

УДК 621.769

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННОГО АЛЮМИНИЯ**

Е. И. Демченко, А. П. Стовпченко, А. А. Буренко

Национальная металлургическая академия Украины

Введение. Недавнее (1991 г.) открытие углеродных нанотрубок (УНТ) [1] с высоким комплексом свойств определило интерес исследователей к их применению в различных сферах материаловедения, в том числе и в качестве упрочняющей фазы металломатричных композитов (ММК) [2]. УНТ, наряду с высоким модулем упругости и пределом прочности, имеют небольшую удельную плотность, что особенно важно для конструкционных композитов из лёгких металлов, среди которых наиболее распространённым является алюминий [1; 3].

Наиболее широко в создании различного рода композитов с металлической матрицей (в том числе с вводом УНТ) сегодня применяют методы порошковой металлургии благодаря относительной простоте дозирования и распределения частиц упрочняющего компонента в матрице, а также большим возможностям варьирования условий формирования ММК (жидкофазное или твердофазное спекание в широком диапазоне температур).

Цель и задачи исследования состояли в изучении влияния УНТ на формирование структуры прессовки алюминия, полученной методом порошковой металлургии, и ее механические свойства.

Материал и методика исследований. Композиционный материал изготавливали методом холодного одностороннего прессования порошка вторичного алюминия (марки АВ87ф) с добавкой УНТ с последующим спеканием. Химический состав исходного порошка приведен в таблице 1.

Таблица 1

Содержание компонентов в исходном алюминиевом порошке, % масс

Si	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Al
1,40	1,20	1,41	2,24	0,33	0,75	Ост.

В настоящей работе использовали УНТ, произведенные методом каталитического разложения СО на никелевом катализаторе. Вводили 1,2 % масс. УНТ (что составляет 2,6 % ат. и 2 % об.). Концентрация УНТ была выбрана близкой к максимальной из предела рекомендованного в работах других исследователей [5–7], с целью получения наиболее разительного эффекта, если таковой возникнет.

После прессования порошковой смеси под давлением 500 МПа образцы имели цилиндрическую форму (диаметр 11,3 мм и высота 10 мм). Спекание проводили по двум режимам: твердофазное – 520 °С 6 час; жидкофазное – 670 °С 1 час.

Микроструктурный анализ производили с помощью оптического микроскопа NU-2. Твёрдость по методу Виккерса измеряли на ТП-7Р1; микротвёрдость – на ПМТ-3. Механические испытания полученных образцов

проводили на универсальной машине FP-100/1. Микрорентгеноспектральный анализ выполнили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV с системой микроанализа OXFORD INSTRUMENTS.

Результаты исследований и их обсуждение. Микроструктура сырых образцов прессовок композиционного материала с УНТ и сравнительного алюминиевого порошка представлена на рисунке 1. Структура отдельных частиц после прессования практически не изменилась по сравнению с исходной. Формуемость прессовки хорошая, однако встречаются характерные поры. Границы частиц в прессовке без УНТ плотные и тонкие (~0,4 мкм). Границы же частиц в композите утолщаются (~0,7 мкм) вследствие распределения по ним УНТ.

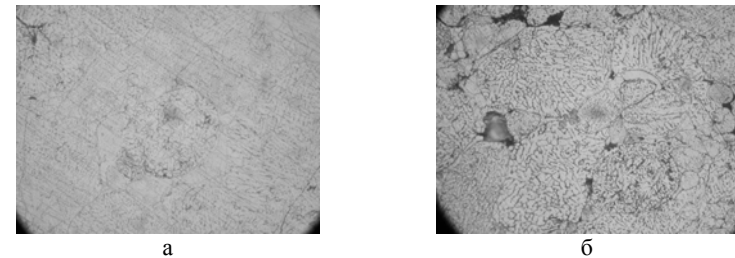


Рис. 1. Микроструктура прессовок: а – вторичного алюминиевого порошка без УНТ; б – композита с 1,2 % УНТ; х 1000.

Микроструктуры образцов с УНТ и сравнительного после твердофазного спекания представлены на рисунке 2. Границы зёрен (соответствующие в первоначальный момент спекания границам частиц порошка) в сравнительном образце (рис. 2, а) существенно менее четкие, чем в структуре ММК с УНТ (рис. 2, б), что является следствием развития связей между частицами порошка, ведущим к увеличению прочности прессовки.

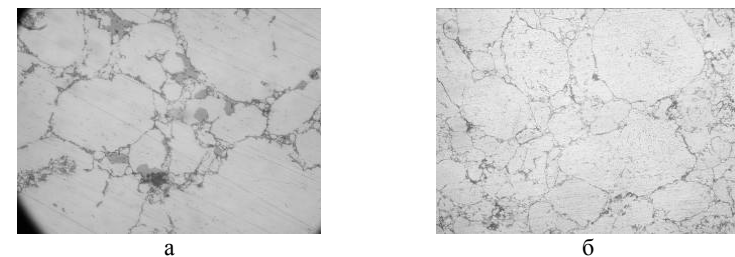


Рис. 2. Микроструктура образцов после твердофазного спекания: а – без УНТ; б – с 1,2 % УНТ; х 1000.

Естественно, что средствами оптической микроскопии невозможно обнаружить сами УНТ ввиду их малых размеров. Однако их изначальное расположение на поверхности частиц порошка безусловно уменьшает поверхность контакта между последними и изменяет путь диффузии, что, как показывают исследования микроструктуры, приводит к уменьшению скорости объединения и роста зёрен.

Спекание с участием жидкой фазы имеет широкое техническое применение при производстве порошковых материалов различных типов. При жидкофазном процессе облегчается спекание частиц порошка и происходит процесс перегруппировки, в результате которого появившийся расплав заполняет зазоры между твердыми частицами и вызывает их взаимное перемещение, приводящее к уплотнению порошкового тела, которое видно и по микроструктурам, приведенным на рисунке 3.

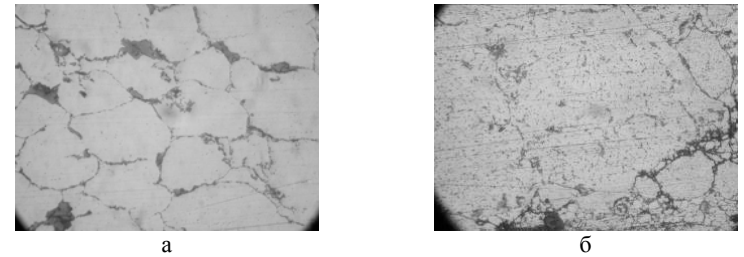


Рис. 3. Микроструктура образцов после жидкофазного спекания: а – без УНТ; б – с 1,2 % УНТ; x 1000.

На рисунке 4 представлен внешний вид сравнительных и ММК образцов после жидкофазного спекания в идентичных условиях.

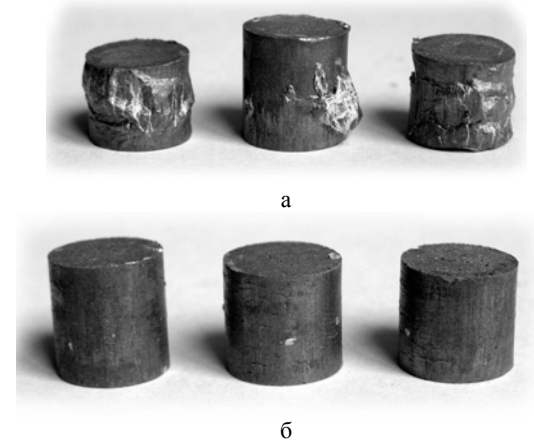


Рис. 4. Внешний вид образцов после жидкофазного спекания: а – Al; б – Al – 1,2 % УНТ.

Следует отметить, что в сравнительном образце (рис. 4, *a*) наблюдается коробление поверхности и искажение формы. В образце композита с УНТ (рис. 4, *б*) изменение формы при спекании не происходит несмотря на то, что жидкофазное спекание происходило при той же довольно высокой температуре (670 °С). Следовательно, можно предположить, что изделие с УНТ будет проявлять жаропрочные свойства в высокотемпературных условиях эксплуатации. Такой вывод может быть сделан исходя из требований, предъявляемых к структуре жаропрочных сплавов - они должны быть многофазными с прочными границами зёрен, что в нашем случае обеспечивается присутствием УНТ.

Для идентификации фаз в исследуемых образцах выполнили микрорентгеноспектральный анализ. Результаты исследования образцов после твердофазного спекания показали, что кислород, медь, марганец и цинк распределены в структуре равномерно, а магний, кремний и железо образуют сегрегации по границам зёрен. Следует отметить, что содержание и состав фаз в образцах композита и сравнительном практически одинаковы. В таблице 2 приведены результаты расчета содержания фаз, выделение которых наиболее вероятно в системе легирования данного сплава (по стехиометрии).

Таблица 2

Содержание наиболее вероятных фаз в структуре исследуемых образцов

Область выделения	Среднее значение содержания, % масс.				
	Al ₂ O ₃	CuAl ₂	Fe ₂ SiAl ₈	Mg ₂ Si	Al ₂ CuMg
Зерно	0,5	1,5	–	–	–
Граница зерна	9,6	3,6	50,5	1,0	2,3

Каких либо карбидов (алюминия или других элементов, присутствующих в сплаве) в образце с УНТ также обнаружено не было, что свидетельствует о сохранности структуры последних и отсутствии их растворения и взаимодействия.

Провели комплекс исследований механических свойств полученных образцов. Микротвёрдость образцов без термической обработки, приведенная в таблице 3, примерно одинакова, поскольку состав частиц порошка и степень их деформации после прессования идентичны.

Таблица 3

Микротвёрдость образцов в зависимости от состава и вида спекания

Образец	Вид термической обработки	Микротвёрдость, МПа
Al – УНТ	Без спекания	960
Al	Без спекания	952
Al – УНТ	Твёрдофазное спекание	624
Al	Твёрдофазное спекание	485
Al – УНТ	Жидкофазное спекание	415
Al	Жидкофазное спекание	388

Максимальная микротвердость образцов до спекания обусловлена высокой скоростью затвердевания порошков, полученных распылением. Микротвёрдость образцов композита с УНТ после твёрдофазного и жидкофазного спекания больше, чем сравнительных на 139 и 27 МПа соответственно. В первом случае высокую разницу можно объяснить тем, что распределение УНТ по границам зёрен выступает препятствием или замедлителем для обеднения α -твёрдого раствора. Разница микротвердости образцов, полученных жидкофазным спеканием, меньше, поскольку присутствие жидкой фазы значительно ускоряет диффузию растворённых элементов.

В таблице 4 представлены результаты измерения твердости до спекания и после жидко- и твердофазного спекания.

Таблица 4

Твёрдость (HV) полученных образцов

Образец	Вид спекания	Твёрдость HV, МПа			
		Min	Max	Средняя	Разброс значений, %
Al – УНТ	Без спекания	60,3	68,5	63,5	9,5
Al	Без спекания	52,1	38,1	44,5	14,3
Al – УНТ	Твёрдофазное спекание	39,4	49,3	45,3	8,7
Al	Твёрдофазное спекание	25,4	33,1	30,2	8,4
Al – УНТ	Жидкофазное спекание	47,0	69,5	62,6	7,5
Al	Жидкофазное спекание	29,8	37,5	32,3	8,4

Соотношение величин твердости композитных и сравнительных образцов аналогично соотношению их микротвердостей – во всех вариантах спекания и без него твердость композита выше.

В таблице 5 представлены результаты испытания образцов на разрыв.

Таблица 5

Механические свойства полученных образцов

Образец	Вид термической обработки	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al – УНТ	Твёрдофазное спекание	250	144	12
Al	Твёрдофазное спекание	220	102	15
Al – УНТ	Жидкофазное спекание	156	92	17
Al	Жидкофазное спекание	143	84	20

Разница величин предела прочности σ_b и предела текучести $\sigma_{0,2}$ для твёрдофазно спеченных образцов с УНТ и без них составляет 30 и 42 МПа соответственно, что еще раз подтверждает упрочняющее действие наночастиц. Значение же относительного удлинения (δ) при введении УНТ падает на 3 %, что характерно для дисперсно упрочнённых материалов.

Разница величин σ_b и $\sigma_{0,2}$ образцов после жидкофазного спекания несколько ниже, чем в предыдущем случае и составляет 13 и 8 МПа соответственно, что может быть связано с распадом пересыщенного твёрдого раствора алюминия, а также укрупнением избыточных фаз.

ВЫВОДЫ

1. Распределение УНТ на поверхностях контакта частиц порошка обеспечивает барьерный эффект, проявляющийся в уменьшении скорости объединения и роста зёрен, подтвержденный микроструктурными исследованиями.

2. Состав и количество основных и избыточных фаз в композитных и сравнительных образцах не имеют существенных отличий. Отсутствие карбидообразования как после твердофазного, так и после жидкофазного спекания свидетельствует о сохранности структуры УНТ (отсутствии их растворения и взаимодействия с матрицей и её компонентами).

3. Отсутствие коробления композита (в отличие от сравнительного образца) при жидкофазном спекании подтверждает барьерное действие УНТ и, косвенно свидетельствует о возможном увеличении диапазона температур эксплуатации этих изделий.

4. Исследованием механических свойств композитов показано, что ввод 1,2 % масс. УНТ обеспечивает повышение прочностных свойств: микротвердости – на 28,6 и 6,9 %, твердости – на 66,7 и 51,6 %, предела прочности – на 13,6 и 9 % и предела текучести – на 41,1 и 9,5 % после твердо- и жидкофазного спекания соответственно.

Литература

1. Thrope M. F. Science and application of nanotubes / Thrope M. F. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2000. – 382 p.
2. Meuyapan M. Carbon nanotubes: science and application / Meuyapan M. – Florida: CRC Press, 2004. – 292 p.
3. Dresselhouse M. S. Carbon nanotubes. Synthesis, structure, properties and applications / M. S. Dresselhouse, M. G. Dresselhouse – New York: Springer, 2000. – 451 p.
4. Стовпченко А. П. Исследование влияния углеродных наночастиц на структуру и упрочнение алюминиевых композитов / Стовпченко А. П., Демченко Е. И. // Всеукр. конф. Молод. вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» СММТ-2008, 12—14 листопада, Україна, Київ, 2008 р. – С. 171.
5. George R. Strengthening in carbon nanotube / aluminium (CNT/Al) composites / George R., K.T. Kashyap, R. Rahul [et. all.] // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 53. – P. 1159–1163.
6. Jiang J. Fabrication and wear behavior of CNT/Al composites / Jiang J., Wang H., Xu J. // Trans. Nonferrous. Met. Soc. China. 2007. – Vol. 17. – P. 113–116.

7. Kuzumaki T. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composites / Kuzumaki T., Miyza W., Ichinose H., Ito K. // Mater Res. 1998. – Vol. 13. – P. 2445–2449.

УДК 669.295

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ
ГИДРИРОВАННОГО ТИТАНА**

И. О. Быков, А. В. Овчинников

Запорожский национальный технический университет

На сегодняшний день изделия, полученные методом порошковой металлургии, нашли применение во многих областях промышленности. Наибольший интерес представляет применение этих изделий в авиастроении. На ОАО «Мотор Сич» применяется более 50 наименований изделий из титановых сплавов, получаемых методом порошковой металлургии. В качестве основы для этих деталей используется титановый порошок ПТ5-1, который дополнительно легируют алюминием и молибденом (сплав 2М2А). Изделия из сплава 2М2А применяются в различных условиях эксплуатации при нормальных и повышенных температурах. При этом легирование, в большинстве случаев, применяют для повышения прочностных свойств. Наиболее технологичным и экономически целесообразным для изделий, получаемых методом порошковой металлургии, является применение порошков гидрида титана. Данный материал имеет ряд существенных преимуществ над обычными титановыми порошками. В то же время для обеспечения заданного уровня механических свойств необходимо легирование, что усложняет технологию получения сплавов методом порошковой металлургии и, как следствие, повышает их стоимость.

Для снижения содержания дорогостоящих легирующих элементов возможно применение элементов внедрения, в частности кислорода. Повысить концентрацию кислорода в спеченных титановых сплавах путем легирования кислородсодержащими лигатурами достаточно сложно. Поэтому заданная концентрация кислорода должна быть в гидрированном титане, а это возможно при условии, что используемый для его получения титан губчатый содержит необходимую концентрацию кислорода. На КП «ЗТМК» разработана технология, позволяющая получать гидрированный титан с заданным содержанием кислорода. В основе этой технологии лежит производство титана губчатого с заданным содержанием кислорода. Для обеспечения высокого уровня механических свойств изделий, полученных на основе гидрированного титана, необходима оптимизация режимов спекания.

В настоящей работе ставилась цель получения титановых сплавов на основе легированного кислородом гидрированного титана с уровнем механических свойств, соответствующим свойствам серийного титанового сплава 2М2А. Для достижения цели проводили исследования влияния режимов вакуумного спекания на структуру и свойства сплавов. В качестве характеристики спеченных сплавов. Анализ результатов механических