

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Юнусов Фируз Абдукадимович

ФИО аспиранта

«АЛЮМИНИЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ, УПРОЧНЕННЫМИ РАЗЛИЧНЫМИ
ФОРМАМИ УГЛЕРОДА»

Наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)

22.06.01_01 «Металловедение термическая обработка металлов и сплавов»

Отрасль науки, (шифр и наименование научной специальности)

22.06.01 Технологии материалов

Наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель: д.т.н., Толочко Олег Викторович

Санкт-Петербург – 2022

Школе «Физики и технологий материалов» Института «Машиностроения, материалов и транспорта» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ/зав. кафедрой: - *к.х.н. Семенча А.В.*

Научный руководитель: - *д.т.н., Толочко О. В.*

Рецензент д.т.н., доцент ВШФиТМ
ФГАОУВО, Мишин В. В

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Создание легких материалов с улучшенными механическими и физическими свойствами на сегодняшний день является актуальной задачей. В этом аспекте сплавы на основе алюминия получили чрезвычайно широкое применение благодаря их удельной прочности, доступности и дешевизне по сравнению с титановыми, бериллиевыми и другими сплавами. Однако попытки повысить прочность сплавов на основе алюминия без увеличения плотности продолжают бесконечно. Параллельно с разработкой новых алюминиевых сплавов активно разрабатываются композиционные материалы на основе алюминия, получаемые методом порошковой металлургии, так как по сравнению с другими данный метод имеет ряд преимуществ: возможность получения изделия с минимальными отходами, позволяющая обеспечить оптимальное отношение цена/качество, синтез при низких температурах, равномерное распределение упрочняющих фаз и т.д.

Дисперсное упрочнение нерастворимыми в матрице частицами является перспективным методом повышения прочности алюминиевых сплавов. Последнее время в качестве упрочняющей фазы активно применяют углеродные наноматериалы на основе углерода, включая фуллерены и нанотрубки из-за их высоких физико-механических свойств и стабильных молекулярных структур. Композиционные материалы Al-C сочетают в себе низкую плотность, высокие значения прочности, тепло и электропроводности, что делает их перспективными для применения в триботехнике и электротехнике. Однако существенными недостатками, ограничивающими промышленное получение и применение композиционных материалов дисперсно-упрочненных углеродом является отсутствие понимания структурообразование при их синтезе и технология целенаправленного изменения структуры и свойств в системе Al-C.

В связи с этим актуальным является исследование закономерностей структурообразования при добавлении углеродных наночастиц в алюминий и разработка методов целенаправленного изменения структуры и свойств с целью получения композиционных материалов с высокими физико-механическими и трибологическими свойствами.

Цель работы: выявление особенностей влияния углеродных наночастиц и дополнительных легирующих элементов на структурообразование при синтезе композиционных материалов на основе алюминия и разработка методов целенаправленного изменения структуры и свойств.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Разработка технологии получения композиционных порошковых материалов алюминий - углеродные наночастицы и алюминий - углеродные наночастицы с разными легирующими элементами.
2. Исследование структуры и свойств композиционных порошков с разными содержаниями углеродной наночастицы и легирующими элементами.
3. Компактирование композиционных порошков; исследование их структуры, физико-механических и трибологических свойств.
4. Установление закономерностей структурообразования в композиционных материалах Al-C и в зависимости от легирования. Разработка теории и технологии целенаправленной модификации структуры и свойств композиционных материалов алюминий – углеродные наночастицы.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности влияния содержания углеродных наночастиц и дополнительное легирование на структуру и свойства (механические, физические, трибологические) композиционных материалов на основе алюминия. Показано, что дополнительное

легирование медью служит в качестве активатора при спекании за счет локального разогрева вследствие экзотермической реакции образования интерметаллидов.

2. Определены закономерности фрикционного взаимодействия композиционного материала алюминий-углерод со сталью в условиях трения скольжения в зависимости от содержания фуллереновой сажи и с последующим легированием.
3. Установлено влияние углеродных наночастиц и дополнительное легирование медью на механизм износа. Показано, что добавление углеродных наночастиц к алюминиевой матрице приводит к изменению механизма износа от адгезионного к частично окислительному, а дополнительное легирование медью приводит к полностью окислительному механизму.
4. Разработаны способ разбавления композиционных порошков Al-C с последующим компактированием горячей экструзии для получения композиционного материала с высокой прочностью и удовлетворенной пластичностью и электропроводностью.

Практическая значимость работы:

Разработаны практические рекомендации по целенаправленному изменению структуры и свойств композиционных материалов алюминий – углеродные наночастицы.

Разработаны новые материалы на основе системы алюминий-углеродные наночастицы, сочетающие в себе высокую прочность и удовлетворенную пластичность, характерные для конструкционных материалов; и повышенную твердость в сочетании с высокими трибологическими свойствами характерные для материалов пар трения.

Получены образцы композиционных материалов с добавлением до 2% углеродных наночастиц и с 2% меди в качестве дополнительного

легирующего элемента обладающей твердостью в 6 раз и износостойкостью в 2,5 раза выше по сравнению с материалом без добавления наночастиц и легирование.

Получены образцы композиционных материалов с добавлением до 1% углеродных наночастиц и с 1% меди в качестве дополнительного легирующего элемента обладающей прочностью в 4 раза выше по сравнению с материалом без добавления наночастиц и легирование.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: Научно-практическая конференция с международным участием «Неделя науки» СПбПУ (Санкт-Петербург, 2017,2018,2019); Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019)» (Санкт-Петербург, 2019 г.), International Scientific Conference “Materials Science: Composites, Alloys and Materials Chemistry” (Saint-Petersburg, 2019), International Youth Scientific and Technical Conference “Perspective materials and technologies: from invention to implementation” (Saint-Petersburg, 2019), «Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2021)»

Публикации. Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 7 работ, из них 3 - в журналах, входящих в наукометрическую базу Scopus и рекомендуемых перечнем ВАК РФ,

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Материалы и методы исследования

Методом порошковой металлургии были получены композиционные материалы алюминий-фуллереновая сажа-легирующий элемент. Для этой цели сначала методом механического размола были получены

композиционные порошки. В качестве исходных материалов были использованы: порошок алюминия марки ПА-4 ГОСТ 6058-73 с размером частиц до 125 мкм, фуллереновая сажа (ФС), содержащая до 30% фуллерена C₆₀. В качестве дополнительных легирующих элементов применялись следующие: порошок меди с размером частиц до 80 мкм порошок никеля с размером частиц до 100 мкм, порошок титана до 80 мкм и порошок цинка 80-100 мкм. В качестве поверхностно-активного вещества 1 масс.% стеариновой кислоты для предотвращения агломерации фуллереновой сажи, 3 масс.% смеси CaCl₂, NaCl, KCl в соотношении 2:1:1 в качестве флюса для улучшения контакта между частицами Al.

Механический размол проводился с помощью шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 7 premium line в стальных нержавеющей стаканах объемом 80мл. Первоначально проводили смешивание порошков со скоростью вращения 200 об/мин в течение одного часа, затем помол при 600 об/мин в течение двух часов в инертной среде. Соотношение массы размольных шаров к массе порошка составляло 10:1. Для предотвращения чрезмерного нагрева порошка измельчение проводилось с 20-минутными перерывами после каждых 15 мин измельчения.

Композиционные порошки компактировали двумя методами: горячим прессованием и горячей экструзии. Метод горячего прессования включил в себе холодное прессование композиционных порошков при давлении 400 МПа, далее после нагрева пресс-формы до температуры 480°C и выдержки - горячее прессование при давлении 200 МПа.

Для экструзии измельченный в шаровой мельнице композитный порошок разбавляли алюминиевым порошком в соотношении 2:1 и 1:1. Разбавленные порошки проводили 2 способами: первый - дополнительное измельчение в шаровой мельнице при 200 об/мин в течение 15 мин и при 600 об/мин в течение 15 мин в защитной атмосфере-аргона, второй- в гравитационной смесителе в течении 6 часов. После этого порошок предварительно прессовали при давлении 50 МПа в цилиндрической капсуле

диаметром 30 мм, высотой 100 мм и толщиной 2 мм из сплава 5056 Al. Затем подготовленная капсула была помещена в матрицу экструдера, нагрета до 400°C и подвергнута горячей экструзии в прутки диаметром 10 мм с соотношением экструзии 9:1. Наконец, прутки подвергались горячей прокатке при температуре 380°C в калиброванных профильных валках.

Рентгенофазовый анализ композиционного порошкового и компактного материала проводился на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в $\text{CuK}\alpha$ при напряжении 30 кВ и силе тока 30 мА.

Микротвердость по Виккерсу проверялась на приборе ZWICK ZHU 250 при нагрузке 100Н и времени выдержки 10с.

Металлографический анализ микроструктуры производился на оптическом микроскопе Carl Zeiss Observer D1m в диапазоне увеличений X50–1000. Микроскопические исследования проводились на сканирующем микроскопе PhenomProX.

Изучение трения проводилось на реометре DHR-2 при комнатной температуре и постоянной нагрузке 20 Н. Использовалась схема трения «кольцо-плоскость», обеспечивающая постоянство контактного давления в течение всего эксперимента. В качестве контртела было использовано кольцо из нержавеющей стали. Были проведены ряд испытаний при скоростях скольжения 0,015, 0,03, 0,06, 0,12, 0,18, 0,24, 0,3 м/с.

Износостойкость (W_s [mm^3/Nm]) определялась по формуле $W_s = m_L / F\rho S$, где m_L – потеря массы, ρ – плотность образца, F – нормальная нагрузка, S – путь трения.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Получение и анализ композиционных порошков Al-C

В работе композиционный порошок получили механическим размолотом. Технология получения данного композиционного порошка состояла из двух стадий:

- 1) Смешивание порошка алюминия с углеродными наночастицами

2) Помол порошков с целью получения дисперсно-упрочняющего материала

На рис. 1 приведены СЭМ - анализы порошков и их поверхности после первой стадии:

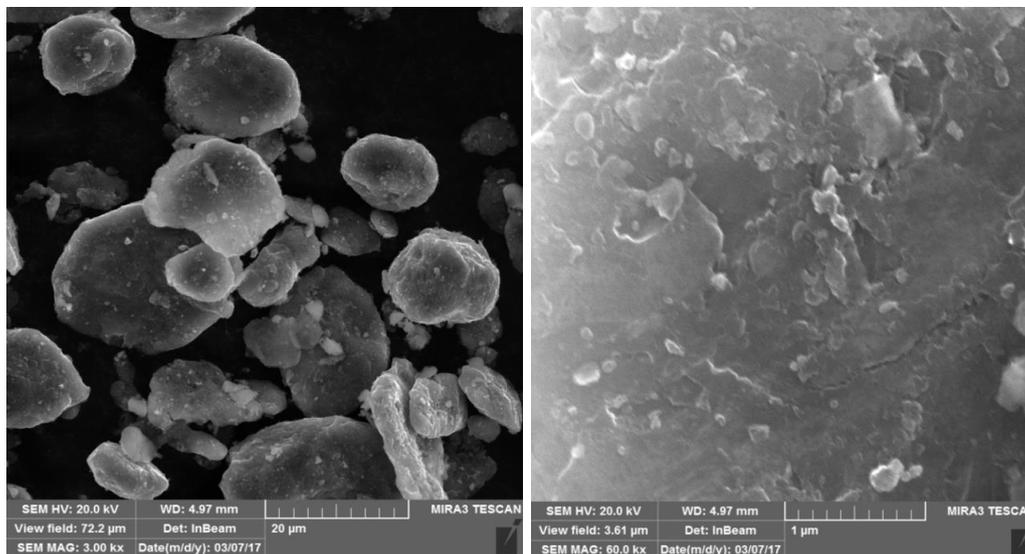


Рис.1 СЭМ - изображения композиционного порошка алюминий- фуллерен после смешивания.

СЭМ – анализ порошков показывает отсутствие возможных агломератов углеродных наноструктур после смешивания. Из изображения поверхности порошков видно, что углеродные наночастицы находятся на поверхности матрицы. Для получения хороших физико-механических свойств был проведен второй этап обработки композиционных порошков – помол с целью дисперсного упрочнения матрицы.

При смешивании композитных порошков и с дальнейшим помолом происходит следующие трансформации структуры (рис.2):

- 1) расплющивание алюминиевых частиц с образованием чешуек и распределение углеродных наночастиц по поверхности;
- 2) агломерация чешуек "скатыванием" в округлые частицы большого размера, до 1мм, углерод находится внутри агломератов, разделяя алюминиевые чешуйки;

- 3) уменьшение толщины алюминиевых прослоек, частичное сваривание чешуек в агломерате с образованием компактной частицы большого размера;
- 4) увеличение концентрации дефектов в алюминиевой матрице, равномерное распределение углерода по объему частицы. Наблюдается пора в центре частицы;
- 5) разрушение частицы.

На рис. 2 приведены изменение микроструктуры во время помола:

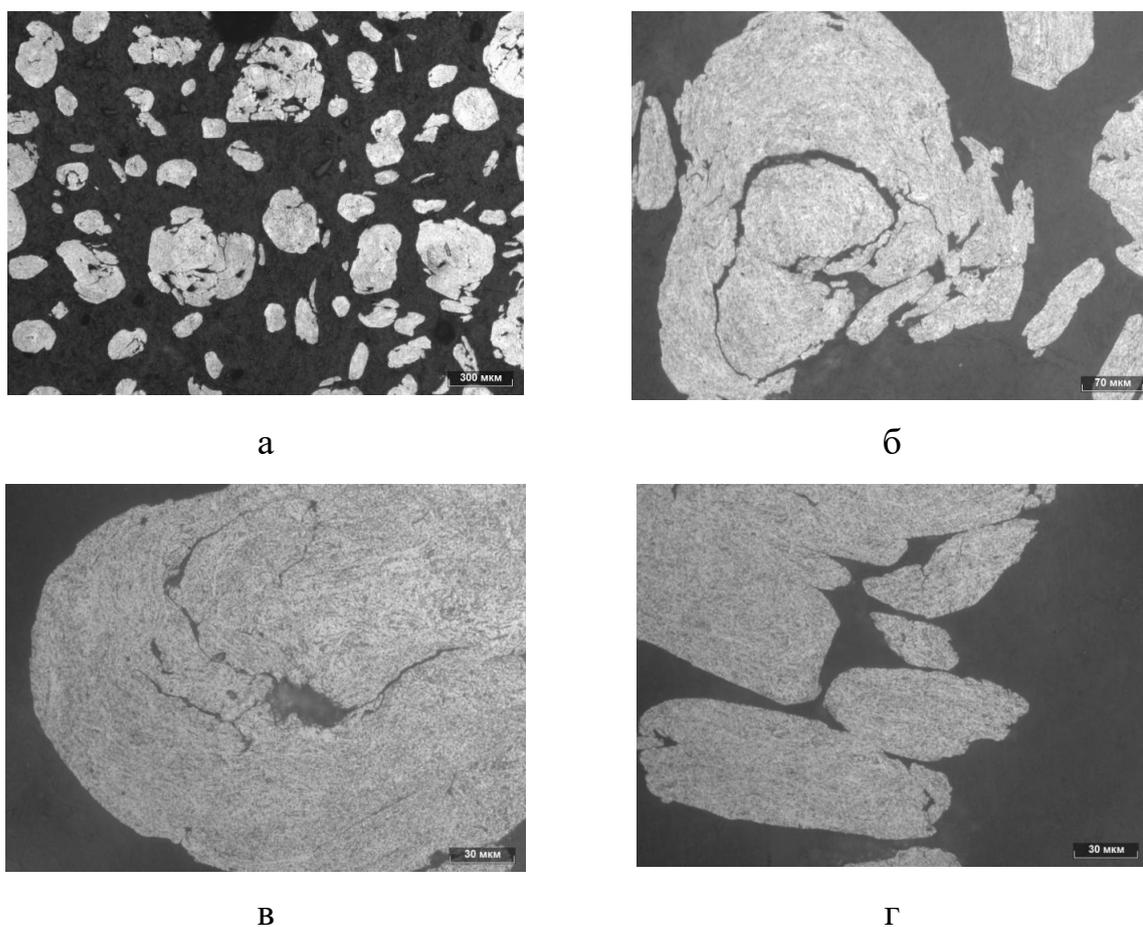


Рис. 2 - Микрофотографии частиц при помоле. (а) - общий вид, (б, в) - "скатывание чешуек в округлые частицы, (г) - разрушение крупной частицы.

Рентгенофазовый анализ композиционных порошков показал, что при размоле матрица не реагирует с упрочняющей фазой. (рис.3)

2.2. Исследование структуры и свойств композиционных материалов Al-C после горячего прессования

На рис. 3 приведены результаты рентгенофазового анализа и рентгенофотоэлектронной микроскопии для порошковых и компактных материалов Al-2%С.

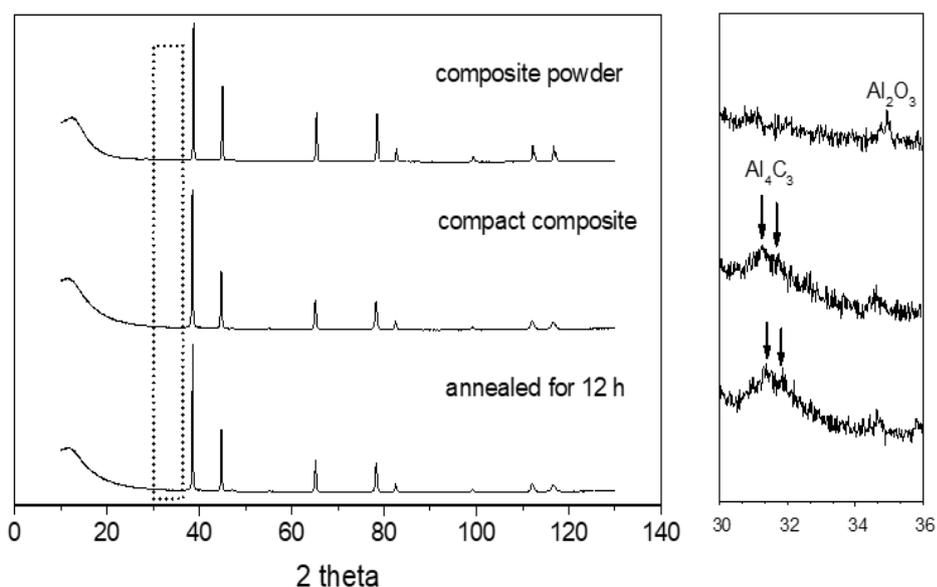


Рис. 3 Рентгенофазовый анализ (для порошковых и компактных материалов Al-2%С).

Рентгенофазовый анализ приведенный на рис.3 показывает, что при механическом размоле углеродные наночастицы не реагируют с алюминием. После компактирования наблюдаются пики карбида Al₄C₃, что свидетельствует о реакции между матрицей и упрочняющей фазой. В таблице 1 приведены параметр решетки алюминия, микронапряжение и размер кристаллитов (размер области когерентного рассеяния).

Таблица 1. Параметр решетки алюминия, микронапряжение и размер кристаллитов (размер области когерентного рассеяния).

Композит	Микронапряжение	Размер кристаллитов, нм	Параметр решетки, нм

Исходный порошок Al	-	-	4.0478±0.0004
Композиционный порошок	0.20	48	4.0474±0.0005
Компактный образец	0.12	79	4.0500±0.0005
Компактный образец после отжига	0.11	137	4.0507±0.0005

Механический размол приводит к сильному уширению пиков алюминия по сравнению с исходным порошком. Уширение пиков означает уменьшение размера кристаллитов и рост микронапряжений, вызванных высокой концентрацией внедренных дефектов и распадом кристаллитов. После компактирования и отжига размер кристаллитов увеличивается за счет рекристаллизации, однако микронапряжения не ослабевают ни при компактировании, ни при отжиге.

На рис. 3 также показана область дифрактограммы, где можно наблюдать пики Al_4C_3 . Видно, что карбид появляется на стадии уплотнения, очевидно, из-за нагрева. Пики, принадлежащие Al_4C_3 , очень широкие, что обусловлено очень малым размером. Отжиг не изменяет форму и расположение пика Al_4C_3 .

На рис.4 представлены результаты рентгенофотоэлектронной микроскопии для молотого порошка, образца после горячего прессования и компактного образца, нагретого до 650°C.

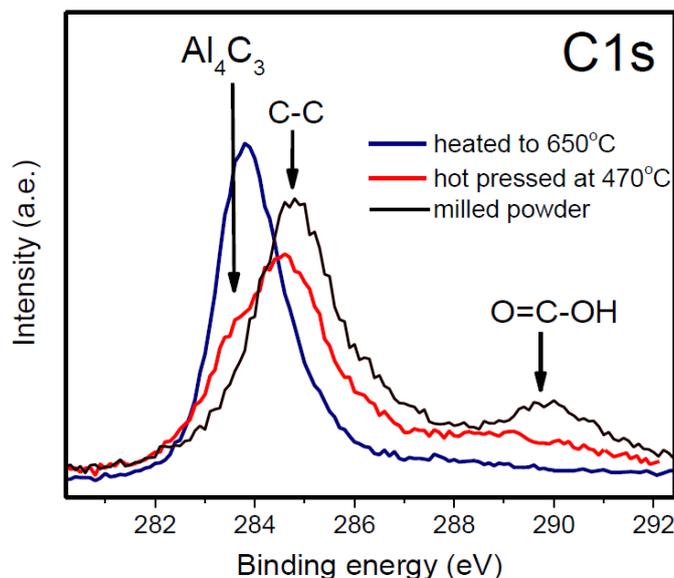


Рис.4 Результаты рентгенофотоэлектронной микроскопии для молотого порошка, образца после горячего прессования и компактного образца, нагретого до 650°C

В спектре измельченного порошка выделяются два пика: первый при 284,8 эВ включает все С-С связи, характерные как для фуллерена и аморфного углерода в фуллереновой саже, так и для алифатического углерода стеариновой кислоты, второй при 290 эВ принадлежит карбоксильной группе (O=C-OH) стеариновой кислоты. Горячее прессование привело к разложению стеариновой кислоты. Часть углерода фуллереновой сажи трансформировалась в карбид, о чем свидетельствует появление пика при 283,5эВ. Однако большая часть углерода остается непрореагировавшей. После нагревания до 650°C основной пик С-С сместился до ~283,5эВ, что указывает на полное превращение углерода в карбид.

Упрочнение алюминиевой матрицы обусловлено образованием сложной структуры, в которой углеродные частицы оказываются связаны с матрицей когерентным карбидом. Помимо дисперсного упрочнения матрицы такая структура препятствует процессам возврата и рекристаллизации наклепанных алюминиевых частиц при компактировании.

Примечательно, что дисперсия углеродных наночастиц в матрице Al значительно затрудняет самодиффузию Al, что приводит к недостаточному спеканию и появлению пустот. Повышение температуры прессования приводит к огрублению карбида, нарушению когерентности и снижению твердости.

На Рис. 5 приведены механические свойства композиционных материалов Al-C в зависимости от содержания углеродных наночастиц.

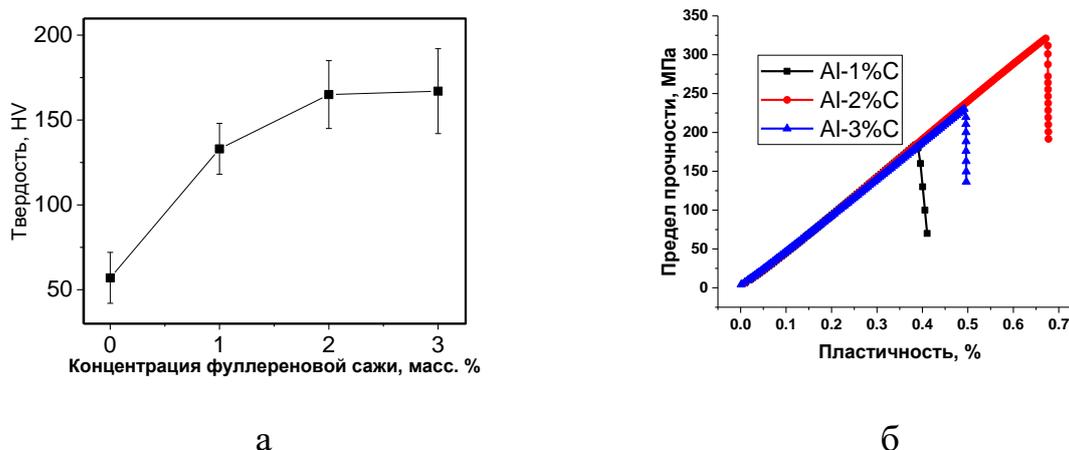


Рис. 5 Механические свойства композиционных материалов Al-C в зависимости от содержания углеродных наночастиц. а- после испытания на твердости б-после испытания на изгиб.

Зависимость твердости от содержания углеродных наночастиц показывает ее интенсивное повышение при увеличении концентрации до 2%. Дальнейшее повышение содержания углеродных наночастиц не приводит к увеличению твердости. Результаты испытания на изгиб показывают, что образцы очень хрупкие, вероятно из-за дефектов. Для получения металло-матричных композиционных материалов с высокой прочностью и удовлетворенной пластичностью было решено компактировать горячей экструзии. (см. раздел 2)

2.3. Влияние дополнительного легирования на структуру и свойства композиционных материалов Al-C

Сплавы на основе алюминия, содержащие 1–6% меди, являются хорошо и давно известными термообрабатываемыми сплавами, которые упрочняются при закалке в воде и старении с появлением мелких, однородно распределенных интерметаллидов. На основании этого дополнительно легировали композиционные материалы Al-C медью и следующими элементами: никелем- в качестве образующего интерметаллида с алюминием для сравнения с медью, цинком – в качестве твердорастворного упрочнения без образования интерметаллидов и титаном – в качестве карбидообразующего.

В таблице 2 приведена краткая характеристика легирующих элементов с точки зрения их взаимодействия с элементами композита.

Таблица 2 – Характеристика легирующих элементов

Легирующий элемент	Характер взаимодействия с матрицей (Al)	Характер взаимодействия с углеродом
Cu	Входит в твердый раствор (до 5%), образует интерметаллид Al_2Cu	Не взаимодействует
Ni	Не входит в твердый раствор, образует интерметаллид Al_3Ni	Не образует карбидов, углерод растворяется в твердом растворе до 0.8%
Zn	Входит в твердый раствор (до 82%), не образует интерметаллидов	Не взаимодействует
Ti	Входит в твердый раствор (до 2%), образует интерметаллид Al_3Ti	Образует карбид TiC , углерод растворяется в твердом растворе до 2%.

На рисунке 6 приведена зависимость твердости композита от концентрации легирующих компонентов и микрофотографии поверхностей

материалов. Чтобы оценить пористость образцов, приведены изображения нетравленных поверхностей.

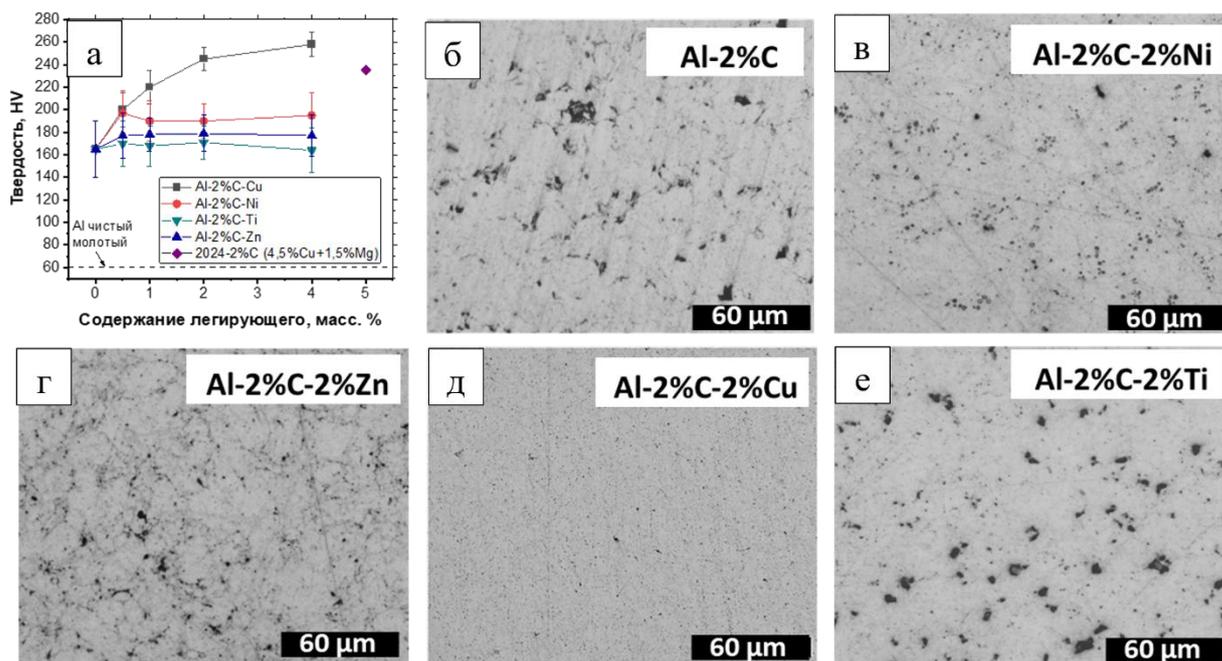


Рис. 6 Зависимость твердости композитов от концентрации легирующих (а), микроструктуры композитов с добавлением Ni (в), Zn (г), Cu (д) и Ti (е) (без травления)

Без добавления металлического легирующего композит Al-2%C имеет пористую структуру: пористость составляет около 5% со средним размером пор около 5 мкм.

Наиболее высокая твердость получена на материале Al-2%C с добавлением меди, и как видно на рисунке 6, этот материал обладает наиболее плотной и однородной структурой. Добавление титана и цинка практически не сказалось на структуре и твердости композита. Структура образца с добавлением цинка наиболее близка к структуре образцов Al-C без добавления легирующих. Добавление никеля привело к некоторому уплотнению структуры и незначительному увеличению твердости (на 18%). Можно предположить, что одной из причин образования более плотной структуры при добавлении элементов, образующих интерметаллические соединения с алюминием, является локальный разогрев вследствие экзотермического эффекта.

На рисунке 7 приведены результаты рентгенофазового анализа. Видно, что взаимодействие алюминия с углеродом и легирующими с образованием Al_4C_3 и интерметаллидов, происходит только на стадии компактирования.

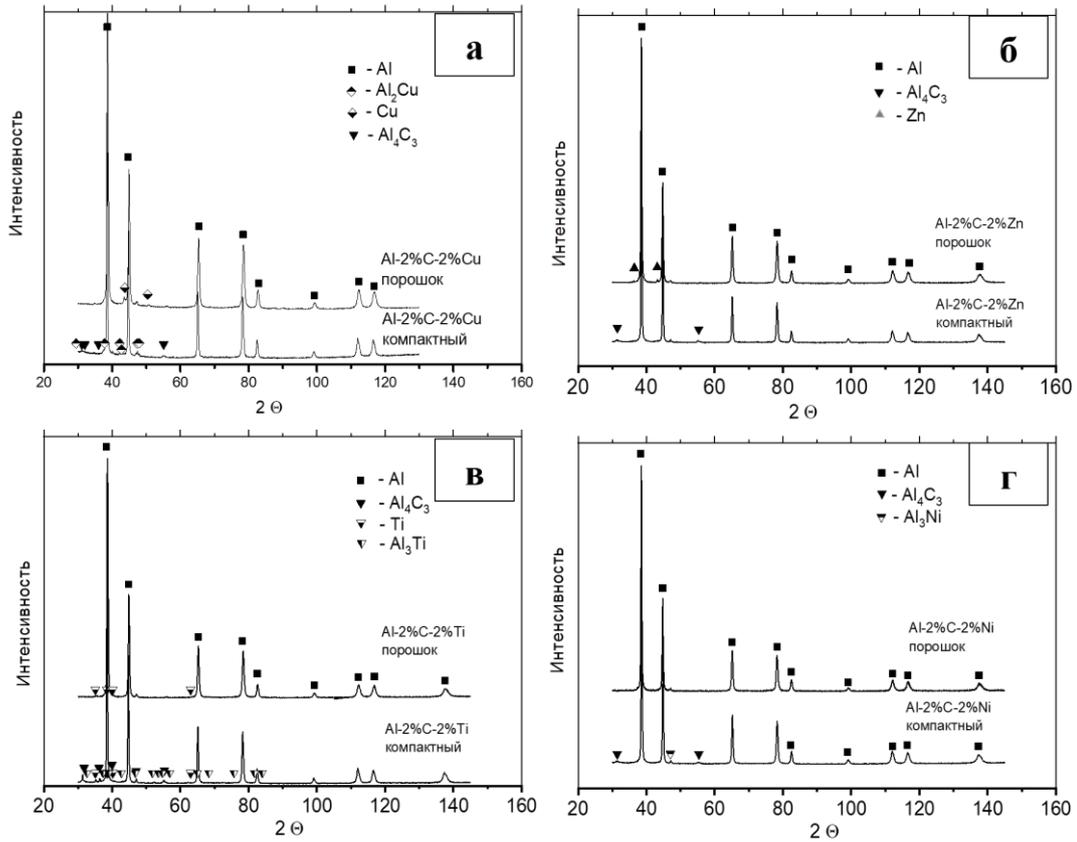


Рис. 7 Рентгенограммы порошковых и компактных композитных материалов Al-2%С-2%Ме с добавлением легирующих элементов: а-Сu, б-Ni, в-Zn, г-Ti

На рис.8 приведены микроструктуры композиционных материалов Al-2%С и Al-2%С-2%Cu после травления.

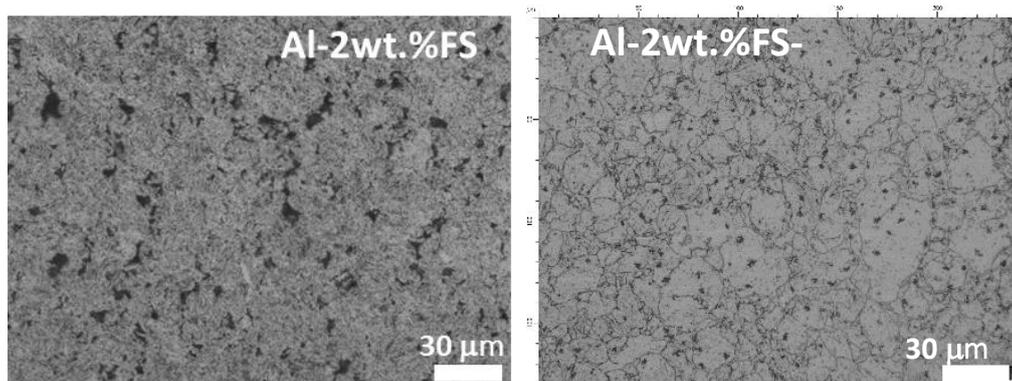


Рис.8 Микроструктура композиционных материалов Al-2%С и Al-2%С-2%Cu после травления.

Микроструктура горячепрессованного образца Al-2%С состоит из зерен размером около 20 мкм и межзеренных пустот, явно заполненных углеродом. Добавление меди привело к плотной структуре с хорошо выраженными границами зерен и звездообразными выделениями.

СЭМ изображение и распределение элементов для Al-2%С-2%Cu представлены на рис.9. Видно, что звездообразные выделения, наблюдаемые при оптической микроскопии, обогащены медью.

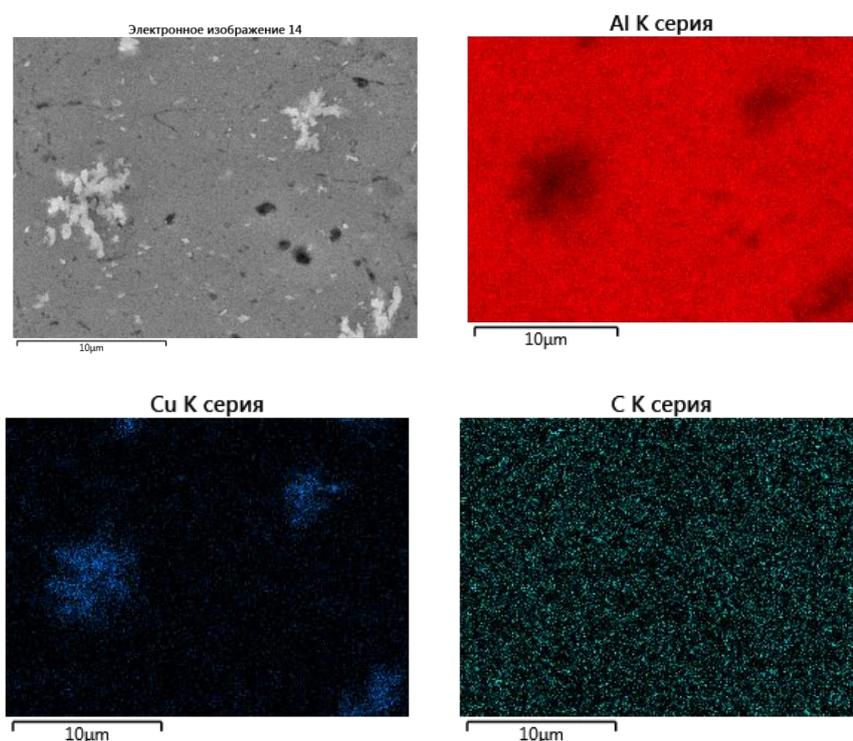


Рис. 9 СЭМ изображение и распределение элементов для Al-2%С-2%Cu

Добавление меди в композиционный материал Al-2%С привело к образованию более плотной структуры и соответственно высокой твердости за счет локального разогрев вследствие экзотермического эффекта.

2.4. Трибологические свойства композиционных материалов Al-С

Рассмотрим трибологические свойства композиционных материалов в зависимости от содержания углеродных наночастиц. На рис. 10 приведены

зависимость коэффициента трения от времени при нагрузке 20 Н и сила трения от приложенной нагрузки при скорости скольжения 0,12 м/с.

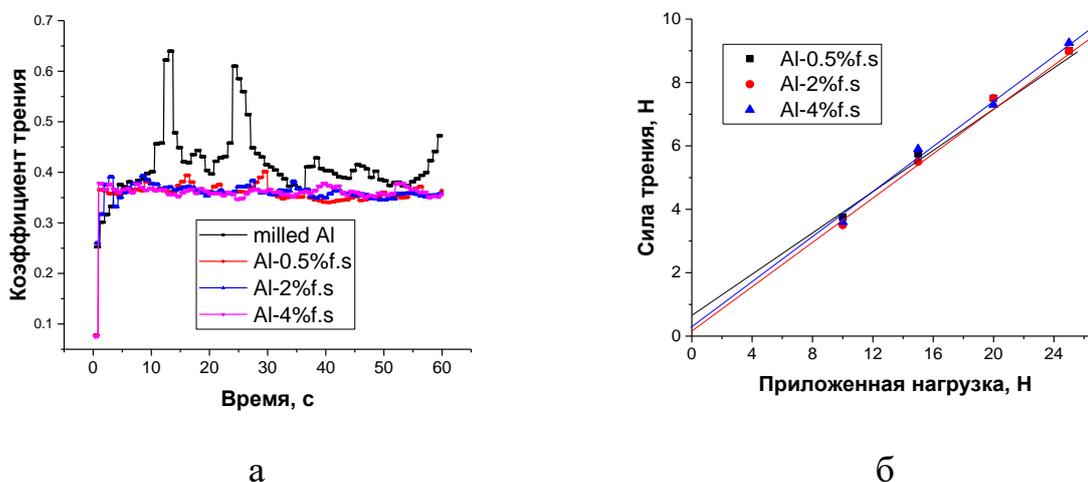


Рис. 10 Зависимость коэффициента трения от времени (а) при нагрузке и сила трения от приложенной нагрузке (б).

У молотого алюминия после компактирования наблюдаются флуктуации характерной микросхватыванию. Добавление фуллереновой сажи предотвращает микросхватывание. Но увеличение содержание фуллереновой сажи до 4 % принципиально не влияет на трение. (не наблюдаем сильное изменение коэффициента трения).

Дифференциальные коэффициенты трения, определяемые по наклону прямых в диапазоне нагрузок 10 - 25 Н (рисунок 10б), почти одинаковы для всех образцов.

На рисунке 11 приведены зависимости коэффициента трения от скорости скольжения. Для всех образцов зависимость имеет единый характер: при увеличении скорости сила трения сначала убывает, а потом, достигнув минимального значения, начинает возрастать. В соответствие с этим можно выделить три участка трения (Рис.11а). На рисунках 10 б-г приведены осциллограммы зависимости силы трения от времени для трех участков: II – стационарный участок соответствует нормальному режиму трения с минимальным значением силы трения и минимальными флуктуациями; I и III – участки патологических процессов, развивающихся

при схватывании первого и второго рода, соответственно¹. Участок нормального режима характеризуется устойчивым значением силы трения, обусловленным минимизацией толщины деформированного слоя и образованием на трущейся поверхности защитных структур, в частности, оксидных пленок².

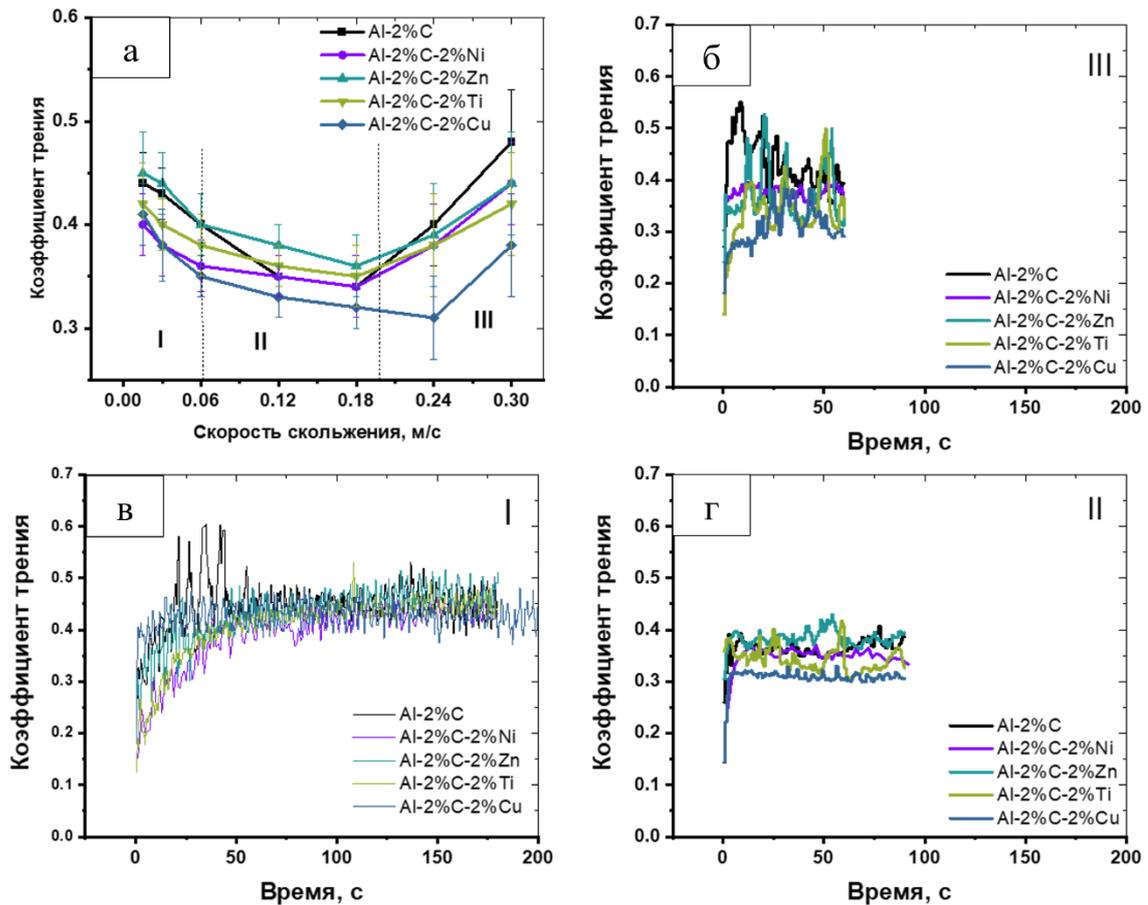


Рис. 11 Зависимость коэффициента трения от скорости и осциллограммы изменения силы трения от времени (а), полученные при скоростях, соответствующих различным участкам для различных режимов для композиционных материалов Al-C-легирующий элемент: 0,24 м/с (б), 0,015 м/с (в) и 0,12 м/с (г).

¹ Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. Киев.: «Техника».1970. – С.396.

² Крагельский И. В. Трение и износ. М.: «Машиностроение». 1968. – С.475.

Устойчивые значения коэффициента трения на втором участке наблюдаются у композиционных материалов Al-2%С-2%Cu и Al-2%С-2%Ni, трение остальных материалов сопровождается значительными флуктуациями. Одна из причин наблюдаемого эффекта связана с механизмом трения.

На рисунке 12 приведены СЭМ-изображения дорожек износа композиционных материалов.

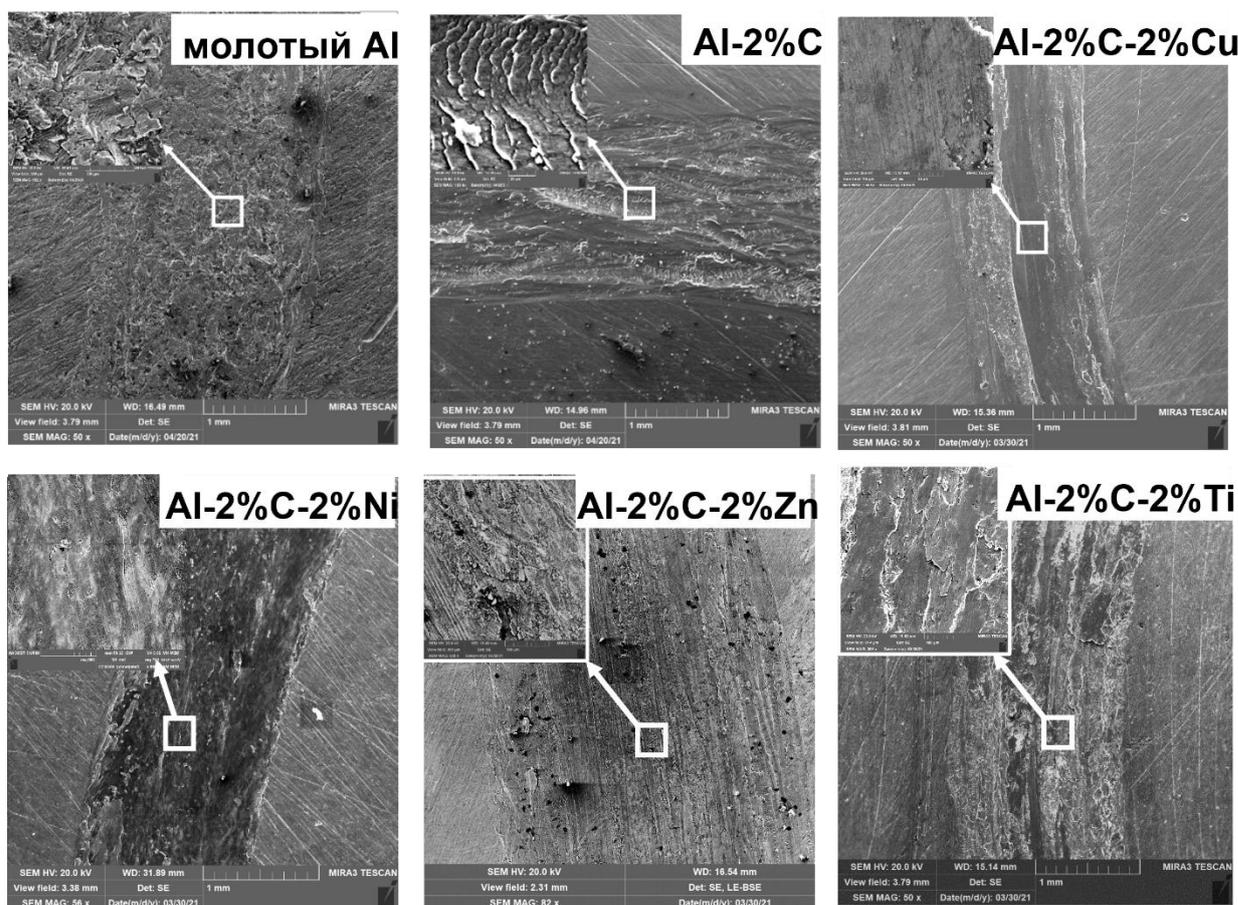


Рис. 12 СЭМ-анализ дорожки износа молотого алюминия и металло-матричных композиционных материалов Al-С-легирующий элемент.

В случае молотого алюминия преобладающими механизмами износа являются механизм адгезионного износа. После добавления углеродных наночастиц видны ямки, рытвины и поперечные полосы, что является следствием окислительно-адгезионного износа с микрорезанием. Добавление меди и никеля привело к изменению механизма трения от окислительно-

адгезионного с микрорезанием к окислительному с микрорезанием. А добавление цинка и титана существенно не изменило механизма трения. Наблюдаемые большие флуктуации на втором участке на осциллограммах этих материалов (Рис.10) косвенно подтверждают наличие адгезионной составляющей износа. Изменение механизма трения на окислительный свидетельствует о том, что скорость разрушения оксидной пленки стала ниже, чем скорость ее образования. Скорость разрушения оксидной пленки связана с пористостью и твердостью материала: чем больше пор и ниже твердость, тем выше скорость разрушения. Поэтому, добавление меди привело к очевидному расширению стационарного участка трения, что обусловлено как более высокой твердостью образца, так и более плотной (беспористой) структурой.

На рисунке 13 показаны результаты энергодисперсионного анализа изношенных поверхностей.

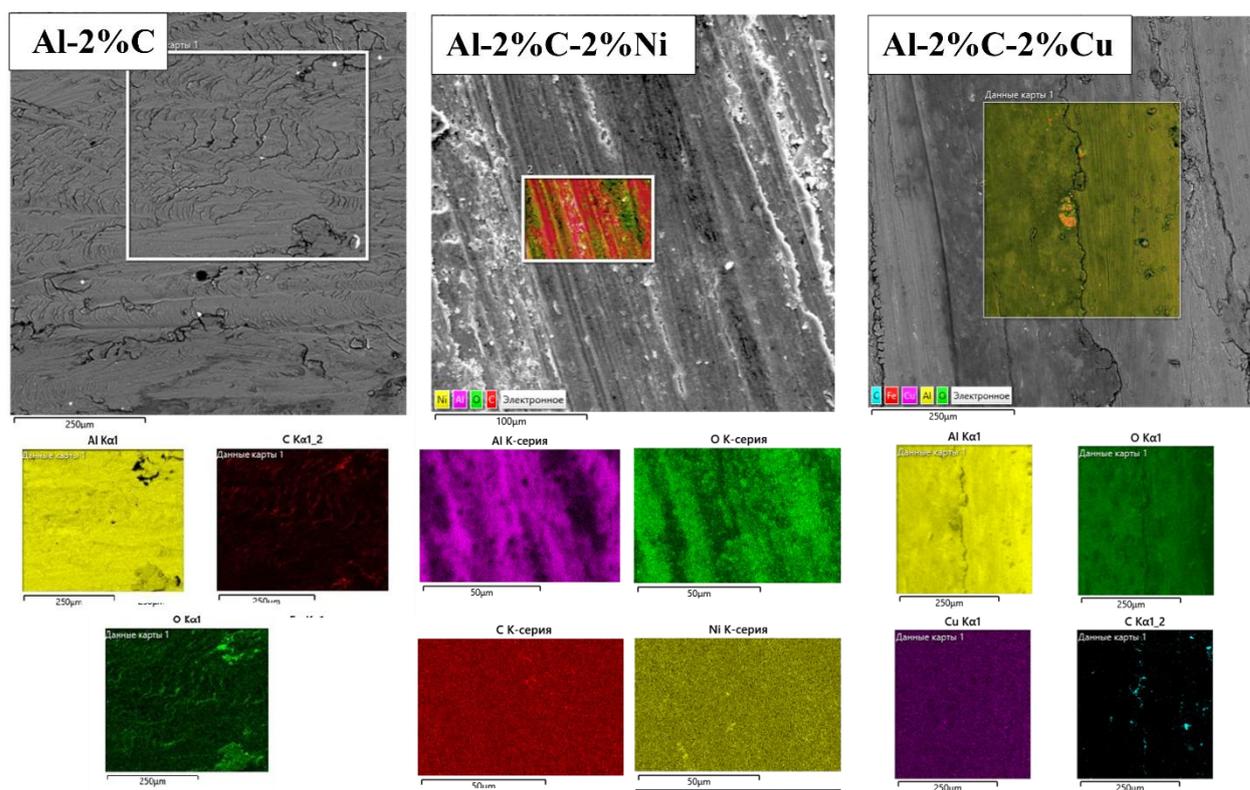


Рис. 13 ЭДС анализ изношенных поверхностей композиционных материалов.

На поверхности композита Al-2%С-2%Cu наблюдается высокая концентрация и равномерное распределение кислорода, что подтверждает, предположение, что при такой нагрузке и скорости вращения скорость разрушения оксидной пленки ниже, чем скорость ее образования. На поверхностях образцов Al-2%С и Al-2%С-2%Ni кислород распределен неравномерно, что говорит о более активном разрушении оксидной пленки при этих же нагрузках.

Для оценки величину адгезионного составляющего рассмотрим молекулярную теорию трения:

$$F_f = f_D \cdot (F_N + F_M) = f_t \cdot F_N + f_t \cdot F_M, \quad (1)$$

где $f_D = dF_f/dF_N$ – дифференциальный коэффициент трения; F_N – нормальная нагрузка; F_M – равнодействующая сил молекулярного притяжения трущихся твёрдых тел. Из формулы (1) следует, что сила внешнего трения – сумма двух составляющих, при этом первое слагаемое зависит от реакции броуновских сил на нагрузку, а второе слагаемое зависит от реакции сил отталкивания на силы молекулярного притяжения. Согласно формулы (1) построим зависимость силы трения от приложенной нагрузке:

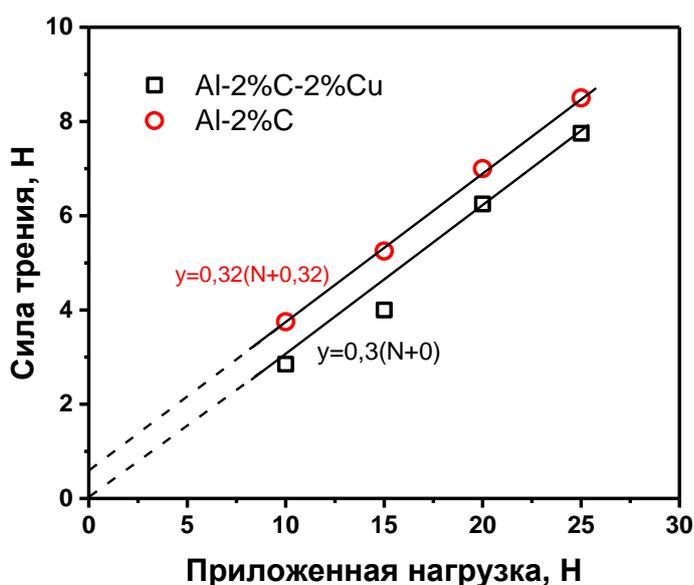


Рис. 14 Зависимость силы трения от приложенной нагрузке

Зависимость силы трения от нормальной нагрузки для композиционного материала Al – 2%С имеет вид:

$$F_f = 0.32(F_N + 1.64), \quad (2)$$

откуда следует, что равнодействующая сил молекулярного притяжения составила 1,64Н, а $f_D = 0,32$. Зависимость силы трения от нормальной нагрузки для композиционного материала Al-2%С-2%Cu имеет вид:

$$F_f = 0.3(F_N + 0), \quad (3)$$

откуда следует, что равнодействующая сил молекулярного притяжения составила 0Н, а $f_D = 0,3$.

Добавление меди способствовало нейтрализации молекулярного взаимодействия поверхностей трения, а также снижению интенсивности роста силы трения с ростом нагрузки. Таким образом, добавление меди способствует улучшению условий фрикционного взаимодействия и косвенно подтверждает результаты полученных при СЭМ- анализе дорожки износа и с последующим энергодисперсионного анализа.

Износостойкость композиционных материалов была испытана двумя способами. На рис.15 приведены данные по потере массы (схема испытания «кольцо-плоскость») и по диаметру лунки износа (схема испытания «шарик-плоскость»).

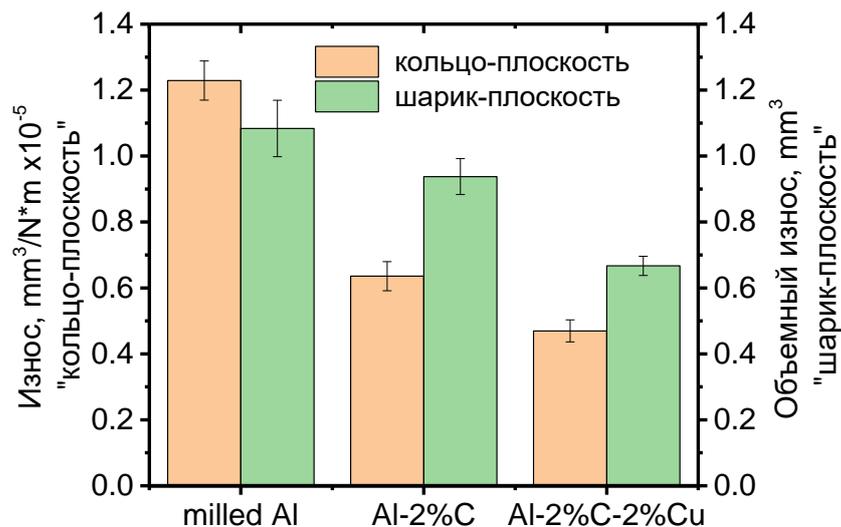


Рисунок 15 Износ образцов, измеренный для схем "кольцо-плоскость" и "шарик-плоскость".

Износ образцов измеренный двумя способами показал, что износостойкость образца Al-2%C-2%Cu почти выше у образца без легирования за счет высокой твердости и соответственно механизмом износа.

Косвенный способ оценки износостойкости композиционных материалов является анализ частицы износа. Частицы износа испытуемых образцов имеют черный цвет. Преобладающий черный цвет подтверждает, что алюминиевые частицы были покрыты углеродной пленкой, которая также испачкала белую бумагу. Углеродная пленка, образовавшаяся во время скольжения, действовала как твердая смазка и оказывала большое влияние на достигаемые характеристики износа.

На рис. 16 приведены микрофотографии частиц износа композиционных материалов Al-2%C (а) и Al-2%C-2%Cu (б)

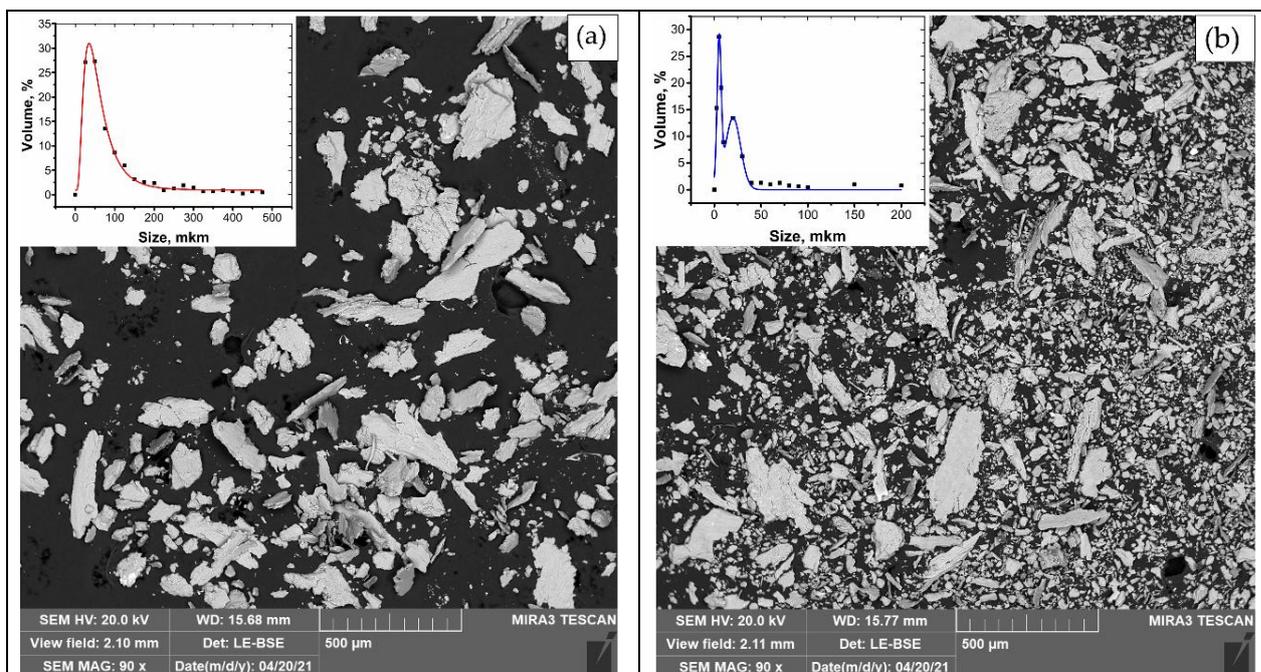


Рис. 16 SEM анализ частицы износа композиционных материалов Al-2%C(a) и Al-2%C-2%Cu (б)

Для материала Al-2%C-2%Cu преобладают мелкие чешуйки со средним размером 5 мкм. Частицы износа Al-2% композита состоят в основном из крупных отслоившихся чешуек со средним размером около 60 мкм, мелкая фракция практически отсутствует. Это объясняет более высокую скорость износа данного композита по сравнению с композиционным материалом Al-2%C-2%Cu. Частицы износа с размером меньше 5 мкм, свидетельствует о низком трении и износе, больше – в ряде случаев способствуют увеличению трения и износа.

3. Исследование структуры и свойства композиционных материалов Al-C компактированным методом горячей экструзии

Композиционные порошки Al-C компактированные методом горячего прессования имеют очень низкую пластичность при повышенных прочностных свойствах. После изучения ряда материалов по получению композиционных материалов, было решено компактировать полученные нами порошки Al-C методом горячей экструзии для повышения пластичности.

Композиционные порошки Al–С после помола имеют большую твердость из-за наклепа, что приводит к затруднению компактирования. Для повышения пластичности было решено разбавлять полученный композиционный порошок с чистым алюминием.

Разбавление проводили двумя способами: первый способ – с помощью смесителя гравитационного типа без разрушающего воздействия; второй способ – смешивание и помол в планетарной мельнице. Технологические параметры способов разбавления приведены в таблице 3

Таблица 3 Технологические параметры способов разбавления

Режим	Оборудование	Режим разбавления
Первый	Смеситель гравитационного типа («пьяная бочка»)	70 г композитного материала в течении 2 часов
Второй	Планетарная мельница	По 12 г композитного материала 200 об/ мин – 15мин и 700 об/мин – 15 мин

Параметры разбавления и механические свойства образцов представлены в таблице 4. Соответствующие кривые напряжение-деформация показаны на рис.17 Все образцы были уплотнены одинаковым способом: путем экструзии и прокатки.

Таблица 4. Параметры разбавления и механические свойства образцов

№	Способ разбавления	Начальная концентрация композитного порошка	Соотношение разбавления X/Y, X - композитный порошок, Y - чистый алюминий	Конечная концентрация композитного порошка	HV	σ_b , МПа	ϵ , %
Обр.1	Смеситель	Al-3%С-3%Cu	1:2	Al-1%С-	80	250-	4-10

	гравитационного типа			1%Cu		390	
Обр.2	Смеситель гравитационного типа	Al-3%С-3%Cu	2:1	Al-2%С-2%Cu	120	610	0,5
Обр.3	Шаровая мельница	Al-2%С-2%Cu	1:1	Al-1%С-1%Cu	125	660	4,5
Обр.4	Шаровая мельница	Al-2%С-2%Cu	1:2	Al-0,67%С-0,67%Cu	100	420	8.6
Обр.5	Шаровая мельница	Al-3%С-3%Cu	1:2	Al-1%С-1%Cu	95	480	3.2

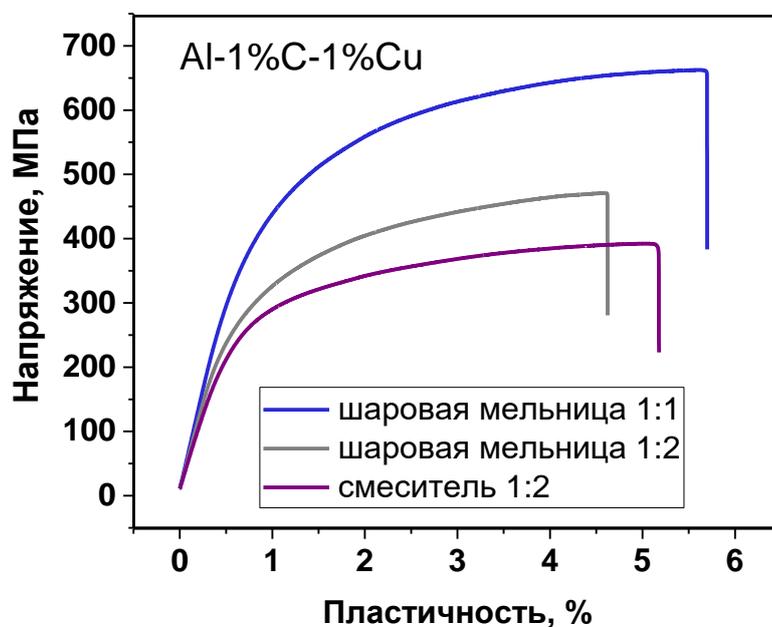


Рис.17 Кривые деформации при изгибе для образцов, приготовленных с одинаковым содержанием углерода и меди, но в соответствии с различными параметрами разбавления.

На рис.17 показано влияние способов разбавления: при разбавлении в смесителе гравитационного типа прочностные свойства ниже, но чуть выше пластические свойства относительно образца, разбавленного в шаровой мельнице, за счет отсутствие наклепа и возможно менее однородности структуры.

Микроструктура экструдированных и прокатных образцов в зависимости от параметров разбавления представлена на рис.18

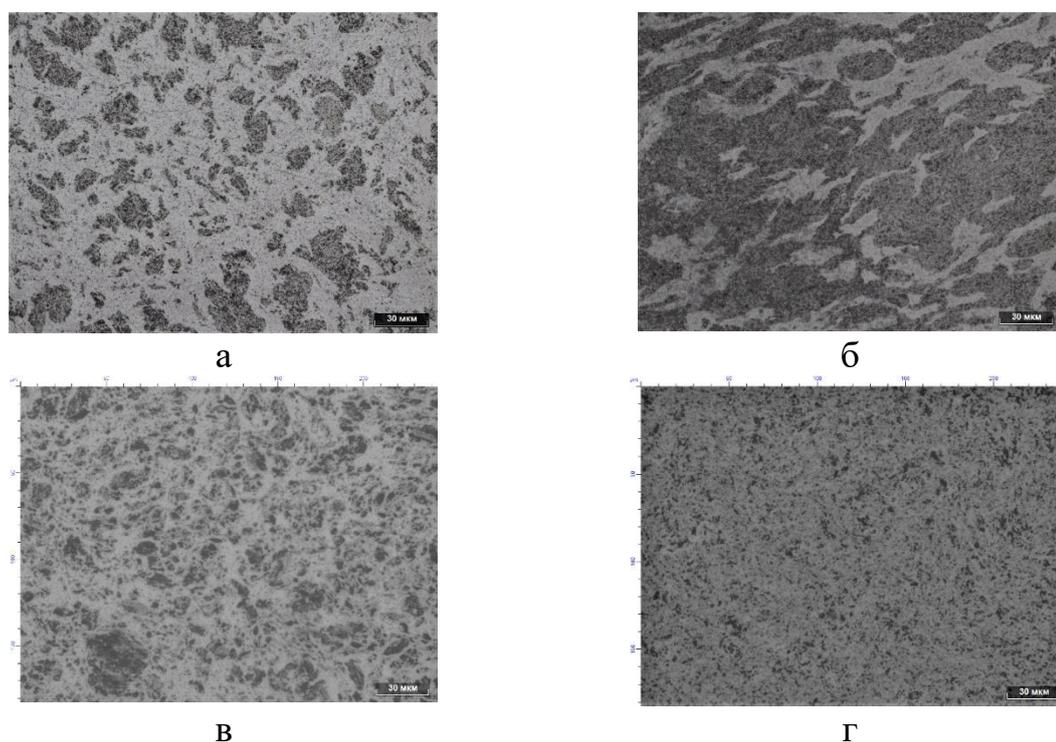


Рис. 18. Металлографический анализ образцов в зависимости от параметров разбавления (табл. 1): а) обр.1 ; б) обр.2 ; в) обр.3 ; г) обр.4.

Микроструктура образцов показывает влияние способов разбавления на структуру образцов. Из рис. 18 видно, что способ разбавления влияет на размер, форму и однородность структуры. Все микроструктуры содержат светлые и темные составляющие, первая из которых соответствует мягкой матрице чистого алюминия, а вторая - твердым композитным частицам, распределенным в ней. Микроструктура образцов разбавленным в шаровой мельнице приводит к более однородной и тонкой структуре по сравнению со структурой, полученной после смешивания в смеситель гравитационного типа. При разбавлении в шаровой мельнице мягкие частицы алюминия обволакивают более твердые композитные частицы и способствует их однородному распределению. Микроструктура образца, полученного при разбавлении Al-2%С в шаровой мельнице до Al-1%С (образец №4 в табл. 3 и на рис. 18г), имеет наилучший вид, она очень плотная, тонкая и однородная.

Благодаря достигнутой микроструктуре этот образец имеет наилучшее сочетание прочности и пластичности. Отжиг при 470°C не привел к заметным структурным изменениям.

В отличие от первой, разбавленные вторым способом микроструктуры мелкодисперсные, однородные, показывают равномерность распределения твердых композитных частиц в мягкой матрице.

На рис.19 сравниваются механические свойства, полученные для композиционных образцов Al-Cu-C, с механическими свойствами традиционных и новых материалов на основе алюминия.

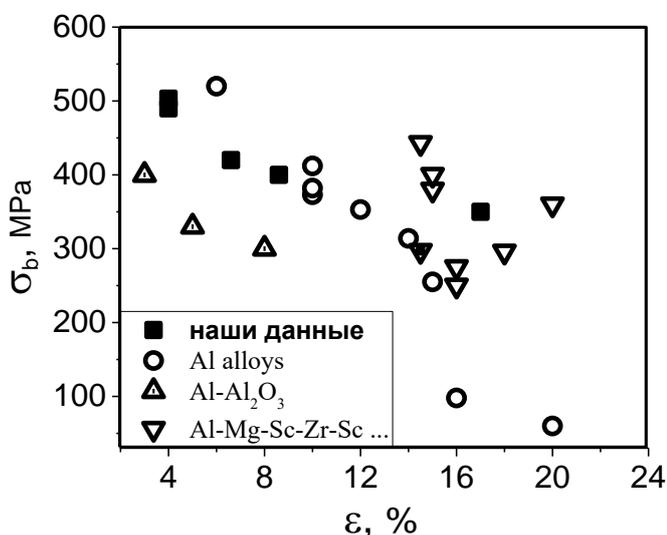


Рис. 19 Сравнение механических свойств разработанного материала со сплавами алюминия

На рис.20 показано расположение композитов на диаграмме прочность - удельное сопротивление среди перспективных сплавов, содержащих РЗМ, Zr, Sc.

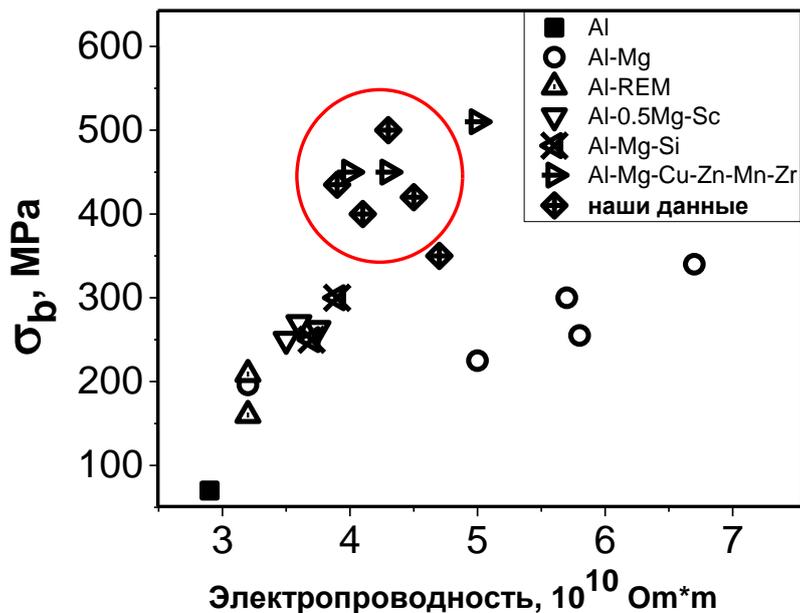


Рис. 20 Сравнение свойств разработанного материала со сплавами Al, используемыми для производства электрических проводов.

Видно, что композит на основе алюминия, упрочненными углеродными наночастицами, может успешно конкурировать с лучшими алюминиевыми сплавами.

Выводы

Композиционные материалы на основе алюминия, упрочненными углеродными наночастицами, были успешно получены методом высокоэнергетического шарового помола и последующего компактирования методом горячего прессования и горячей экструзии.

Высокоэнергетический помол привел к однородному распределению очень мелких частиц углерода в алюминиевой матрице. При горячем прессовании углерод на поверхности наночастиц реагирует с алюминием, образуя карбидную фазу, когерентно связанную с матрицей. Спрессованный композит Al-C приобрел сложную дисперсно-упрочненную структуру, состоящую из матрицы Al и внедренных в нее наночастиц углерода, когерентно связанных с матрицей через тонкий карбидный межфазный слой.

Дисперсия углеродных наночастиц в матрице алюминия значительно затрудняет самодиффузию, что приводит к недостаточному спеканию и появлению пустот.

Добавление около 2% меди приводит к значительному улучшению спекания и, следовательно, к значительному росту твердости на 50% (80HV).

Добавление меди и никеля привело к формированию более плотной структуры и увеличению твердости, а добавление титана и цинка практически не сказалось на структуре и твердости композита.

Добавление меди и никеля привело к изменению механизма трения от окислительно-адгезионного с микрорезанием к окислительному с микрорезанием.

Добавление меди привело к очевидному расширению стационарного участка трения, что в первую очередь обусловлено низкой пористостью и более высокой твердостью образца по сравнению с другими.

Полученные композиты имеют отличные прочностные характеристики и удовлетворительную пластичность. Было показано, что разработанные композиты на основе алюминия могут успешно конкурировать с лучшими алюминиевыми сплавами, используемыми для производства электрических проводов.

**Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы
(диссертации)**

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. Tatiana V. Larionova, Firuz A. Yunusov, Elizaveta V. Bobrynina, Tatiana S. Koltsova, and Oleg V. Tolochko, Fullerene Soot-Reinforced Al-Based Composites and Their Densification Via Copper Addition, *Journal of Materials Engineering and Performance*, (29) (2020) 5195-5202.
2. Firuz A. Yunusov, Tatiana V. Larionova, Oleg V. Tolochko, Breki, Alexander D, Tribological properties of al-based composites reinforced with fullerene soot, *Materials*, 2021, 14, p 6438
3. Tatiana V. Larionova, Firuz A. Yunusov, Elizaveta V. Bobrynina, Al-based composite materials, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(8), стр. 5195–5202

Аспирант _____ Юнусов Фируз Абдукадимович