



Научная статья

УДК 539.3:544.723.54:54.057

Создание алюмоматричного композита с улучшенными механическими свойствами за счёт направленного регулирования химического состава поверхности армирующей дисперсной фазы

Н. Ф. Морозов, Е. Г. Земцова, В. К. Кудымов, П. Е. Морозов,
Б. Н. Семенов[✉], Д. В. Юрчук, В. М. Смирнов

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб, д. 7–9

Морозов Никита Фёдорович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теории упругости, n.morozov@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3890-522X>, AuthorID: 786020

Земцова Елена Георгиевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела, ezimtsova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2603-2812>, AuthorID: 131003

Кудымов Владимир Константинович, инженер-исследователь кафедры химии твердого тела, v.k.kudymov@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-4044-6990>

Морозов Павел Евгеньевич, кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры химии твердого тела, comitcont@yandex.ru <https://orcid.org/0009-0000-3526-3810>, AuthorID: 167465

Семенов Борис Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теории упругости, b.semenov@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8870-6520>, AuthorID: 137378

Юрчук Денис Владимирович, инженер-исследователь кафедры химии твердого тела, 667-766-d@mail.ru, AuthorID: 787200

Смирнов Владимир Михайлович, доктор химических наук, профессор кафедры химии твердого тела, vms11@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7358-1884>, AuthorID: 45404

Аннотация. Основными направлениями получения новых металломатричных композитов являются разработка подходов к выбору упрочняющих добавок, выявление взаимосвязей свойств получаемого материала с составом, концентрацией и морфологией вводимых добавок, создание и поиск новых доступных и дешёвых добавок. Авторы предлагают в качестве одного из решений рассматриваемой задачи получать алюмоматричные композиционные материалы на основе структурирования металлической матрицы наноструктурами карбида титана (≤ 5 нм) методом Atomic layer deposition. Важной особенностью получаемого материала является отсутствие явных границ раздела между алюминиевой матрицей и армирующей карбидной фазой, что обеспечивает связывание компонентов в единое целое. Композиты, для упрочнения которых используется армирующая фаза с поверхностными карбидными наноструктурами, помимо повышенного предела прочности демонстрируют более пластичную схему разрушения, характерную для дисперсного упрочнения материалов. Исследованы механические свойства синтезированных предложенным методом металлокомпозитов. Наблюдается более чем двукратное упрочнение и трехкратный рост предела текучести при незначительном сокращении пластической деформации до разрушения.

Ключевые слова: механические свойства, разрушение, пластичность, металломатричные композиты, наноструктуры, карбид титана

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-11-20083).

Для цитирования: Морозов Н. Ф., Земцова Е. Г., Кудымов В. К., Морозов П. Е., Семенов Б. Н., Юрчук Д. В., Смирнов В. М. Создание алюмоматричного композита с улучшенными механическими свойствами за счёт направленного регулирования химического состава поверхности армирующей



дисперсной фазы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 97–108. <https://doi.org/10.18500/1816-9791-2024-24-1-97-108>, EDN: TLUZZI

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Development of aluminum matrix composite with improved mechanical properties by the directional regulation of the chemical composition of the reinforcing dispersed phase surface

N. F. Morozov, E. G. Zemtsova, V. K. Kudymov, P. E. Morozov,
B. N. Semenov[✉], D. V. Yurchuk, V. M. Smirnov

St. Petersburg University, 7–9 Universitetskaya Emb., St. Petersburg 199034, Russia

Nikita F. Morozov, n.morozov@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3890-522X>, AuthorID: 786020

Elena G. Zemtsova, ezimtsova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2603-2812>, AuthorID: 131003

Vladimir K. Kudymov, v.k.kudymov@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-4044-6990>

Pavel E. Morozov, comitcont@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3526-3810>, AuthorID: 167465

Boris N. Semenov, b.semenov@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8870-6520>, AuthorID: 137378

Denis V. Yurchuk, 667-766-d@mail.ru, AuthorID: 787200

Vladimir M. Smirnov, vms11@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7358-1884>, AuthorID: 45404

Abstract. For obtaining new metal matrix composites, one needs to develop approaches to the selection of reinforcing additives, the identification of the relationship of the properties of the resulting material with the composition, concentration and morphology of the additives introduced, the creation and search for new affordable and cheap additives. As one of the solutions to this problem, the authors propose to obtain aluminum matrix composites based on the structuring of an Al matrix with titanium carbide nanostructures (≤ 5 nm) by atomic layer deposition (ALD). The resulting material has an important feature — the absence of obvious interface boundaries between the Al matrix and the reinforcing carbide phase, that ensures the components binding into a single whole. Composites, for the hardening of which a reinforcing phase with surface carbide nanostructures is used, in addition to a higher tensile strength, demonstrate a more plastic fracture pattern characteristic of dispersed hardening of materials. With an increase in the amount of the composite reinforcement from 1 to 5%, embrittlement of the material does not occur, as is observed when carbide particles are introduced into the Al matrix by other methods.

Keywords: mechanical properties, fracture, plasticity, metal matrix composites, nanostructures, titanium carbide

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 20-11-20083).

For citation: Morozov N. F., Zemtsova E. G., Kudymov V. K., Morozov P. E., Semenov B. N., Yurchuk D. V., Smirnov V. M. Development of aluminum matrix composite with improved mechanical properties by the directional regulation of the chemical composition of the reinforcing dispersed phase surface. *Izvestiya of Saratov University. Mathematics. Mechanics. Informatics*, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 97–108 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9791-2024-24-1-97-108>, EDN: TLUZZI

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Задачи современного машиностроения требуют создания новых, более прочных, лёгких и дешёвых материалов. Хорошим примером данному положению может служить возрастающий интерес со стороны машиностроения к производству материалов на основе алюминиевой матрицы с высоким соотношением прочность – удельный вес в свете тенденции на создание



всё более экономичных и эффективных двигателей. Классические объёмные материалы, в отличие от металломатричных композитов (ММК), не могут удовлетворить комплексу предъявляемых к ним требований, таких как высокая прочность, низкий коэффициент термического расширения, устойчивость к абразивному износу, коррозионная стойкость, способность выдерживать длительные циклические нагружения с сохранением жёсткости конструкции и т. п. [1].

Металломатричные композиты по своим механическим свойствам зачастую значительно превосходят чистые металлы и сплавы [2–4], однако их широкое применение сдерживается рядом нерешенных проблем, связанных как с методологией синтеза, так и с отсутствием полноценного описания межфазных процессов в ходе компактирования, особенно состояния пограничного слоя. Для систем металл/керамика малая изученность переходного слоя связана как со скудным набором экспериментальных данных по смачиванию металлами и сплавами керамических материалов, так и со сложностью описания химического состояния элементов в данном слое.

Алюминий и различные стали остаются самыми широко распространёнными матрицами для ММК по целому ряду причин: низкая стоимость при массовости производства, высокая удельная жёсткость, теплопроводность, простота обработки [5, 6]. Основным направлением получения новых ММК является разработка подходов к выбору упрочняющих добавок, выявление взаимосвязей свойств получаемого материала с составом, концентрацией и морфологией вводимых добавок, создание и поиск новых доступных и дешёвых добавок, а также установление алгоритмов для моделирования физико-механических свойств ММК. Одним из способов упрочнения металлической матрицы является её армирование, т. е. введение в матрицу наноструктур, обладающих высокой твёрдостью и прочностью.

В качестве армирующей фазы могут использоваться оксиды металлов, карбиды или нитриды, углеродные нанотрубки. Однако введение дисперсной армирующей фазы в матрицу приводит к охрупчиванию материала, что ведёт к трудностям его обработки [7–9].

Процессы, протекающие при упрочнении материалов, хорошо согласуются с механизмами Холла – Петча, Орована и Нардана – Прево. Известно, что даже при условии равномерного распределения армирующей фазы по объёму охрупчивание материала повышается с ростом объёма армирования. Это связано с недостаточным взаимодействием зёрен матрицы, когда механизмы упрочнения по Оровану перестают работать в связи с недостаточным объёмом материала матрицы для формирования петель. И этот процесс не может быть скомпенсирован процессами, описываемыми законом Холла – Петча, поскольку минимально возможный размер зерна в материале уже достигнут.

Авторы предлагают в качестве одного из решений рассматриваемой задачи получать композиционные алюмоматричные материалы нового поколения на основе структурирования металлической матрицы на наноуровне (≤ 5 нм) методом Atomic layer deposition (ALD), а также равномерного распределения наноструктур карбид титана по объёму матрицы в результате изменения поверхности частиц алюминия. О перспективности применения карбида титана в качестве армирующей фазы в составе алюмоматричных композитов говорят многие исследователи [10, 11].

Важной особенностью получаемого материала является отсутствие явных границ раздела между алюминиевой матрицей и армирующим элементом, что обеспечивает связывание компонентов в единое целое. Это достигается за счёт того, что наноструктуры армирующего элемента карбида титана соединены с алюминиевой матрицей химической связью. Атомы армирующего материала и материала матрицы, связанные друг с другом химически через условную плоскость раздела, принадлежат одновременно двум согласованным структурам, в результате чего образовавшаяся условная граница раздела характеризуется низкой энергией и, следовательно, высокой прочностью.

Такой подход позволяет заметно улучшить трещиностойкость, прочность материала без потери пластичности в широком диапазоне армирования, что положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках и пригодности к обработке.



1. Материалы. Методики синтеза и исследования

1.1. Дисперсная подложка алюминия

Подложкой выступал алюминиевый порошок марки АСП-50. Это сферический порошок (рис. 1), содержащий 99.7% алюминия и не более 0.3% примесей, представляющий собой сыпучее вещество светло-серого цвета с легким металлическим отблеском (ТУ 1791-002-49421776-2014).

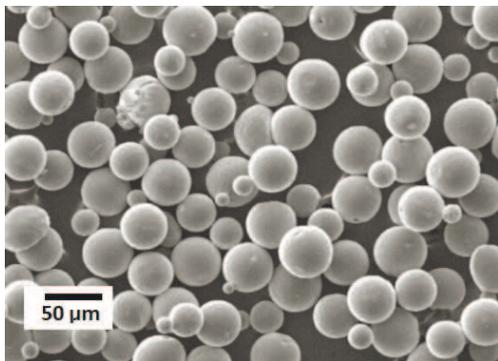


Рис. 1. Микрофотография частиц алюминия АСП-50

Fig. 1. Micrography of aluminum particles ASP-50

С целью стандартизации размера частиц алюминий АСП-50 предварительно просеивали на виборассеивателе ВП-30Т с использованием сит с размером ячейки 50 и 80 мкм. В ходе просева была выбрана фракция с размером частиц от 50 до 80 мкм. Для удаления замасливателя и других загрязнений алюминий промывался изопропиловым спиртом. В колбу на 1 литр помещали 100 г фракции просеянного Al и 500 мл изопропилового спирта, после чего содержимое колбы энергично перемешивали в течение 15 мин. Алюминий отфильтровывали, высушивали под вакуумом при комнатной температуре и аналогичным образом промывали ортоксидолом или толуолом. Очищенный и стандартизированный таким образом дис-

персный алюминий использовали для формования и изготовления образцов, как содержащих армирующие фазы, так и без них. Выбор для работы фракции с размером частиц 50–80 мкм обусловлен особенностями работы установки ALD-синтеза. Более мелкие частицы, использование которых выглядит приоритетнее, не отбиваются сеткой-фильтром в синтетическую камеру и уносятся потоком газа в ловушку, что существенно снижает выход продукта при синтезе — потери для частиц менее 80 мкм могут достигать 90% .

1.2. Синтез наноструктур TiC на частицах алюминия (Al@TiC)

Синтез частиц типа Al@TiC осуществлялся методом ALD, также известным как метод химической сборки, в специально сконструированной установке, работающей по принципу реактора идеального вытеснения. В установке ALD была реализована проточная вакуумная схема.

Метод заключается в последовательном нанесении на подложку монослоёв заданного состава путём химической адсорбции к подложке поочерёдно подаваемых в реактор реагентов. При этом реагенты, применяемые в методе молекулярного наслаивания, должны вступать в химическую реакцию не только с активными группами подложки, но и с химически сорбированными на поверхность подложки продуктами реакции друг друга. Важной особенностью является то, что реагенты не должны взаимодействовать сами с собой и продуктами своей реакции с активными группами подложки. Особенностью технологии ALD, отличающей ее от других тонкопленочных технологий, является то, что два реагирующих друг с другом на подложке прекурсора взаимодействуют только на поверхности подложки.

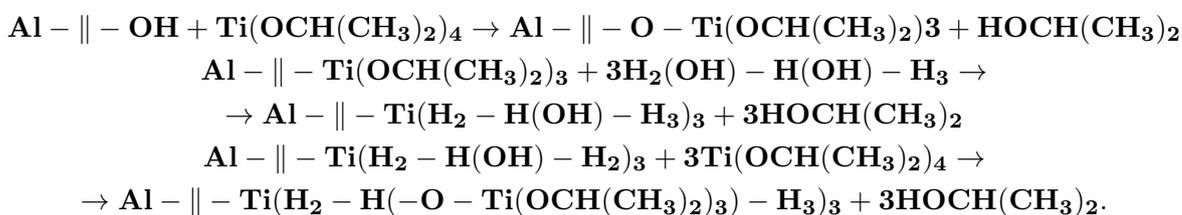
Подложку частиц алюминия помещали в реактор и приступали к химической обработке поверхности монослоями карбида титана в соответствии с принципами ALD. Синтез одного монослоя карбидных структур можно разделить на 4 этапа. Первым этапом является химическая адсорбция первого реагента на подложку. При этом реагенты подаются в большом избытке для достижения сплошности покрытия. Далее происходит продувка системы инертным газом для удаления продуктов реакции и избытка реагента. Третьим этапом является подача второго реагента, после чего также следует продувка системы. Для создания нескольких монослоёв данный цикл повторяют необходимое количество раз. За счёт последовательного



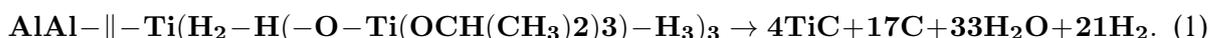
синтеза монослоёв при помощи метода молекулярного наслаивания возможно прецизионное регулирование толщины синтезированной плёнки.

В системе постоянно создавалось разрежение при помощи роторно-пластинчатого насоса, при этом в систему бесперебойно подавался инертный газ-носитель (гелий). Инертный газ необходим для переноса реагентов, удаления продуктов реакции, а также для предотвращения гидролиза, т. е. в установке был реализован принцип «динамического вакуума», используя который, работает большинство установок, применяющих принципы ALD. Важной особенностью установки является возможность работы с дисперсными подложками.

В качестве реагентов, размещённых в специальных резервуарах, использовались изопропоксид титана $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ и пропиленгликоль $\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$. Подача реагентов в систему осуществлялась пошагово при помощи системы клапанов. Сначала в систему подавался изопропоксид титана, затем следовала продувка системы для удаления продуктов реакции. Далее в систему подавался пропиленгликоль, затем осуществлялась продувка системы. Были синтезированы частицы с разным количеством циклов химической обработки поверхности алюминия: с одним, двумя и тремя. Следующим этапом синтеза частиц армирующей фазы является карбонизация в инертной атмосфере гелия при 600°C в течение 1 ч. Данный процесс можно описать с помощью следующих реакций:



Схематично их можно представить следующим образом:



В результате нами были получены образцы армирующих фаз, содержащих разное количество титан-углеродного материала. Для простоты идентификации мы говорим об одном, двух или трёх циклах химической сборки, подразумевая увеличение объёма титан-углеродного материала в зависимости от проведённых циклов химической сборки. Синтез армирующих фаз проводился в течение 1 ч при температуре 150°C , прокаливание при температуре 600°C .

1.3. Получение объёмного композиционного материала на основе алюминия с армирующей фазой Al@TiC

Первым этапом получения алюмоматричного материала является введение частиц типа Al@TiC в исходную алюминиевую матрицу в соотношении 1:99, 3:97 и 5:95 вес.%. Смешение двух порошков (алюминия и армирующей фазы Al@TiC) осуществлялось в планетарной шаровой мельнице РМ 100 СМ. Затем полученная смесь подвергалась прессованию. Для этого навеску смеси массой 2.2 г помещали в разборную пресс-форму с размером пуансона 20×20 мм. Прессование осуществлялось при помощи пневмогидравлического пресса Сорокина 7.75.

Прессование проводилось в три этапа. На первом этапе величина нагрузки составляла 15 т, на втором — 35 т, на третьем этапе образец материала нагружался до 50 т. На каждом этапе прессования образец выдерживали под нагрузкой в течение 10 мин. Температура прессования комнатная. После каждого этапа прессования происходило спекание материала в защитной атмосфере при температуре 600°C [12].

Полученные таким образом образцы композиционного металломатричного материала представляли собой металлические пластины серого цвета, обладающие металлическим блеском. Размер пластин $20 \times 20 \times 2$ мм. Перед проведением механических испытаний была проведена дополнительная подготовка образцов. Для этого полученные ранее заготовки



подвергались дополнительному прессованию кручением под высоким давлением. Прессование происходило при комнатной температуре на прессе Walter Klement GmbH НРТ-07 следующим образом: были установлены бойки с глубиной выборки 0.6 мм и диаметром 20 мм, заготовка укладывалась в выборку нижнего бойка, затем бойки были сведены. Компактирование было осуществлено под давлением 1.5 ГПа при скорости вращения бойка 10 об/мин. Время обработки — 15 мин.

1.4. Исследование состава и структуры

Морфология и элементный анализ композитного материала и частиц Al@TiC был выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin с дополнительными приставками для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act и системой регистрации дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) Oxford Instruments CHANNEL5. Элементный анализ дисперсных образцов проводили для сухих частиц. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Merlin с диапазоном токов пучка 10–300 нА при ускоряющем напряжении 15 кВ. Для подтверждения наличия в исследуемых образцах карбида титана была проведена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия образца композиционного материала. Для регистрации рентгеновских фотоэлектронных спектров используются сверхвысоковакуумные камеры и излучение с энергией 1486.6 эВ (AlK α) или 1253.6 эВ (MgK α). Измерения проводились с применением спектрометра ESCALAB 250 Xi в соответствии со стандартами базы данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии NIST¹.

1.5. Механические испытания

Методом одноосного растяжения были определены предел прочности, относительное удлинение и предел текучести. Одноосное растяжение проводилось на испытательной машине Shimadzu AG-50kNX при комнатной температуре, скорость деформации составляла $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Деформация образцов контролировалась видеоэкстензометром TRViewX 55S. Из пластин-заготовок композиционного материала размером $20 \times 20 \times 2$ мм на электроэрозионном станке АРТА 123 ПРО ООО «НПК «Дельта-Тест»» изготавливали двусторонние лопатки с размером рабочей части 6×2 мм. Всего было исследовано три серии образцов: с одним, двумя и тремя циклами ALD-обработки. В каждой серии были сделаны образцы с содержанием 1, 3, 5% дисперсной армирующей фазы Al@TiC. В качестве образца сравнения был использован чистый алюминий.

2. Результаты исследования и обсуждение

2.1. Исследование композита на основе матрицы алюминия и армирующей фазой Al@TiC

В ходе данной работы были синтезированы карбидные наноструктуры на поверхности дисперсных частиц алюминия со структурой Al@TiC с разным количеством циклов ALD-наслаивания на поверхности армирующей фазы. Перечень синтезированных образцов представлен в табл. 1. Размеры композиционных образцов составляли $20 \times 20 \times 2$ мм. При плотности алюминия 2.7 г/см^3 средняя масса образца составляла 2.16 г.

Были получены микрофотографии скомпактированного образца на основе матрицы алюминия и дисперсной армирующей фазы Al@TiC. Для подтверждения наличия титана и углерода на поверхности частиц алюминия в синтезированных образцах при помощи EDS-приставки был проведён элементный анализ (рис. 2).

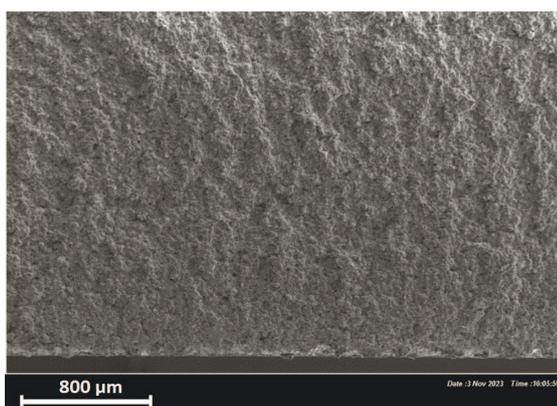
¹NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST. Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2000, 20899.



Таблица 1 / Table 1

Образцы композиционного материала на основе матрицы алюминия, армированной частицами Al@TiC
 Samples of composite material based on an aluminum matrix reinforced with Al@TiC particles

№ образца	Армирующая фаза Al@TiC, циклы ALD-наслаивания	Содержание армирующей фазы, мас.%	Содержание TiC, масс.%
1	1	1	0.0004
2	1	3	0.0012
3	1	5	0.002
4	2	1	0.0008
5	2	3	0.0024
6	2	5	0.004
7	3	1	0.0012
8	3	3	0.0036
9	3	5	0.006



Element	Weight %	Atomic %
O K	3.30	5.50
AL K	95.02	93.76
Ti K	1.68	0.76
Total	100	

Рис. 2. Микрофотография и элементный анализ скола скомпактированного образца на основе матрицы алюминия и армирующей фазы из частиц Al@TiC

Fig. 2. Micrography and elemental analysis of the chip of a compacted sample based on an aluminum matrix and a reinforcing phase of Al@TiC particles

Исходя из результатов, можно сделать вывод о наличии в синтезированных образцах алюминия, титана, углерода и кислорода. Алюминий соответствует материалу дисперсной подложки — алюминию марки АСП-50. Повышенное содержание углерода может быть объяснено тем, что в качестве подложки для образцов использовался углеродный скотч. Наличие большого количества кислорода может говорить об оксидной плёнке, которая присутствует на поверхности алюминия. Однако совместно присутствие углерода и титана в образце не позволяет сделать однозначный вывод о наличии карбида титана в образце. Для подтверждения наличия в образцах карбида титана был зарегистрирован рентгеновский фотоэлектронный спектр. Для однозначного установления присутствия связи Ti-C были проанализированы результаты исследований, а именно проведена расшифровка данных с C1s и Ti2p подуровней. Полученные спектры были зарегистрированы для скомпактированного образца. Калибровка энергий проводилась по пику основного уровня Au 4f_{7/2}. Пики при энергиях 455 эВ (Ti2p) и 282 эВ (C1s) соответствуют связи C-Ti², что позволяет сделать вывод о наличии TiC в синтезированных образцах.

²NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2000, 20899.

2.2. Результаты механических испытаний композитов на основе матрицы алюминия и армирующей фазы Al@TiC

Механические испытания проводились при комнатной температуре, скорость деформации составляла $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Всего было исследовано три серии образцов: с одним (рис. 3, а), двумя (рис. 3, б) и тремя (рис. 3, в) циклами Atomic layer deposition. В каждой серии были сделаны образцы с содержанием 1, 3, 5% дисперсной армирующей фазы. В качестве образца сравнения был использован чистый алюминий. На рис. 3 приведены кривые деформирования исследованных образцов.

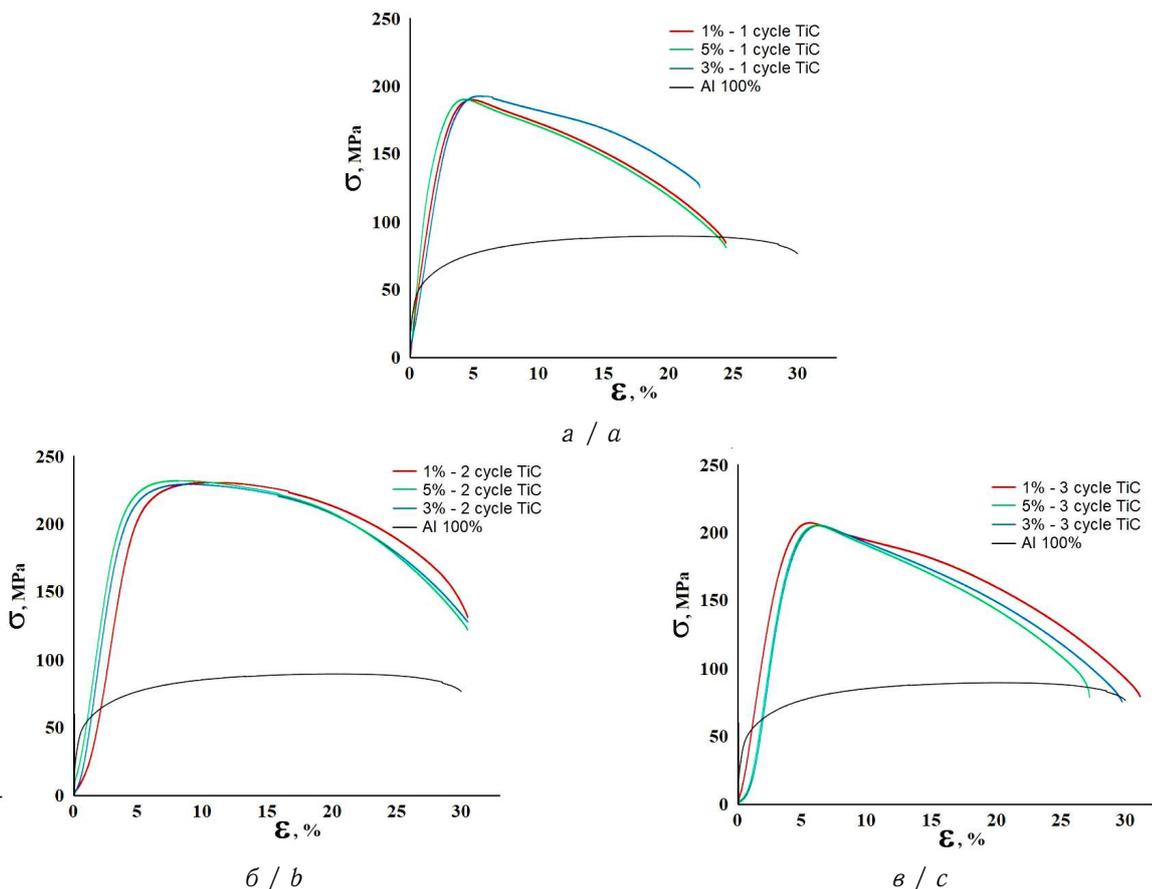


Рис. 3. Кривые деформирования композита, содержащего армирующую фазу Al@TiC: а — TiC 1 цикл ALD наслаивания; б — 2 цикла ALD наслаивания; в — 3 цикла ALD наслаивания

Fig. 3. The deformation curves of a composite containing the reinforcing phase Al@TiC: a is TiC 1 cycle of ALD layering; b is 2 cycles of ALD layering; c is 3 cycles of ALD layering

Таблица 2 / Table 2

Предел прочности исследуемых композитов
The ultimate strength of the studied composites

Содержание Al,%	1	3	5	100
Чистый Al	–	–	–	90
TiC (1 цикл)	191	193	190	–
TiC (2 цикла)	230	229	232	–
TiC (3 цикла)	205	207	205	–

Самые высокие прочностные свойства демонстрирует композиционный материал, в котором дисперсной армирующей фазой являются наночастицы TiC, полученные в ходе двух циклов ALD-наслаивания.

Из полученных кривых деформирования можно определить ряд важных характеристик для материала: предел прочности (табл. 2), относительное удлинение (табл. 3) и условный предел текучести (табл. 4).

При анализе данных, сведенных в табл. 2, видно, что полученные материалы демонстрируют повышенные прочностные свойства относительно образца чистого алюминия.



Относительное удлинение в табл. 3 определено как соответствующее значение при разрушении материала. Данные в табл. 3 показывают, что образцы материалов демонстрируют высокую пластичность, сравнимую с чистым алюминием. Это свойство важно для ряда методов механической обработки материала — прокат, ковка, штамповка и другие, которые являются ключевыми в современной промышленности. Как видно из приведенных в табл. 3 данных, пластичность не зависит от доли армирования и существенно не снижается на фоне чистого алюминия, что позволяет применять к полученным алюмоматричным композитам те же методы механической обработки, что и для чистого алюминия.

Таблица 3 / Table 3

Относительное удлинение исследуемых композитов

Relative elongation of the studied composites

Содержание Al, %	1	3	5	100
Чистый Al	–	–	–	30.5
TiC (1 цикл)	28.0	22.3	24.3	–
TiC (2 цикла)	30.4	31.0	30.4	–
TiC (3 цикла)	30.3	30.0	27	–

Условный предел текучести определялся как значение напряжения, при котором значение остаточной деформации составляло 0.2% (см. табл. 4). Как видно из приведённых данных, условный предел текучести для образцов, армированных наноструктурами карбида титана, превышает соответствующий показатель для чистого алюминия от трёх раз (для образца, армированного 1% TiC (1 цикл)) до 4.3 раз (для образца, армированного 1% TiC (2 цикла)).

Таблица 4 / Table 4

Условный предел текучести композитов

Conditional yield strength of composites

Содержание Al, %	1	3	5	100
Чистый Al	–	–	–	50
TiC (1 цикл)	157	159	136	–
TiC (2 цикла)	215	190	196	–
TiC (3 цикла)	168	182	182	–

В среднем для всех серий образцов условный предел текучести достигает 80–90% от предела прочности испытанных композитов. Такие значения предела условной текучести на фоне наблюдаемой пластичности позволяют применять исследованные материалы в высоконагруженных узлах из алюминия, гарантируя высокую усталостную прочность изделий. Результаты механических испытаний композитов на основе матрицы алюминия и армирующей фазы Al@TiC показали, что образцы, полученные с 5% армирования Al@TiC и после двух циклов ALD наслаивания TiC на частицах алюминия в армирующей фазе, обладают механическими свойствами, превышающими свойства чистого алюминия в два раза. С ростом объёма армирования композита от 1 до 5% не происходит охрупчивание материала, как это наблюдается при введении карбидных частиц в алюминиевую матрицу другими способами. Это связано с равномерным распределением карбидных наноструктур армирующей фазы в объёме матрицы в результате химического связывания карбидных наноструктур с частицами алюминия, а также высокой смачиваемости наноструктур армирующей фазы материалом матрицы. Также необходимо учитывать, что в процессе получения композитов применялось прессование кручением под высоким давлением. В результате такого подхода к получению объёмных образцов с наноразмерной фракцией (до 5 нм) была решена проблема агрегации дисперсной карбидной фазы в объёме композита. Такой подход в прессовании образцов внёс свой вклад и в упрочнение композита за счёт измельчения зёрен самой матрицы.

Для проведения сравнительных исследований влияния микронной и нанометровой армирующей фазы на механические свойства алюмоматричного композита были получены образцы алюмоматричного композита с содержанием армирующей фазой 5 масс.%, состоящей из микронных частиц карбида титана (50 мкм) и карбидных наноструктур после двух циклов ALD-наслаивания. Образец с микронной армирующей фазой был получен по методике синтеза, описанной в статье [1].

Для проведения сравнительных исследований влияния микронной и нанометровой армирующей фазы на механические свойства алюмоматричного композита были получены образцы алюмоматричного композита с содержанием армирующей фазой 5 масс.%, состоящей из микронных частиц карбида титана (50 мкм) и карбидных наноструктур после двух циклов ALD-наслаивания. Образец с микронной армирующей фазой был получен по методике синтеза, описанной в статье [1].

Сравнение механических свойств алюмоматричных композитов с карбидной армирующей фазой представлено на рис. 4 и в табл. 5.

Как видно из данных рис. 4 и приведённых в табл. 4 для образца № 2, содержащего 5% микронных частиц карбида титана, наблюдается увеличение предела прочности, однако это

увеличение незначительно относительно чистого алюминия, а также снижается пластичность. Увеличение предела прочности объясняется влиянием дисперсной армирующей фазы на границу зёрен матрицы алюминия. Частицы карбида титана препятствуют рекристаллизации матрицы и способствуют уменьшению размера зерна.

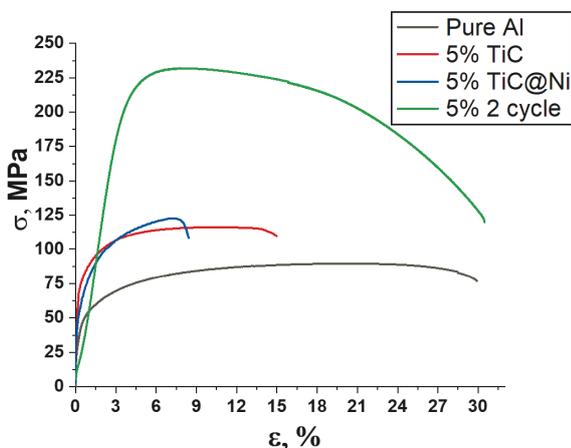


Рис. 4. Кривые деформирования образцов Al, 5% TiC, 5% TiC@Ni и 5% ALD (2 цикла) (цвет онлайн)

Fig. 4. Deformation curves of samples Al, 5% TiC, 5% TiC@Ni and 5% ALD (2 cycles) (color online)

Кроме того, частицы, взаимодействуя с границами зёрен матрицы, препятствуют перемещению этих границ и скольжению дислокаций [13]. Однако у данной армирующей фазы есть существенный минус. При концентрациях микронных армирующих частиц более 1 об.% существует проблема равномерного их распределения в объёме матрицы, а также проблема низкой смачиваемости частиц армирующей фазы материалом матрицы. Это ведёт к существенной агрегации дисперсной карбидной фазы в объёме композита. Данные агрегаты провоцируют появление в матрице металла дефектов и пор, что существенно снижает пластичность таких композиционных материалов и не даёт существенного прироста прочностных характеристик.

Таблица 5 / Table 5

Сравнение механических свойств Al, 5% TiC и 5% ALD (2 цикла)
Comparison of mechanical properties of Al, 5% TiC and 5% ALD (2 cycles)

№ образца	Материал	σ_b , МПа	S, %	$\sigma_{0.2}$, МПа
1	Чистый Al	90	30.5	55
2	5% TiC	106	14.0	45
3	5% Al@TiC (2 цикла)	232	30.4	196

Изготовленный нами образец № 3 с армирующей фазой карбида титана на поверхности алюминия, полученной методом ALD, показал прочностные характеристики, значительно превосходящие образцы с микронными армирующими фазами. Как видно из представленных данных, предел прочности для данного образца составил 232 МПа, при этом пластичность сохранилась на уровне чистого алюминия. Это связано с равномерным распределением карбидных наноструктур армирующей фазы в объёме матрицы в результате химического связывания карбидных наноструктур с частицами алюминия, а также высокой смачиваемостью наноструктур армирующей фазы материалом матрицы. Применение при прессовании кручения при высоком давлении не только решает проблему агрегации дисперсной карбидной фазы с наноразмерной фракцией (до 5 нм) в объёме композита, но и вносит вклад в упрочнение композита за счёт измельчения зёрен самой матрицы.

Наблюдаемый эффект увеличения механических свойств идёт согласно механизму Холла – Петча, который заключается в увеличении предела текучести и прочностных свойств с уменьшением размера зерна матрицы, размера дефектов (микропор, выделений вторичных фаз по границам зёрен). Также наноразмерная армирующая фаза вызывает затруднение движения дислокаций на границах зёрен и вносит вклад в упрочнение композита. Наличие твёрдых неперерезаемых частиц позволяет реализовать механизм Орована, который заключается во взаимодействии частиц с дислокациями. При огибании вокруг частицы дислокации искривляются и образуют дислокационные кольца (петли Орована), упрочняющие плоскость скольжения. Упрочнение по Оровану происходит за счёт внедрения наночастиц в матрицу (наличие химической связи между матрицей и карбидными наноструктурами). Дополнительно материал упрочняется при переносе нагрузки от мягкой матрицы к твёрдым и жёстким части-



цам карбида под воздействием внешней нагрузки. Как показывают исследования в области композиционных металломатричных материалов, армированных дисперсными армирующими фазами, все эти процессы протекают в армированных наноразмерными фазами композиционных материалах одновременно. И только их совместное влияние объясняет рост механических свойств при сохранении пластичности композита. Таким образом, подтверждается теория, что введение в композиционные материалы керамических наночастиц является одним из перспективных методов дисперсного упрочнения материала.

Заключение

В ходе выполнения исследования были разработаны метод синтеза армирующей фазы на основе наноразмерного карбида титана и метод введения наноразмерной армирующей фазы в алюминиевую матрицу. Исследования механической прочности композитов показали рост предела прочности полученных композитов в два раза по сравнению с чистым алюминием и сохранением пластичности для всех полученных образцов композиционных материалов, в которых дисперсной армирующей фазой являются наночастицы TiC (менее 5 нм), полученные в ходе химической сборки на поверхности частиц алюминия. Была показана взаимосвязь между размером армирующей фазы и механическими свойствами композита на основе алюминия. Композиты, для упрочнения которых используется армирующая фаза с поверхностными карбидными наноструктурами, помимо более высокого предела прочности демонстрируют более пластичную схему разрушения, характерную для дисперсного упрочнения материалов. С ростом объёма армирования композита от 1 до 5% не происходит охрупчивания материала, как это наблюдается при введении карбидных частиц в алюминиевую матрицу другими способами. Полученные композиты с наноразмерной армирующей фазой карбида титана (Al@TiC) от 1 до 5% по массе в образце являются перспективными материалами для использования в машиностроении.

Список литературы

1. *Rino J. J., Chandramohan D., Sucitharan K. S., Jebin V. D.* An overview on development of aluminium metal matrix composites with hybrid reinforcement // *International Journal of Science and Research*. 2012. Vol. 1, iss. 3. P. 196–203.
2. *Tjong S. C.* Novel nanoparticle reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties // *Advanced Engineering Materials*. 2007. Vol. 9, iss. 8. P. 639–652. <https://doi.org/10.1002/adem.200700106>
3. *Wang J., Li Z., Fan G., Pan H., Chen Z., Zhang D.* Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites // *Scripta Materialia*. 2012. Vol. 66, iss. 8. P. 594–597. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.012>
4. *Saravanan C., Subramanian K., Ananda Krishnan V., Narayanan R. S.* Effect of particulate reinforced aluminium metal matrix composite — A review // *Mechanics and Mechanical Engineering*. 2015. Vol. 19, iss. 1. P. 23–30.
5. *Das D. K., Mishra P. C., Singh S., Pattanaik S.* Fabrication and heat treatment of ceramic-reinforced aluminium matrix composites — A review // *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*. 2014. Vol. 9, iss. 1. P. 1–15. <https://doi.org/10.1186/s40712-014-0006-7>
6. *Alaneme K. K., Aluko A. O.* Fracture toughness (K_{1C}) and tensile properties of as-cast and age-hardened aluminium (6063)-silicon carbide particulate composites // *Scientia Iranica*. 2012. Vol. 19, iss. 4. P. 992–996. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.06.001>
7. *Tjong Sie-Chin.* 8 — Processing and deformation characteristics of metals reinforced with ceramic nanoparticles // *Nanocrystalline Materials* / ed. by Sie-Chin Tjong. 2nd ed. Oxford : Elsevier, 2014. P. 269–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407796-6.00008-7>
8. *Casati R., Vedani M.* Metal matrix composites reinforced by nano-particles — A review // *Metals*. 2014. Vol. 4, iss. 1. P. 65–83. <https://doi.org/10.3390/met4010065>
9. *Mobasherpour I., Tofigh A. A., Ebrahimi M.* Effect of nano-size Al₂O₃ reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 138, iss. 2–3. P. 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.015>



10. Rana R. S., Purohit R., Das S. Review of recent studies in Al matrix composites // *International Journal of Scientific and Engineering Research*. 2012. Vol. 3, iss. 6. P. 1–16.
11. Pramod S. L. Aluminum – based cast in-situ composites: A review // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2015. Vol. 24, iss. 6. P. 2185–2207. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1424-2>
12. Zemtsova E. G., Yurchuk D. V., Morozov P. E., Kudymov V. K., Smirnov V. M. Features of the synthesis of the dispersed tic phase with nickel nanostructures on the surface to create an aluminum-based metal composite // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, iss. 10. Art. 2499. <https://doi.org/10.3390/nano11102499>
13. Bauri R., Yadav D., Suhas G. Effect of friction stir processing (FSP) on microstructure and properties of Al-TiC in situ composite // *Materials Science and Engineering A*. 2011. Vol. 528, iss. 13. P. 4732–4739. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.085>

References

1. Rino J. J., Chandramohan D., Sucitharan K. S., Jebin V. D. An overview on development of aluminium metal matrix composites with hybrid reinforcement. *International Journal of Science and Research*, 2012, vol. 1, iss. 3, pp. 196–203.
2. Tjong S. C. Novel nanoparticle reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties. *Advanced Engineering Materials*, 2007, vol. 9, iss. 8, pp. 639–652. <https://doi.org/10.1002/adem.200700106>
3. Wang J., Li Z., Fan G., Pan H., Chen Z., Zhang D. Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites. *Scripta Materialia*, 2012, vol. 66, iss. 8, pp. 594–597. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.012>
4. Saravanan C., Subramanian K., Krishnan V. A., Narayanan R. S. Effect of particulate reinforced aluminium metal matrix composite – A review. *Mechanics and Mechanical Engineering*, 2015, vol. 19, iss. 1, pp. 23–30.
5. Das D. K., Mishra P. C., Singh S., Pattanaik S. Fabrication and heat treatment of ceramic-reinforced aluminium matrix composites – A review. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 2014, vol. 9, iss. 1, pp. 1–15. <https://doi.org/10.1186/s40712-014-0006-7>
6. Alaneme K. K., Aluko A. O. Fracture toughness (K_{1C}) and tensile properties of as-cast and age-hardened aluminium (6063)-silicon carbide particulate composites. *Scientia Iranica*, 2012, vol. 19, iss. 4, pp. 992–996. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.06.001>
7. Tjong Sie-Chin. 8 – Processing and deformation characteristics of metals reinforced with ceramic nanoparticles. In: Sie-Chin Tjong (ed.) *Nanocrystalline Materials*. 2nd ed. Oxford, Elsevier, 2014, pp. 269–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407796-6.00008-7>
8. Casati R., Vedani M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles – A review. *Metals*, 2014, vol. 4, iss. 1, pp. 65–83. <https://doi.org/10.3390/met4010065>
9. Mobasherpour I., Tofigh A. A., Ebrahimi M. Effect of nano-size Al₂O₃ reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, vol. 138, iss. 2–3, pp. 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.015>
10. Rana R. S., Purohit R., Das S. Review of recent studies in Al matrix composites. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 2012, vol. 3, iss. 6, pp. 1–16.
11. Pramod S. L. Aluminum – based cast in-situ composites: A review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, vol. 24, iss. 6. P. 2185–2207. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1424-2>
12. Zemtsova E. G., Yurchuk D. V., Morozov P. E., Kudymov V. K., Smirnov V. M. Features of the synthesis of the dispersed tic phase with nickel nanostructures on the surface to create an aluminum-based metal composite. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, iss. 10, art. 2499. <https://doi.org/10.3390/nano11102499>
13. Bauri R., Yadav D., Suhas G. Effect of friction stir processing (FSP) on microstructure and properties of Al-TiC in situ composite. *Materials Science and Engineering A*, 2011, vol. 528, iss. 13, pp. 4732–4739. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.085>

Поступила в редакцию / Received 02.12.2023

Принята к публикации / Accepted 28.12.2023

Опубликована / Published 01.03.2024