нагреве композита. Упругие поля напряжений сдерживают рост кристаллитов алюминия. Одновременно с изменением размера кристаллитов происходит изменение периода решетки твердого раствора алюминия. Период решетки алюминия всех синтезированных композитов увеличивается с увеличением температуры отжига, что свидетельствует о диффузии элементов из алюминиевого твердого раствора и формировании вторичных дисперсных выделений преимущественно $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ с размерами 10-20 нм и T -фазы, что подтверждается наблюдениями структуры методом просвечивающей электронной микроскопии.

Кривая изменения твердости композитов в зависимости от температуры изохронного отжига показана на рисунке 14, а. Твердость образцов падает с увеличением температуры отжига выше температуры 300°C , достигая минимума 1300 МПа при температуре 400°C для образца с 10% карбида бора и 2200 МПа для образца с 25% B_4C . Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к росту твердости композита с 25 % B_4C до 2500 МПа, в то время как твердость образца с 10% B_4C остается практически неизменной. Увеличение твердости можно связать с увеличенным количеством намотого железа в сплаве с 25% B_4C и, соответственно, образованием при высокотемпературном отжиге фазы $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$, которая вносит дополнительный вклад в дисперсионное упрочнение. На это указывают данные рентгеновской дифракции показывающей увеличение содержания фазы $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ с увеличением температуры отжига. Падение твердости композита с 10% карбида бора можно объяснить рекристаллизацией матрицы алюминиевого сплава, что подтверждается результатами ПЭМ (рисунок 14, б). Данные ПЭМ о размере кристаллитов хорошо согласуются с данными о размере и ростом размеров кристаллитов, рассчитанными из уширения рентгеновских линий.

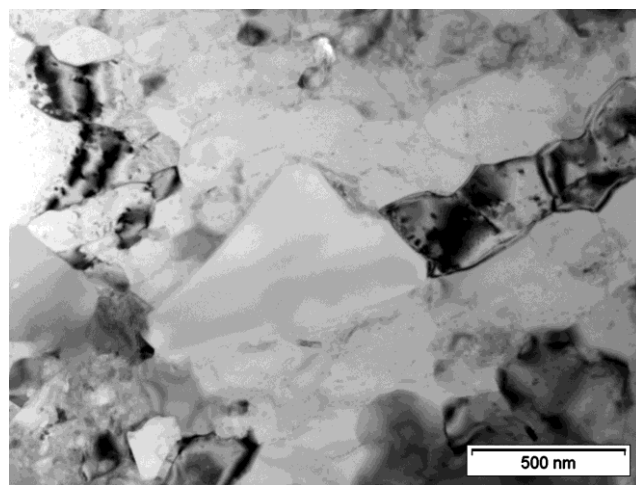
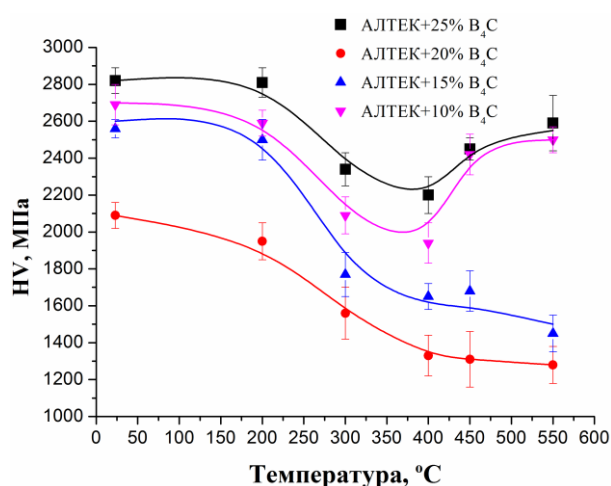


Рисунок 14 – Зависимость твердости композитов на основе сплава АЛТЭК от температуры термообработки (а) ПЭМ изображение структуры образца АЛТЭК с 10% B_4C после отжига 450°C 3 часа (б).

Теплопроводность композитов. Зависимость теплопроводности композитов от температуры показана на рисунке 15. С увеличением содержания карбида бора теплопроводность композитов падает, что связано как с более низким значением теплопроводности у карбида бора, так и с увеличением пористости образцов при повышении содержания карбида бора из-за ухудшения прессуемости композиционных гранул.

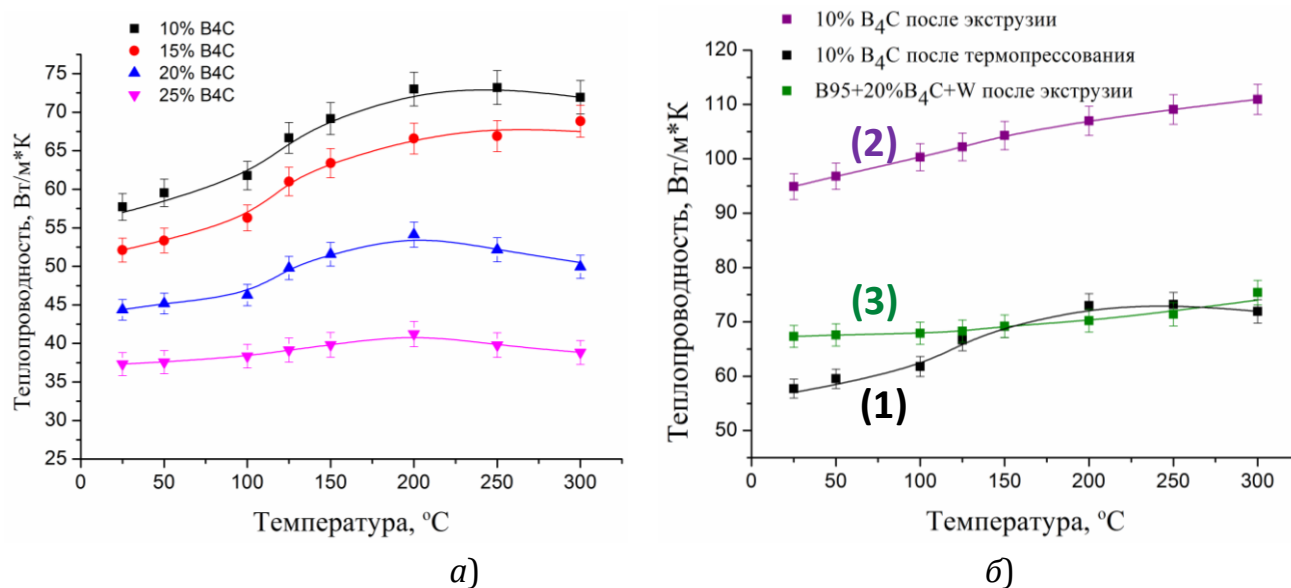


Рисунок 15 – Зависимость теплопроводности образцов алюминиевых композитов а) от содержания карбида бора б) АЛТЭК с 10% В₄С до и после экструзии

Теплопроводность скомпактированных образцов имеет невысокие значения, несмотря на высокую теплопроводность отдельных компонентов - алюминия (130-200 Вт/м*К в зависимости от сплава) и карбида бора (121 Вт/м*К). Низкое значение теплопроводности обусловлено существованием на поверхности композиционных гранул тонкой оксидной пленки, которая является барьером для переноса тепла от одной гранулы к другой. При термопрессовании данная оксидная пленка не разрушается вследствие малых нагрузок и короткого времени спекания. Для того, чтобы разрушить такую пленку необходимо проводить экструзионную обработку. Такая обработка, с одной стороны, позволяет снизить пористость материала, а с другой стороны, возникающие при экструзии напряжения, разрушают оксидную пленку обеспечивая непосредственный контакт между алюминиевыми гранулами. На рисунке 15, б, представлена зависимость теплопроводности композита содержащего 10% карбида бора после термопрессования (кривая 1) и после экструзии (кривая 2). Также на рисунке представлена зависимость теплопроводности материала В95+20%В₄С+W от температуры (кривая 3). Как можно видеть из рисунка теплопроводность композита после экструзии выросла в 1.8 раза, что свидетельствует о разрушении оксидной пленки и улучшение контакта между гранулами. Теплопроводность образца на основе сплава В95 с 20% карбида бора и вольфрамом после экструзии также имеет достаточно высокий уровень, превышающий теплопроводность стали. Теплопроводность синтезированных

композитов возрастает с увеличением температуры, что типично для алюминиевых сплавов, составляющих основу материала.

Трибологические исследования. Результаты сравнительных трибологических испытаний композитов приведены в таблице 6.

Все изучаемые композиты показали высокие антифрикционные характеристики. Однако лучшими трибологическими свойствами обладают композиты содержащие карбид бора. Данные композиты имеют самый низкий коэффициент трения и невысокий уровень интенсивности изнашивания. Необходимо отметить, что с повышением контактного давления коэффициент трения всех композитов возрастает, что связано с влиянием увеличивающейся деформационной составляющей силы трения.

Таблица 6 - Результаты сравнительных трибологических испытаний

Материал	Коэффициент трения, f	Скорость износа, J	Контактное давление p , МПа	Площадь пятна износа S , $см^2$	Δh , мкм
1) В95 после экстр.	0.24	$1.1 \cdot 10^{-7}$	0.41	0.235	55.3
2) В95/В кристалл.	0.187	$1.38 \cdot 10^{-8}$	1.25	0.077	7.2
3) АК6/h-BN	0.4	$6 \cdot 10^{-9}$	5.35	0.018	3.3
4) В95/ B_4C+W	0.13	$1.2 \cdot 10^{-8}$	2.0	0.048	6.4

Так как наилучшими трибологическими свойствами обладают образцы с карбидом бора, была исследована зависимость трибологических характеристик композитов на основе сплава АЛТЭК от содержания карбида бора. Зависимость коэффициента трения, пятна износа и контактного давления композитов от содержания карбида бора показана на рисунке 16.

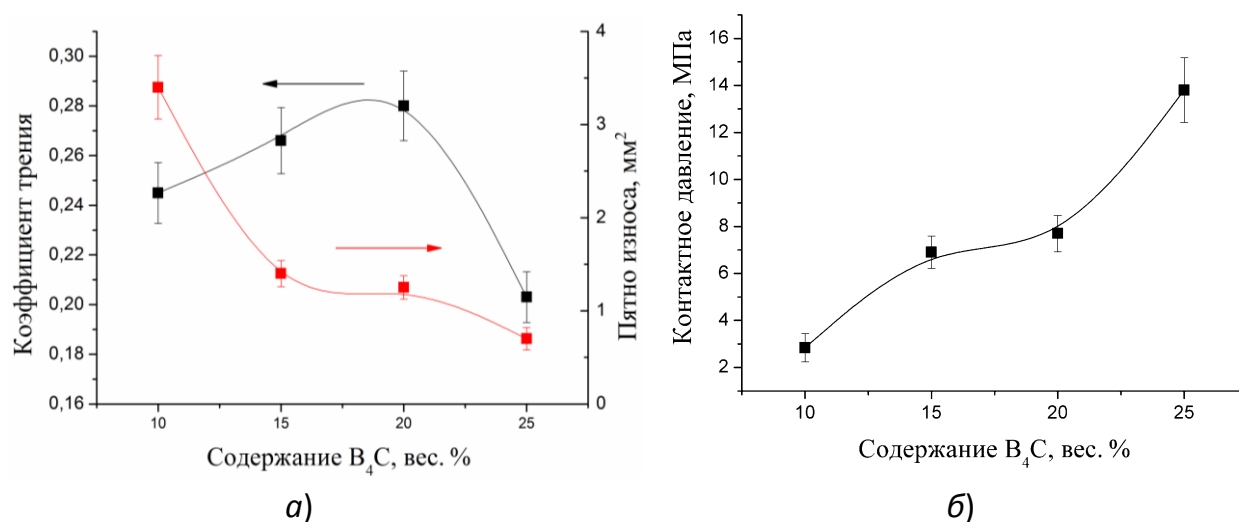


Рисунок 16 – Зависимость коэффициента трения и пятна износа (а) и контактного давления (б) композитов от содержания карбида бора

С возрастанием содержания карбида бора в композитах наблюдается рост коэффициента трения, однако, при содержании 25% происходит его значительное падение, износ (пятно износа) при этом ведет себя монотонно – снижается. Следует отметить, что в процессе трения всех синтезированных композитов замечен сильный износ стального контртела, снижающийся при достижении содержания карбида бора 25%. Твердые частицы карбида бора в мягкой алюминиевой матрице выступают в роли абразива для контр тела, что приводит к его сильному износу. На поверхности контртела появляются грубые канавки, образовавшиеся в результате как микрорезания, так и пластического воздействия твердых частиц карбида бора. На поверхности трения композита частицы железа, образующиеся в результате абразивного износа контртела, попадая в зону контакта, формируют слой, состоящий из железа и оксида железа. Этот слой можно рассматривать как самостоятельную «третью» фазу в контакте трущихся поверхностей, ответственную за высокую износостойкость композита и препятствующая его адгезионному схватыванию. Однако, при содержании карбида бора 25%, наблюдается резкое снижение коэффициента трения, которое можно связать с изменением механизма трения, т.к. в этом случае на поверхности трения не обнаруживается слой оксида железа.

Нейтронозащитные свойства. На образцах с 25% содержанием карбида бора были исследованы нейтронозащитные свойства на горизонтальном канале водородного исследовательского ядерного реактора ИР-8 (НИЦ "Курчатовский институт"). Для оценки нейтронозащитных свойств измерялся коэффициент пропускания нейтронного пучка K исследуемым образцом определяемый соотношения:

$$K = \frac{J}{J_0}.$$

где J – падающий на пластину нейтронный поток, J_0 – прошедший сквозь пластину нейтронный поток.

Для тепловых нейтронов (скорость 2200 м/с, энергия 0.025 эВ) $\sigma = 758$ барн и толщине образца 0.4 см коэффициент пропускания нейтронов равен $K \approx 0.00035$, то есть представленные образцы для тепловых нейтронов полностью непрозрачны. Для нейтронного пучка с более высокой средней скоростью, а именно 4360 м/с (энергия 0.098 эВ), измерения проводились путем ограничения пучка нейтронов от канала реактора кадмиевой пластиной. Расчет коэффициента пропускания проводился по формуле $K = \frac{J - J_{Cd}}{J_0 - J_{o_Cd}}$, где J_0 - полный нейтронный поток, J_{o_Cd} – поток нейтронов с

кадмиевым фильтром, J – поток нейтронов после прохождения образца, J_{Cd} – поток нейтронов после кадмиевого фильтра и образца. Коэффициент пропускания нейтронов с энергией 0.098 эВ составил $K \approx 0.0074$, что означает высокое поглощение образцом композита нейтронов с данной энергией.

Для оценки влияния на пропускание нейтронов Al матрицы, был изготовлен диск из алюминия толщиной 4 мм. Его пропускание для используемого нейтронного спектра оказалось равным 99 %. Это означает, что практически весь эффект

ослабления нейтронного пучка при прохождении через образец обусловлен поглощением на ядрах бора. Таким образом, проведенные испытания показали высокую эффективность синтезированных композитов в защите от нейтронного излучения и их эффективность их применения в качестве нейтроно-защитных материалов.

Основные выводы по работе:

1. Изучено формирование структуры высоконаполненных композитов на основе термостойкого сплава системы Al-Cu-Mn-Zr и высокопрочного деформируемого сплава В95 с добавками карбида бора и вольфрама в процессе механического синтеза, термопрессования и последующей горячей экструзии. Показано, что синтезированные объемные композиты на основе сплава В95 имеют размер зерен порядка нескольких микрометров, в то время как композиты на основе термостойкого сплава системы Al-Cu-Mn-Zr имеют нанокристаллическую структуру алюминиевой матрицы с размером кристаллитов 56 ± 6 нм при содержании 25% B_4C и 90 ± 10 нм при содержании 10% B_4C с равномерно распределенными в ней частицами упрочнителей.

2. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что в процессе нагрева из алюминиевой матрицы системы Al-Cu-Mn-Zr выделяются частицы фаз $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и $Al_3(Zr,Sc)$ размером 100-500 нм и 10-20 нм соответственно. Наличие этих частиц позволяет повысить термостойкость композита до 300–350°C.

3. Обоснована возможность создания термостойких композитов на основе отходов алюминиевых сплавов, в частности термостойких сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr в виде стружки.

4. Исследованы особенности образования структуры в гранулах и объемных композиционных материалах и ее зависимость от термической обработки при различных температурах. Отжиг композитов приводит к образованию наноразмерных дисперсидов $Al_3(Zr,Sc)$ и Т-фазы. Образцы с 10% B_4C рекристаллизуются при температуре 350°C, в то время как образцы с 25% B_4C сохраняют наноструктуру и не рекристаллизуются вплоть до температур отжига 550°C.

5. Определены теплофизические и трибологические свойства композитов. Установлено, что увеличение содержания карбида бора сопровождается уменьшением теплопроводности. Для образцов с 10% карбида бора в результате горячей экструзии наблюдается почти двукратное увеличение теплопроводности за счет разрушения оксидной пленки на поверхности гранул. Показано, что наилучшими трибологическими свойствами обладают композиты, содержащие карбид бора. При увеличении содержания карбида бора до 25% происходит значительное уменьшение коэффициента трения (в 1.5 раза), а износостойкость увеличивается.

6. Исследованы нейтронопоглощающие свойства композитов при облучении потоком нейтронов с энергией 0.025 эВ и 0.098 эВ. Образцы композитов показали высокие нейтронозащитные свойства, измеренные коэффициенты пропускания потока нейтронов составили $K \approx 0.00035$ и $K \approx 0.0074$, для энергии 0.025 эВ и 0.098 эВ соответственно.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Mikhail V. Gorshenkov, Sergey D. Kaloshkin, Victor V. Tcherdyntsev, Vladimir D. Danilov, Victor N. Gulbin Fabrication and Microstructure of Al-Based Hybrid Composite Reinforced by B₄C and Ultra-Dispersed Tungsten // Defect and Diffusion Forum, 2011, vol. 309-310, p. 249-254;

2. M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, V.D. Danilov, V.N. Gulbin Dry sliding friction of Al-based composites reinforced with various boron-containing particles // Journal of Alloys and Compounds, 2012, Vol. 536, S1, p. S126–S129;

3. Е. И. Курбаткина, Н. А. Белов, М. В. Горшенков Структура и фазовый состав композиционных грану на основе термостойкого алюминиевого сплава АЛТЭК с борсодержащим наполнителем // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, №3, 2012, 33-36;

4. В.В. Чердынцев, М.В. Горшенков, В.Д. Данилов, С.Д. Калошкин, В.Н. Гульбин Металломатричные радиационно-защитные композиционные материалы на основе алюминия // Металловедение и термическая обработка металлов, 2013, №1, с. 14-18;

Переводная версия: V. V. Cherdyntsev, M. V. Gorshenkov, V. D. Danilov, S. D. Kaloshkin, V. N. Gul'bin Metal-matrix radiation-protective composite materials based on aluminum // Metal Science and Heat Treatment, 2013, Volume 55, Issue 1-2, pp 14-18;