

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт *физики высоких технологий*

Направление подготовки *Материаловедение и технологии материалов*

Кафедра *Материаловедение в машиностроении*

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы	
Исследование влияния режимов СПС на прочностные характеристики высоконаполненных алюмоматричных композиционных материалов	

УДК 669.275:669.715:669.781:621.762.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4Б22	Ремизов Игорь Игоревич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Петюкевич М.С.			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Грахова Е.А.			

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. БЖД	Назаренко О.Б.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Материаловедение в машиностроении	Панин В.Е.	Д. ф.-м.н., акад. РАН		

Томск – 2016 г.

Введение	
1. Литературный обзор	
1.1. Композиционный материал	
1.2. Классификация композиционных материалов	
1.2.1. Классификация КМ по геометрии компонентов	
1.2.2. Классификация КМ по расположению компонентов	
1.2.3. Классификация КМ по природе компонентов	
1.2.4. Классификация КМ по материалу матрицы	
1.2.5. Классификация КМ по геометрии армирующих элементов	
1.2.6. Классификация КМ по структуре и расположению компонентов	
1.2.7. Классификация матричных КМ по схеме армирования	
1.2.8. Классификация КМ по методам получения	
1.2.9. Классификация КМ по назначению	
1.3. Применение композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы	
1.4. Наполнители для композиционных материалов	
1.4.1. Дисперсные наполнители	
1.4.2. Наноразмерные наполнители	
1.4.3. Непрерывные волокна и ткани	
1.5. Методы изготовления металломатричных композиционных материалов	
2. Материалы, оборудование и методики эксперимента	
2.1. Оборудование, использованное в работе	
2.2. Материалы исследования	
2.3. Обоснование режимов спекания	

Введение

Создание новой современной техники и совершенствование предыдущих технологических разработок вызывает необходимость поиска и создания новых материалов, имеющих конструкционное и функциональное назначение. Новым видом таких материалов, обладающих широким набором эксплуатационных свойств, которые не могут быть достигнуты при использовании традиционных материалов, являются композиционные материалы.

Композиционные материалы (КМ) – многосоставные материалы, обычно состоящие из пластичной матричной основы, с распределенными в ней армирующими волокнами или дисперсными частицами; при этом выгодно используют индивидуальные свойства компонентов состава. Сочетание разнообразных веществ приводит к созданию нового материала, чьи свойства заметно отличаются от свойств каждого из его компонентов. Широкий спектр материалов с требуемым набором свойств получают, варьируя состав, количественный состав наполнителей и матрицы, ориентацию наполнителя. [1]

Изменяя количественное содержание компонентов, возможно, исходя из требований, получать композиты с требуемыми значениями прочности, модуля упругости, микротвердости и трещиностойкости, жаропрочности, а также создавать составы с требуемыми диэлектрическими, магнитными, радиопоглощающими и другими специальными характеристиками. Многие композитные материалы имея меньший вес превосходят обычные сплавы и материалы по своим механическим свойствам. Использование КМ обычно позволяет сохранить или улучшить механические характеристики конструкции при значительном уменьшении ее массы. Влияние малых добавок волокон на значительный прирост прочности и вязкости хрупких материалов, известно с древнейших времен. Два или более неоднородных материала использовали вместе, чтобы создать новый уникальный материал или же улучшить характеристики одного из них. [2]

Первое использование этого метода относится к 1500 году до нашей эры, когда в Египте и Месопотамии начали использовать глину и солому для производства кирпичей. Это добавляло им прочности и предупреждало их растрескивание при сушке. Также солому вносили в состав для укрепления керамических изделий и лодок. Кирпичи, в которых использовалась солома, называют «саман».

Технологии подобного рода имелись у народов всего мира. Растительные волокна использовались инками при изготовлении керамики, а строители Англии только недавно перестали добавлять в штукатурку волосы. В Вавилоне для усиления глины при постройке жилищ использовали тростник, а в Древней Греции при строительстве храмов и дворцов мраморные колонны укреплялись прутами из железа.

Композитные материалы, в настоящее время, представляют большой интерес. Интерес этот вызван, прежде всего, актуальностью разнообразных практических применений и уникальным сочетанием ряда механических и эксплуатационных свойств.

Составными веществами композитов могут быть самые разные материалы – керамика, стекла, металлы, углерод, пластмассы и т.п. Существуют многосоставные полиматричные композиционные материалы, в которых в одном материале сочетают несколько матриц. Кроме того, существуют гибридные КМ - включающие в себя разные наполнители. Наполнителем определяется жесткость, прочность, и деформируемость материала, а матрицей обеспечивается монолитность материала, передача напряжений в наполнителе и устойчивость к различным вариантам внешнего воздействия. [3]

В рамках научной работы используется комплексный подход для анализа и получения металломатричных композитов на основе АМг6-В₄С-W, а так же для оценки вклада, в формирование структуры синтезированных материалов, различных параметров режима синтеза, таких как время, температура и скорость спекания, значение приложенного давления. Для

создания оптимальных структуры и свойств, а так же получение сто процентной плотности нашей заготовки, необходим поиск индивидуального сочетания вышеописанных режимов синтеза для каждого состава материалов. Это является предметом для пристального изучения.

Целью данной работы являлась модельная и экспериментальная оптимизация процесса консолидации алюминий-матричного радиационно-защитного композита, содержащего порошки B_4C и W с известным гранулометрическим составом, по критерию достижения максимальной плотности.

1. Литературный обзор

1.1. Композиционный материал

Композиционные материалы состоят из двух и более компонентов, объединенных различными способами в монолит при сохранении их индивидуальных особенностей.

Признаки материала:

- создан человеком и не встречается в природе;
- неоднороден в микромасштабе и однороден в макромасштабе;
- форма, распределение компонентов и состав определены заранее;
- имеет свойства отличимые от свойств компонентов, рассматриваемых в отдельности;
- состоят из двух компонентов, разделенных границей, с различным химическим составом.

Компонент, имеющий непрерывность по всему объему называют матрицей. Наполнитель – армирующий, прерывный компонент.

В качестве матриц для композиционных материалов используют алюминиевые, керамические материалы, полимеры органические и неорганические,

В композиционных материалах в качестве матриц используются керамические материалы, металлы и их сплавы, органические и неорганические полимеры. От прочности связи и физико-химических свойств компонентов зависят свойства композиционного материала. Для композиционного материала выбирают компоненты с отличающимися свойствами друг от друга. Такие материалы – удельной прочности и высокой удельной жесткости. [4]

1.2. Классификация композиционных материалов [5]

В настоящее время отрасли науки и производства, связанные с разработкой новых композиционных материалов, развиваются наиболее динамично. Специалистами разработано и исследовано огромное количество композиционных материалов. Анализ перспектив развития производства композитов показывает, что в ближайшее время номенклатура этих материалов будет стремительно расширяться. Для того чтобы систематизировать КМ по различным признакам, грамотно реализовать процедуру выбора КМ для изготовления различных деталей, упорядочить терминологию в области материаловедения композитов, необходима обоснованная классификация этих материалов.

Единой общепринятой классификации композиционных материалов нет. Это объясняется рядом причин. Одна из них заключается в том, что КМ представляют самый широкий класс материалов, объединяющий металлы, полимеры и керамики. Современные технологии позволяют реализовать различные, считавшиеся ранее экзотическими, сочетания исходных материалов. Разнообразие исходных материалов, сложность реальных структур в ряде случаев затрудняют классификацию получаемых композиционных материалов.

В настоящее время разработано несколько подходов к классификации композиционных материалов. Деление композитов может осуществляться по ряду признаков. Определенное влияние на классификацию материалов, естественно, оказывает и субъективный фактор.

Наиболее часто используется классификация композиционных материалов, в основу которой положено их деление по материаловедческому признаку. На рисунке 1.1 приведен один из наиболее простых вариантов разделения композитов по типу матричного материала. В соответствии с этой классификацией композиционные материалы делятся на полимерные (ПКМ), металлические (МКМ), керамические (ККМ), углерод-углеродные (УУКМ) и гибридные (ГКМ). Гибридные композиты представляют собой материалы с матрицей смешанного типа.

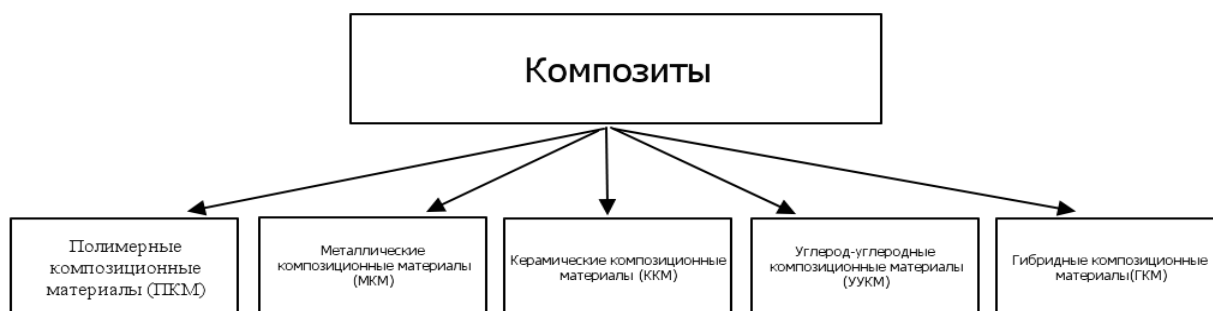


Рисунок 1.1. Классификация композиционных материалов по типу матрицы.

В основу классификации КМ, предложенной К.И. Портным и др.[6] положены три признака:

- 1) геометрия компонентов композиционных материалов;
- 2) пространственное расположение компонентов (схема армирования);
- 3) природа компонентов композиционных материалов.

1.2.1. Классификация КМ по геометрии компонентов

По геометрии компонентов КМ подразделяются на три основные группы (Рисунок 1.2):

- 1) материалы с нульмерными компонентами;
- 2) материалы с одномерными компонентами;
- 3) материалы с двумерными компонентами.

Классификация КМ по данному признаку основана на понятии элементарного образца КМ, т.е. такого минимального объема материала, который характеризуется всем комплексом основных признаков КМ. В самом общем случае элементарный образец КМ должен иметь все три размера, существенно превосходящие минимальный размер компонентов.

В КМ с нульмерными компонентами все три размера компонента являются величинами одного и того же порядка. Нульмерные компоненты не имеют ни одного размера, соизмеримого с характерным размером элементарного образца КМ.

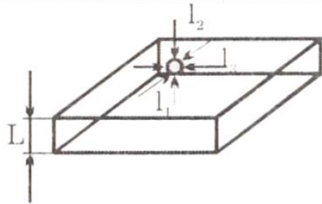
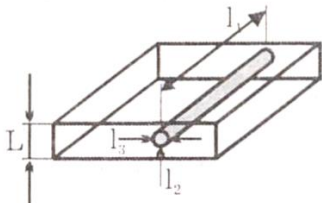
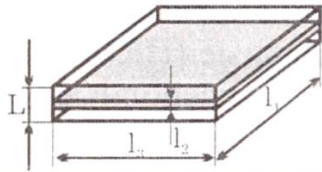
Наименование компонента	Геометрия компонента	Соотношение размеров
Нуль-мерный		$\frac{l_1}{L} \ll 1; \frac{l_2}{L} \ll 1; \frac{l_3}{L} \ll 1$
Одномерный		$\frac{l_1}{L} \sim 1; \frac{l_2}{L} \ll 1; \frac{l_3}{L} \ll 1$
Двухмерный		$\frac{l_1}{L} \sim 1; \frac{l_2}{L} \ll 1; \frac{l_3}{L} \sim 1$

Рисунок 1.2. Классификация композиционных материалов по геометрии компонентов.

В качестве примеров композитов такого типа можно привести дисперсно- упрочненные сплавы, металлы и сплавы, армированные частицами и материалы на основе керамики, содержащие короткие нитевидные кристаллы, длина которых много меньше характерного размера элементарного образца.

КМ с одномерными компонентами содержат армирующие компоненты, один из размеров которых значительно превышает два других размера и соизмерим с характерным размером элементарного образца КМ. Примеры КМ этой группы: волокнистые композиционные материалы на основе металлов и полимеров, армированные керамическими, борными, углеродными, стеклянными волокнами.

КМ с двумерными компонентами содержат компоненты, имеющие два размера, значительно превосходящие третий размер и соизмеримые с характерным размером элементарного образца КМ. Примерами композиционных материалов этой группы являются слоистые КМ, состоящие из чередующихся слоев титана и алюминия и их сплавов.

Для обозначения нульмерных, одномерных и двумерных компонентов приняты соответствующие индексы: 0^* , 1 и 2.

Кроме КМ с нульмерными, одномерными и двухмерными компонентами созданы комбинированные КМ, содержащие два или три компонента различной размерности. Примером такого КМ может служить пластик на основе эпоксидной смолы, армированный углеродными волокнами (одномерный компонент) и короткими нитевидными кристаллами карбида кремния (нульмерный компонент).

1.2.2. Классификация КМ по расположению компонентов

По расположению компонентов, т. е. по схеме армирования КМ делятся на три группы (Таблица 1.1):

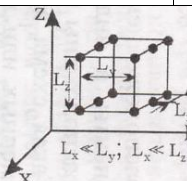
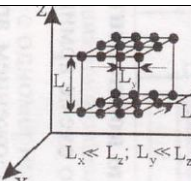
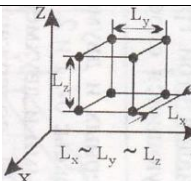
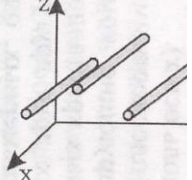
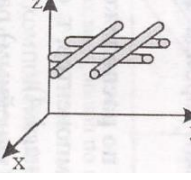
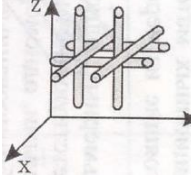
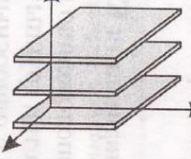
1. КМ с одноосным (линейным) расположением армирующего компонента. В этих КМ армирующие компоненты в виде волокон или ориентированных цепочек нитевидных кристаллов располагаются в матрице параллельно друг другу, что достигается с помощью нульмерных или одномерных компонентов. Обозначение этой схемы, следующее: $0^*: 0:0$ и $1:0:0$ (нульмерный 0^* или одномерный компонент расположен вдоль оси x).

2. КМ с двухосным (плоскостным) расположением армирующего компонента. Армирующие компоненты в виде волокон, фольг, матов из нитевидных кристаллов расположены в матрице в плоскостях, параллельных друг другу. Такая схема армирования создается с помощью нульмерных, одномерных или двумерных компонентов и обозначается $0^*:0^*:0$, $1:1:0$ и $2:2:0$ соответственно (компоненты расположены в плоскостях xy).

3. КМ с трехосным (объемным) расположением компонентов. В этой схеме армирования невозможно выделить одно или два преимущественных направления в материале. Такая схема может быть реализована с помощью нульмерных ($0^*:0^*:0^*$) или одномерных ($1:1:1$) компонентов.

Таблица 1.1.

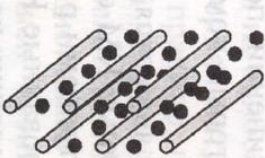
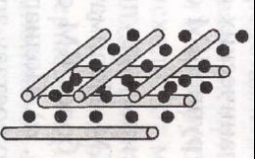
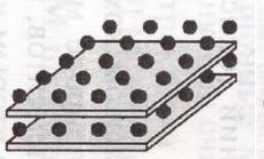
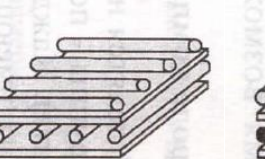
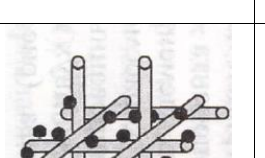
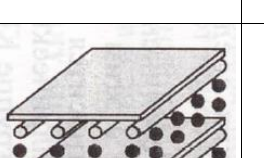
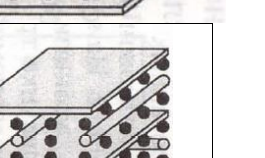
Классификация композиционных материалов по расположению компонентов

Геометрия компонента		Расположение компонентов					
		Одноосное (линейное)		Двухосное (плоскостное)		Трехосное (объемное)	
Наименование	Обозначение	Схема	Обозначение	Схема	Схема	Схема	Обозначение
Нульмерный	0*		0*:0:0 0		0*:0*:0 0		0*:0*:0 *
Одномерный	1		1:0:0		1:1:0		1:1:1
Двухмерный	2	Нет	нет		2:2:0	нет	нет

В таблице 1.1 представлены схемы армирования композиционных материалов компонентами одинаковой размерности (нульмерными, одномерными или двухмерными). Для комбинированных КМ, т. е. материалов, армированных одновременно компонентами различной размерности, возможны следующие сочетания компонентов: 0^*+1 ; 0^*+2 ; $1+2$; 0^*+1+2 . Наиболее сложные варианты армирования комбинированных композиционных материалов представлены в таблице 1.2. Здесь трехосная схема армирования сочетанием нульмерных и одномерных компонентов показана в виде $(0^*+1):(0^*+1):(0^*+1)$. В то же время возможны еще два варианта: $(0^*+1):0\ll:0^*$ и $(0^*+1):(0^*+1):0$.

Таблица 1.2.

Классификация комбинированных композиционных материалов по видам сочетаний и расположению компонентов.

Расположение компонента	Комбинация компонентов			
	0*+1	0*+2	1+2	0*+1+2
Одноосное				
Двухосное				
Трехосное				

1.2.3. Классификация КМ по природе компонентов

По природе компонентов КМ делятся на группы по количеству компонентов (например, на две группы - по природе матрицы и по природе армирующего компонента). Каждая группа, в свою очередь, делится на четыре подгруппы, имеющие компоненты из:

- 1) металлов и сплавов;
- 2) неметаллических материалов (например, углерода);
- 3) неорганических соединений (окислов, карбидов, нитридов и т.п.);
- 4) органических соединений.

В соответствии с этим признаком композиционный материал углерод-углерод относится по природе матрицы к группе КМ с матрицей из неметаллических элементов, по природе армирующего компонента - к группе КМ со вторым компонентом из неметаллических элементов. Углепластики

относятся по природе матрицы к группе КМ с матрицей из органических соединений, по природе армирующего компонента - к группе КМ со вторым компонентом из неметаллических элементов.

Дополнениями к рассмотренным группам являются полиматричные и полиармированные КМ. Полиматричные КМ состоят из чередующихся слоев двух или более КМ с матрицами различного химического состава (Рисунок 1.3).

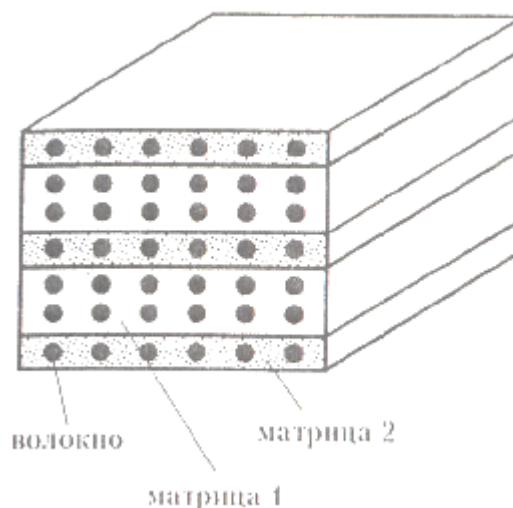


Рисунок 1.3. Полиматричный композиционный материал

Полиармированные КМ содержат два или более различных по составу армирующих компонента, равномерно распределенных в матрице (Рисунок 1.4).

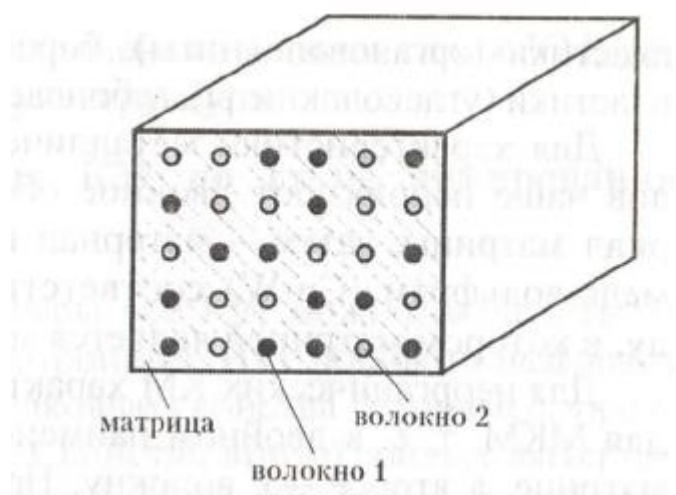


Рисунок 1.4. Полиармированный композиционный материал

Полиармированные КМ могут быть «простыми», если содержат армирующие компоненты различной природы, но одинаковой размерности, и комбинированными, если содержат армирующие компоненты различной размерности и различной природы. Например, стеклоуглепластик является простым полиармированным КМ, а бороалюминий с прослойками из титановой фольги — комбинированным полиармированным КМ.

1.2.4. Классификация КМ по материалу матрицы

Одним из наиболее важных признаков классификации КМ является материал матрицы и армирующих элементов. Общее название КМ, как правило, происходит от материала матрицы. КМ с металлической матрицей называют металлическими композиционными материалами (МКМ), с полимерной матрицей - полимерными композиционными материалами (ПКМ), с неорганической - неорганическими композиционными материалами. КМ, содержащие два и более различных по составу матричных материала, называют полиматричными. [7,8]

Название полимерных КМ обычно состоит из двух частей. В первой части называется материал волокна, во второй приводится слово «пластик», или «волокнит». Например, ПКМ, армированные стекловолокном, называются стеклопластиками, или стекловолокнитами. Если при изготовлении ПКМ использовали металлические волокна, КМ называют металлопластиком (металловолокнитом). Соответственно композиционные материалы носят такие названия, как органо пластики (органоволокниты), боропластики (бороволокниты), углепластики (углеволокниты), асбопластики (асбоволокниты).

Для характеристики металлических композиционных материалов чаще используют двойное обозначение: вначале пишут материал матрицы, затем - материал волокна. Например, обозначение медь-вольфрам (Cu-W) соответствует композиционному материалу, в котором матрицей является медь, а волокнами - вольфрам.

Для неорганических КМ характерно такое же обозначение, как и для МКМ, т. е. в двойном наименовании первое слово относится к матрице, а второе - к волокну. Например, обозначение окись алюминия-молибден ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$) соответствует композиционному материалу с матрицей из окиси алюминия и молибденовыми волокнами.

В некоторых случаях для обозначения КМ используется одно сложное слово, например, бороалюминий или углеалюминий. В этом случае первая часть слова соответствует материалу волокна, а вторая - материалу матрицы.

1.2.5. Классификация КМ по геометрии армирующих элементов

В соответствии с геометрией армирующих элементов (порошки или гранулы, волокна, пластины) КМ делятся на порошковые (гранулированные), волокнистые и пластинчатые. К первой группе относят дисперсно-упрочненные КМ, ко второй - КМ, армированные непрерывными и дискретными волокнами, например, композиция алюминий-борные волокна. К третьей группе относятся КМ, армированные непрерывными и дискретными пластинами, например, слоистые КМ, состоящие из чередующихся фольг стали, алюминия и титана.

1.2.6. Классификация КМ по структуре и расположению компонентов

В соответствии с классификацией по структуре и расположению компонентов КМ делятся на группы с каркасной, матричной, слоистой и комбинированной структурой. К КМ с каркасной структурой относятся, например, псевдосплавы, полученные методом пропитки. Матричную структуру имеют дисперсно-упрочненные и армированные КМ. К материалам со слоистой структурой относятся композиции, полученные из набора чередующихся фольг или листов материалов различной природы или состава. Комбинированную структуру имеют материалы, содержащие комбинации первых трех групп. Например, псевдосплавы, каркас которых упрочнен дисперсными включениями, относятся к КМ, сочетающим каркасную и матричную структуры.

1.2.7. Классификация матричных КМ по схеме армирования (конструкционный принцип)

По ориентации и типу арматуры все КМ можно разделить на две группы - изотропные и анизотропные. Изотропными называют материалы, которые имеют одинаковые свойства (например, прочностные) во всех направлениях. Свойства анизотропных материалов зависят от направления в исследуемом объекте. Анизотропия КМ конструкционна: ее специально предусматривают при проектировании материала для того, чтобы обеспечить необходимый уровень свойств изделия (Рисунок 1.5).

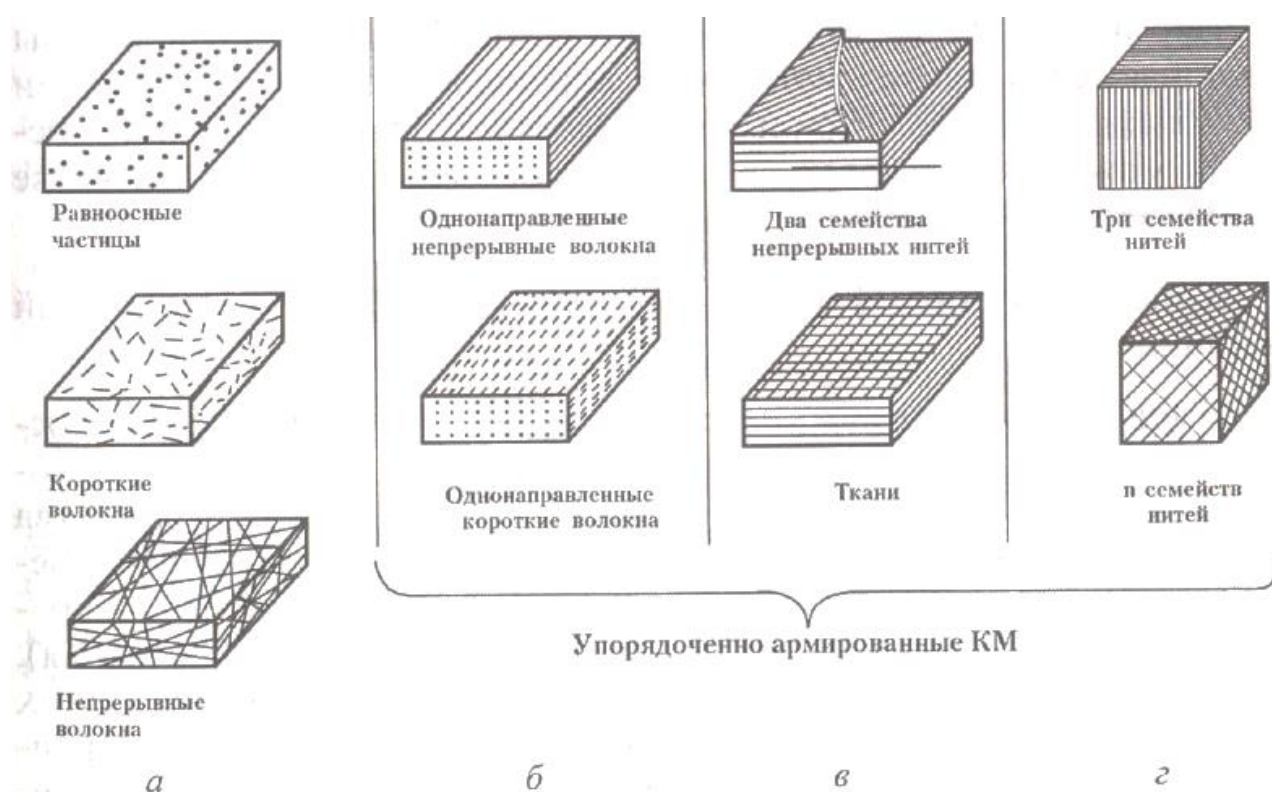


Рисунок 1.5. Классификация композиционных материалов по конструкционному признаку: хаотично-, одномерно- и пространственно армированные КМ (а-г соответственно)

Хаотично-армированные КМ содержат армирующие элементы в виде дисперсных включений, дискретных или непрерывных волокон. Эти материалы являются изотропными или квазиизотропными. Термин «квазиизотропный» означает, что КМ является анизотропным в микрообъеме, но изотропным в объеме всего изделия. Упорядоченно-армированные КМ подразделяются на

однонаправленные, т. е. одноосно-армированные, двухосно-армированные (с плоскостным расположением арматуры) и трехосно-армированные (с объемным расположением арматуры).

1.2.8. Классификация КМ по методам получения (технологический принцип)

В соответствии с этой классификацией КМ делятся на материалы, полученные жидкофазными и твердофазными методами, а также методами осаждения - напыления, комбинированными методами. К жидкофазным методам относятся пропитка (пропитка арматуры полимерами или расплавленными металлами) и направленная кристаллизация сплавов. К твердофазным методам получения КМ относятся прокатка, экструзия, ковка, штамповка, уплотнение взрывом, диффузионная сварка, волочение и др. Композиционные материалы, получаемые твердофазными методами, используются в виде порошка или тонких листов. Композиционные материалы, заготовка которых представляет набор чередующихся слоев матрицы в виде тонких листов (фольг) и армирующих элементов, уложенных в заданной последовательности, иногда называют композициями типа сэндвича.

При получении КМ методами осаждения - напыления матрица наносится на волокна из растворов солей или других соединений, из парогазовой фазы, из плазмы и т.п. Комбинированные методы заключаются в последовательном или параллельном применении нескольких методов. Например, в качестве предварительной операции может использоваться плазменное напыление, а в качестве окончательной операции - прокатка или диффузионная сварка.

1.2.9. Классификация КМ по назначению (эксплуатационный принцип)

Следует отметить, что классификация КМ по назначению достаточно условна, поскольку часто композиты являются многофункциональными материалами. Тем не менее среди множества КМ выделяют материалы

общеконструкционного назначения (несущие конструкции судов, самолетов, автомобилей и др.), жаропрочные материалы (лопатки турбин самолетов, камеры сгорания), термостойкие материалы (изделия, работающие в условиях частых теплосмен), фрикционные материалы (тормозные колодки), антифрикционные материалы (подшипники скольжения), ударопрочные материалы (броня самолетов, танков), теплозащитные материалы, материалы со специальными свойствами (магнитными, электрическими и т.п.).[7]

1.3. Применение композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы

В настоящее время металломатричные композитные материалы на основе алюминиевой матрицы находят широкое применения во многих областях науки и техники, таких как автомобиле- и кораблестроение, электротехническая и аэрокосмическая промышленность. Из них изготавливают детали двигателей внутреннего сгорания, тормозных систем, элементы транспортных авиационных и космических конструкций, тепловые части управления силовой электроники и многое другое. Металломатричные композиты являются одними из самых востребованных в современной технике, используемых в качестве конструкционных и функциональных материалов. Такое применения металломатричных композитов обусловлено тем, что они обладают улучшенными свойствами по сравнению с неармированными монолитными металлическими аналогами, они обладают высокой жесткостью, прочностью, трещиностойкостью, износостойкостью, электро- и теплопроводностью. Имеют высокую технологичность и широкий температурный интервал работы (до 0,8-0,9 от температуры плавления матриц) [9].

Алюминий и его сплавы широко используются в транспортной промышленности. Большой интерес представляет создание композитов, обладающих более высокими свойствами, чем у исходных алюминиевых сплавов. В силу высокой стоимости металлов, армированных непрерывными волокнами, многие компании разрабатывают композиты, усиленные вискерами, дисперсными частицами или короткими волокнами.

В последние десятилетия наиболее интенсивно разрабатываются наполненные композиты на основе алюминиевых сплавов и частиц карбида бора. Эти композиты делают различными технологическими методами, включая литье, порошковую металлургию и другие методы [10].

Такие материалы перспективны для использования в качестве термобарьерных покрытий лопаток газотурбинных двигателей, криогенных

фланцев и других элементов высокого давления жидкостных ракетных двигателей, облегченных трубопроводов в авиационной и космической технике, корпусов электронной техники, статических и движущихся деталей электронной техники [9].

Кроме того, в настоящее время, металломатричные алюминиевые композиты используются в качестве радиационно-защитных материалов, разработка и применение которых ведется в двух направлениях. Первое – защита оборудования и техники, работающих в условиях радиационного поражения. Второе – биологическая защита персонала, обслуживающего это оборудование и технику на объектах использования атомной энергии, а также персонала медицинских и аварийно-спасательных служб с повышенными требованиями к биологически-инертным и рентгено-защитным свойствам материалов. Проводится разработка нового класса облегченных радиационно-защитных материалов на основе алюминиевых композитов с различными керамическими наполнителями, в зависимости от типа ионизирующего излучения. Конструкционные металлические материалы обладают высокими механическими свойствами, но при эксплуатации в режиме повышенного ионизирующего излучения подвержены значительному разбуханию, в том числе за счет структурных изменений. Эти структурные изменения могут быть предотвращены путем использования металлов, мало подверженных разбуханию и модифицированием различными наноструктурными наполнителями [11].

Замена монолитных традиционных материалов на композиционные материалы позволяет повысить надежность и весовую эффективность различных конструкций. Композиционные материалы на базе легких сплавов, в том числе алюминия, являются весьма перспективными материалами для пар трения судовых конструкций, вертолетов, нефтедобывающего оборудования, прокатных станов и текстильных станков [12].

При высокой объемной доле армирующих частиц композиционные материалы с алюминиевой матрицей показывают высокую контактную

прочность, благодаря которой из них могут быть созданы опорные элементы грузовых рольгангов, подложки зеркал систем наведения, детали гидроаппаратов [12,13].

В настоящее время, металломатричные композитные материалы на основе теплопроводных матриц на базе алюминия и его сплавов, и керамических наполнителей, в том числе стойких к воздействию нейтронного и γ -излучения, представляют особый интерес, вызванный способностью таких композитов проявлять стабильность по основным физико-механическим и эксплуатационным свойствам при облучении их потоками быстрых нейтронов и электронов, а так же сочетанием высоких прочностных, эксплуатационных и радиационно-защитных свойств металломатричных композитов с алюминиевой матрицей. Применение таких композитов наиболее перспективно в направлениях атомной и авиакосмической промышленности.

1.4. Наполнители для композиционных материалов[14]

При производстве композиционного материала конструкционного назначения основной целью является получение армированного материала, т.е. получение материала с улучшенными физико-механическими свойствами. Получение определенных свойств достигается введением тонкодисперсных наполнителей, аэросила, волокнистых армирующих наполнителей и др. Наполнители вводят для того, чтобы придать материалу, не только механические, но и другие свойства, например, электрофизические.

1.4.1. Дисперсные наполнители

Дисперсные наполнители используются для придания материалу специальных электрофизических свойств. К типу дисперсных наполнителей относятся: порошки металлов и ферриты для магнитных композиционных материалов, сажа, порошки сегнетоэлектриков для сегнетоэлектрических композиционных материалов, графит. А так же к группе дисперсных наполнителей относятся полимеры с формой дисперсионных частиц.

Порошки металлов

Высокая электропроводность достигается только после введения в порошок металлов (Ni, Zn, Au, Ag, Al) только при высоких концентрациях. Из-за присутствия оксидной пленки на поверхности многих металлов, замедляется перенос носителей между наполнителем и частицей. Плотность полимера намного ниже чем плотность металла, что приводит к утяжелению композита. Поэтому данный тип наполнителя используют в отдельных случаях, таких как придание композиционному материалу магнитных свойств. А так же в электронной промышленности для создания электропроводящего клея, с целью избежать пайки деталей. Стоимость для порошков металлов зависит от его химической частоты, формы и размера частицы, от типа металла.

Графит

Электропроводность материала повышает путем введения природного графита, который имеет поликристаллическую структуру и большое

содержание аморфного углерода, электропроводность такого графита невелика, используется в качестве электропроводящего наполнителя. Электропроводность композита увеличивается только при введении большой концентрации наполнителя, т.к. способностью образовывать цепочные структуры графит не обладает. Введение большой концентрации приводит к снижению физико-механических свойств материала. По Данным причинам природный графит, не смотря на его дешевизну (менее 0,5 долл/кг), не рассматривается в качестве многообещающего электропроводящего наполнителя.

Технический углерод (сажа)

Из наиболее известных электропроводящих наполнителей широко используется сажа (технический углерод). Активные участки на поверхности сажи могут адсорбировать такие компоненты как кислород, наличие таких компонентов ухудшает структурность сажи. Поэтому с уменьшением концентрации летучих свойств электропроводность сажи увеличивается. Величина удельной поверхности, зависящая от размеров пористости частиц так же является одним из факторов, определяющих проводимость сажи. Следовательно, чтобы быть эффективным электропроводящим наполнителем технический углерод должен обладать такими характеристиками как: высокая пористость и малый размер частиц, большой удельной адсорбционной поверхностью, высокой степенью структурности, низким содержанием летучих примесей.

Фуллерены и фуллерит

Способность молекул C_{60} образовывать новую кристаллическую аллотрофную модификацию углерода (твердые кристаллы) получившую название фуллерит, обнаружили в 1990 году сотрудники Кретчмер и Хуффман. Фуллериты это проводники с диапазоном запрещенной зоны от 1,5 до 1,95 эВ. У фуллерита можно добиться металлических свойств путем внедрения атомов в полости решетки твердого C_{60} . В настоящее время известны новые соединения C_{60} с другими элементами, такие соединения называют фуллеридами. Феррит в

основном получают из оксида железа Fe_2O_3 , а так же другими компонентами для получения феррита являются карбонаты и оксиды марганца, свинца, цинка, стронция и других материалов, определяющих жесткость ферритов.

Титанат бария

Титанат бария является самым распространённым наполнителем, имеющим спонтанную поляризацию, его получают сплавлением титанового ангидрида и карбоната бария. Он представляет собой диэлектрик и находит свое применение в эпоксидных компаундах электрического назначения, которые при высокой диэлектрической проницаемости и низких диэлектрических потерях, обладают стабильными диэлектрическими свойствами.

1.4.2. Наноразмерные наполнители

В последнее время для изготовления нанокompозитов применяются наполнители с размером частиц от нескольких нанометров до десятков нанометров. Чаще всего используют такие типы наноразмерных наполнителей:

- Углеродные нановолокна Carbon nanofibers (CNFs);
- Нанооксид кремния (N-silica);
- Нанометаллические частицы;
- Органоглины на основе монтмориллонита Montmorillonite organoclays (MMT);
- Углеродные нанотрубки Carbon nanotubes [многостенные (MWNTs), тонкие (SDNTs), и одностенные (SWNTs)];
- Нанооксид титана (TiO_2);
- Нанооксид алюминия Nanoaluminum oxide (Al_2O_3).

1.4.3. Непрерывные волокна и ткани

Для получения КМ с электрофизическими свойствами используются композитные, металлические, углеродные волокна.

Композитные волокна

В последнее время всё большую популярность принимает метод модификации волокон путем введения в его состав значительного количества минерального наполнителя (до 60%). Наполнителями используют графит, окиси и высокодисперсные порошки металлов, сажу, силикаты, карбонат кальция и другие. Метод наполнения полимеров используется уже во многих странах, им производят волокна специального назначения: магнитные, негорючие, электропроводящие, хемостойкие и другие. Практически все известные волокнообразующие полимеры можно модифицировать методом наполнения. Мокрым и сухим формованием, получением нити из расплава полимера изготавливают композитные волокна для получения композитных волокон. Мокрое формование включает в себя две главные технологические операции: получение прядильного раствора и формование нити из наполненного раствора. Сухим формованием изготавливают электропроводящие нити. Сущность способа сухого формования заключается в том, что на субстрат любым способом (пропиткой, погружением в раствор, пульверизацией) наносят покрытие из электропроводящего лака горячего или холодного отверждения, раствором высоконаполненных полимеров, паст. С помощью фильеры с регулируемой толщиной наносимого слоя наносят электропроводящие покрытия, термопластичные и термореактивные смолы (полиуретановые, фенолформальдегидные, кремнийорганические, эпоксидные и другие) которые содержат графит, порошки металлов, сажу. В мономер при его полимеризации или в волокно перед формованием вводится наполнитель для получения нитей из расплавов полимеров. Таким образом получено множество металлонаполненных нитей.

Металлические волокна

На сегодняшний день промышленность выпускается широкий ассортимент металлических волокнистых наполнителей, удовлетворяющих любым требованиям, возникающих при разработке металлополимерных композиций. Преимуществами является однородность по длине и диаметру волокна, контролируемая форма поперечного сечения, высокая

электропроводность. Недостаток — это высокая плотность и стоимость металлического волокна. Стоимость от 2 – 100 долларов за килограмм. Свойства волокна определяются технологией изготовления и исходным материалом, но при этом физические, химические и механические свойства практически не отличаются от свойств исходного материала. Технологией производства определяются: шероховатость поверхности, состав, однородность сечения, форма волокон. В настоящее время для производства волокон используются новые перспективные методы: разложение неорганических соединений, нанесение металлов гальваническим способом, формование суспензий, напыление металлов из паровой фазы на подложку. Методами текстильной переработки из металлических волокон изготавливают нити, тканые и плетенные изделия, пряжку.

Углеродные волокна

Из-за уникальных свойств такие волокна имеют перспективу их промышленного использования. Свойства определяются условиями получения, дополнительными обработками, исходным сырьем и другими факторами. Исходным материалом для получения углеродного волокна являются органические волокна. Получаются специальной термической обработкой, в процессе которой происходит карбонизация и окисление. От используемой температуры обработки могут меняться электрические свойства получаемых волокон и их плотность. В ходе высокотемпературной термической обработки переход от органического волокна к углеродному сопровождается образованием нового полимера с развитой пространственной структурой сетки, где полимерные молекулы химически связаны друг с другом. Существенные изменения происходят в характере распределения электронов в макромолекулах. Если диэлектрики – исходные волокна, то углеродные волокна – ярко выраженные проводники. А так же углеродные волокна обладают низкой плотностью.

1.5. Методы изготовления металломатричных композиционных материалов

Порошковая металлургия является особенно удобной для производства композитов с короткими волокнами, усами или дисперсными частицами. В этом случае компоненты смешивают, затем подвергают прессованию с последующим спеканием, либо эти стадии совмещают, и происходит спекание под давлением, в результате чего, происходит монолитизация материала. Наиболее важная стадия получения гомогенного материала, в этом случае, является смешивание компонентов. Смешивание обычно проводят в инертной атмосфере, чтобы уменьшить попадания частиц наполнителя и матрицы в дыхательные пути людей.

К наиболее распространенным твердофазным методам получения металломатричных композитов относят указанные ниже технологии порошковой металлургии.

Спекание — это процесс получения высокоплотных и пористых материалов (изделий) из мелких порошкообразных или пылевидных материалов при повышенных температурах; часто при спекании меняются также физико-химические свойства и структура материала. Спекание, как правило, проводят в атмосферной или вакуумной печи. В большинстве случаев вакуумное спекание позволяет достичь лучших результатов [15].

Горячее прессования - это метод изготовления керамических изделий путем прессования порошков при их одновременном нагреве до температуры, соответствующей примерно $0,7 T_{пл}$ вещества, получил название горячего прессования. Данный метод одновременно совмещает два процесса: прессование и спекание порошка. В целом горячее прессование считается малопроизводительным методом, но в некоторых случаях он бывает незаменим, например, когда необходимо получить изделия с высокой плотностью из тех материалов, которые при обычном спекании не образуют плотного тела. Горячее прессование в основном используется для изготовления

твердых и хрупких материалов, а так же является одним из актуальных способов получения прозрачной керамики [16].

Горячее изостатическое прессования – представляет собой технологический процесс, используемый для уменьшения пористости керамических образцов и увеличения их плотности. Порошковая заготовка в данном методе находится в эластичной оболочке, сжимающейся равномерно, со всех сторон при приложении высокого давления. Принцип горячего изостатического прессования заключается в том, что образец подвергается одновременному приложению изостатического давления газа и нагреву. Средой, передающей равномерное давление, служит эластичный элемент (из резины, синтетического каучука и т. п.), который одновременно является деталью пресс-формы, оформляющей наружную или внутреннюю поверхность изделия. Уплотнение порошка происходит за счёт сжатия эластичной оболочки, помещённой в закрытую жёсткую пресс-форму. Эластичный элемент при объёмной деформации передаёт приложенное давление на пресс-порошок подобно жидкости высокой вязкости, давление прессования, таким образом, передаётся на весь объём прессуемого изделия, обеспечивая его объёмное обжатие. Благодаря этому полученные изделия имеют одинаковую плотность в любом сечении.

Данный метод широко применяется для изготовления керамических изделий, одновременно совмещает два процесса: прессование и спекание порошка [17].

Искровое плазменное спекания (спекание в плазме искрового разряда), на английском Spark Plasma Sintering (SPS) - это метод получения плотной керамики и мелкозернистой прозрачной керамики при низких температурах, за сравнительно короткий промежуток времени. В отличие от спекания и горячего прессования принцип действия способа спекания в плазме искрового основан на использовании импульсного постоянного тока с высоким значением силы тока для быстрого и равномерного распределения энергии искровой плазмы между частицами. Одной из особенностей SPS- метода является возможность

консолидации порошка в короткий промежуток времени. Благодаря этой особенности, метод спекания в плазме искрового разряда является потенциальным методом для уплотнения наноразмерных порошков, без значительного укрупнения зерен, рост которых наблюдается при использовании традиционных методов. Процесс уплотнения в SPS-методе, как правило, делится на три этапа. Первый этап характеризуется упаковкой частиц, второй этап связан с диффузией частиц во время уплотнения, третий этап связан с удалением пор. Приложенное давления играет значительную роль на начальную упаковку и уплотнение во время второго и третьего этапов. Высокое давление постоянно применяется в SPS-процессе. Скорость нагрева так же является одним из важных параметров спекания для уплотнения образца [18].

В настоящее время SPS–технология получила большое распространение и активно используется на производствах. Сравнительно небольшое количество трудов посвящено изучению формирования оптически прозрачной керамики из диоксида циркония в плазме искрового разряда.

Так, в работе [19] металломатричные композиты были изготовлены методом искрового плазменного спекания. В качестве матрицы используется алюминиевый сплав Al-5356, наполнителем является B_4C , доля которого составляет 20 масс. %. Температура спекания варьировалась от $450^{\circ}C$ до $525^{\circ}C$. Скорость нагрева до максимальной температуры составляла $100^{\circ}C/мин$, время выдержки при максимальной температуре – от 15 секунд до 5 минут. Давление прессования 50 МПа.

В другой работе [20], металломатричные композиты состава Al-Mg-SiO₂ были получены, так же, методом спекания в плазме искрового разряда. Синтез композитов проводился при температуре спекания $450^{\circ}C$, скорости нагрева $100^{\circ}C/мин$ и времени выдержки при максимальной температуре -5 минут. Давление прессования 50 МПа, прикладываемое при достижении максимальной температуры.

Метод спекания в плазме искрового разряда, более эффективен для изготовления композиционных материалов на основе AMg6- B_4C -W.

2. Материалы, оборудование и методики эксперимента

2.1. Оборудование, использованное в работе

В работе использовано оборудование Нано-Центра ТПУ. Морфологические и структурные характеристики порошка были изучены методами сканирующей электронной микроскопии, лазерной дифракции, БЭТ и рентгенофазового анализа.

Простейшим аппаратом для измельчения является шаровая мельница, которая представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела, чаще всего стальные или твердосплавные шары. При вращении мельницы размольные тела поднимаются с барабаном (вследствие трения о его стенки) в направлении вращения до тех пор, пока угол подъема не превысит угол естественного откоса. Затем размольные тела скатываются или падают вниз, измельчают материал, истирая его между внутренней поверхностью барабана мельницы и внешней поверхностью шарового сегмента либо между шарами, либо дробя материал ударами [21].

Для определения фазового состава, типа кристаллической решетки и определения областей когерентного рассеяния (ОКР) используются методы рентгенофазового анализа.

Область когерентного рассеяния – это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение с постоянной разностью фаз, независимо от других аналогичных областей. Для оценки размеров зерен размер ОКР отождествляют со средним размером кристаллитов. Размер ОКР, как правило, на 10-15% ниже результатов определения размера малых зерен с помощью электронной микроскопии, что обуславливается соответствием ОКР внутренней упорядоченности зерна и не включает сильно искаженные и аморфные границы кристаллитов [22,23].

Рентгеновский дифрактометр – прибор для измерения интенсивности и направления рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте. Рентгеновский дифрактометр применяется для решения различных задач рентгеновского структурного анализа. Он позволяет измерять

интенсивности дифрагированного в заданном направлении излучения с точностью до десятых долей процента и углы дифракции с тонностью до десятых долей минуты. С помощью рентгеновского дифрактометра можно проводить фазовый анализ поликристаллических объектов и производить исследование текстур, ориентировку монокристалльных блоков, получать полный набор интенсивностей отражений от монокристалла, исследовать структуру веществ при различных внешних условиях [24,25].

Рентгенофазовый анализ керамических и композитных нанопорошков, проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S, изображенном на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1. Рентгеновский дифрактометр XRD-7000S

Для определения гранулометрического состава порошка, элементного состава и формы частиц в работе использовались сканирующий и просвечивающий электронные микроскопы фирмы JEOL.

Сканирующий (растровый) электронный микроскоп (СЭМ) – прибор, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 1 нанометра) пространственным разрешением, также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв.

Метод основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом[26].

Используемый метод заключается в сканировании поверхности образца максимально сфокусированным электронным пучком с одновременной регистрацией возбужденного этим пучком излучения. В качестве такого излучения чаще всего используют низкоэнергетические (до 50 эВ) вторичные электроны. Вторичные электроны генерируются материалом образца при релаксации, вызванного облучением возбуждения внешних электронных оболочек. Это позволяет наблюдать рельеф поверхности исследуемого образца [26].

Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7500FA используемый в работе изображен на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2. Сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA с микроанализатором EDS

Для анализа нанопорошка W в работе использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100F, оснащённый электронной пушкой с полевой эмиссией катода (FEG) (Рисунок 2.3), которая генерирует пучок высокой яркости (в сто раз ярче, чем с катодом из гексаборида лантана - LaB6) и намного стабильнее. Микроскоп JEM-2100F объединяет множество

дополнительных функций, таких как высокочувствительное сканирование электронным пучком (STEM), энергодисперсионный спектрометр рентгеновского излучения, обеспечивающих простой способ сбора целого комплекса данных. Все функции основного блока, включая управление и отображение информации, автоматизированы, что значительно повышает удобство использования. Система энергодисперсионного спектрометра использует детектор, чувствительный в области низких энергий.



Рисунок 2.3. Просвечивающий электронный микроскоп с термополевой эмиссией катода JEM-2100F

Для анализа размеров частиц методом лазерной дифракции в работе был использован лазерный анализатор размеров частиц SALD 7101, Shimadzu, Япония, изображенный на рисунке 2.4.

Метод лазерной дифракции позволяет определить размерные характеристики частиц порошка с широким распределением по размерам (от 1 нм до 100 мкм). Время измерение составляет несколько минут.

Однако, не смотря на достоинства метода, он обладает рядом недостатков:

- Зависимость результата от адекватности математической модели, положенной в основу корреляционного анализа.
- Сложность подбора в ряде случаев дисперсионной среды.
- Агломерация частиц в исследуемых суспензиях, которая приводит к тому, что оценивается не распределение частиц по размерам, а распределение агломератов частиц по размерам.



Рисунок 2.4. Лазерный анализатор размеров частиц SALD 7101

Методика измерения заключается в следующем: лазерный пучок освещает кювету, через которую прокачивается суспензия частиц. Рассеянное частицами, излучение регистрируется под разными углами с помощью многоэлементного детектора – фотодиодной матрицы. По измеренной таким образом зависимости интенсивности рассеянного света от угла рассеяния осуществляется расчёт распределения по размерам частиц. Суспензия частиц создаётся введением исследуемого объекта (в виде порошка, суспензии или эмульсии) в заполненную жидкостью камеру центробежного насоса, где в условиях воздействия ультразвука осуществляется тщательное перемешивание. Пропущенная через кювету суспензия вновь поступает в камеру насоса. За время измерения все частицы многократно проходят через световой пучок [28].

Для определения удельной поверхности исследуемых в работе порошков был использован БЭТ-анализатор Sorbi, МЕТА, Россия, изображенный на рисунке 2.5.

БЭТ-анализатор прибор - предназначенный для измерения удельной поверхности дисперсных пористых материалов однотоочным и многотоочным методами БЭТ.

Метод БЭТ - метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции.

Прибор позволяет измерять удельную поверхность дисперсных материалов достаточно быстро, точно и с высокой достоверностью результатов, так же он позволяет измерять текстурные характеристики дисперсных и пористых материалов методом низкотемпературной адсорбции газа.



Рисунок 2.5. БЭТ-анализатор Sorbti

БЭТ-анализатор имеет возможность измерения высоко пылящих нанопорошков с размером частиц от 10 нанометров. Динамический метод определения текстурных характеристик материалов обеспечивает высокую скорость измерения.

Управление прибором происходит при помощи персонального компьютера.

Обработка результатов анализа производится автоматически. Отображения хода процесса адсорбции или десорбции выводится на монитор компьютера в реальном времени, в графическом виде.

БЭТ-анализатор применяется как средство контроля текстурных характеристик дисперсных и пористых материалов, в том числе наноматериалов, при их производстве, для контроля качества, сертификации и паспортизации продукции, в научных исследованиях [29,30].

Спекания образцов композитных материалов проводилось на установке искрового плазменного спекания SPS-515S, Sumitomo, Япония, изображенная на рисунке 2.6.

Данная установка спекания в плазме искрового разряда имеет следующие характеристики: усилие прессования до 5 тонн, рабочий ток 1 кА. Позволяет проводить спекания при температуре до 2200°C.

Изготовление образцов керамики методом спекания в плазме искрового разряда происходит следующим образом [31]:

- Отбирается необходимая масса порошка спекаемого материала и засыпается пресс-форму, полость которой проложена графитовой бумагой для избегания припекания порошка к стенкам пресс-формы.
- Пресс-форма помещается в камеру установки SPS.
- Устанавливается требуемый режим спекания, производится запуск установки.
- После спекания, пресс-форма охлаждается.
- Образец извлекается из пресс-формы.



Рисунок 2.6. Установка спекания в плазме искрового разряда SPS-515S

Консолидация порошков проводилась методом искрового плазменного спекания, на установке SPS-515S, Sumitomo (Япония).

Для определения микротвердости полученных композитных образцов в работе использовался микротвердомер ПМТ-3М, изображенный на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7. Микротвердомер ПМТ-3М

Стандартизированным методом измерения твердости материалов является методом Виккерса. Принцип метода заключается во вдавливании в исследуемый материал четырехгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями.

Твердость вычисляется путём деления нагрузки на площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка, по формуле 2.1:

$$HV = \frac{P}{M} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = k \frac{P}{d^2} \quad (2.1)$$

где α – угол при вершине алмазной пирамиды, P – нагрузка, M – площадь поверхности пирамидального отпечатка, d – диагональ отпечатка, k – коэффициент, зависящий от формы индентора и для пирамидки Виккерса равный 1,854.

Твёрдость по Виккерсу во всех случаях обозначается буквами HV без указания размерности.

Преимущества метода Виккерса по сравнению с другим методами заключается в том, что методом Виккерса можно испытывать материалы высокой твердости из-за применения алмазной пирамиды [32].

2.2. Материалы исследования.

Материалами исследования является металломатричный композит АМг6-В4С-W с различными массовыми долями компонентов. Металломатричные композиты такого состава способны проявлять стабильность по основным физико-механическим и эксплуатационным свойствам при облучении их потоками электронов, что свидетельствует о возможности применения этих композитов в качестве радиационно-защитных материалов

Для изготовления радиационно-защитного композита были выбраны порошок алюминиевого сплава АМг6 в качестве несущего механическую нагрузку материала матрицы, ультрадисперсный порошок карбида бора в качестве нейтронозащитного наполнителя и нанопорошок вольфрама в качестве дисперсного наполнителя для поглощения гамма и рентгеновского излучения.

Порошок АМг6

Для выплавки АМг6 подготавливают шихту и затем производят ее плавку. Загрузка шихтовых материалов в печь при приготовлении деформируемых алюминиевых сплавов должна производиться в соответствии с общими правилами и учетом наименьших потерь металла при плавке в виде угара и минимального загрязнения сплава неметаллическими включениями. Наиболее рациональным в этом отношении является следующий порядок загрузки шихты. Сначала в печь загружают чушковый первичный алюминий, потом бракованные слитки, затем отходы первого сорта и рафинированный переплав, затем лигатуры. Медь может быть введена в расплав как в виде алюминиевомедной лигатуры, так и в виде электролитической меди и отходов.

Температура расплава перед введением меди должна быть в пределах 710 - 750°C. Легкоокисляющиеся металлы (магний, цинк) вводятся в расплав в чистом виде после полного расплавления всей шихты при температуре расплава 660 - 720°C.

Магний вводят в расплав с помощью колокольчика (дырчатой коробки), а цинк - погружают в расплав ложкой.

Перед введением легкоокисляющихся металлов расплав очищают от шлака.

Для обеспечения более равномерного распределения легирующих компонентов после введения каждого из них расплав тщательно перемешивают[33].

Сканирующая электронная микроскопия показала, что коммерческий порошок алюмомagneзиевого сплава АМг6 состоит из частиц формой, близкой к сферической, с широким (до 2 порядков величины) разбросом по их размерам (Рисунок 2.8). Элементный состав сплава определен с помощью энергодисперсионного анализа (Рисунок 2.9).

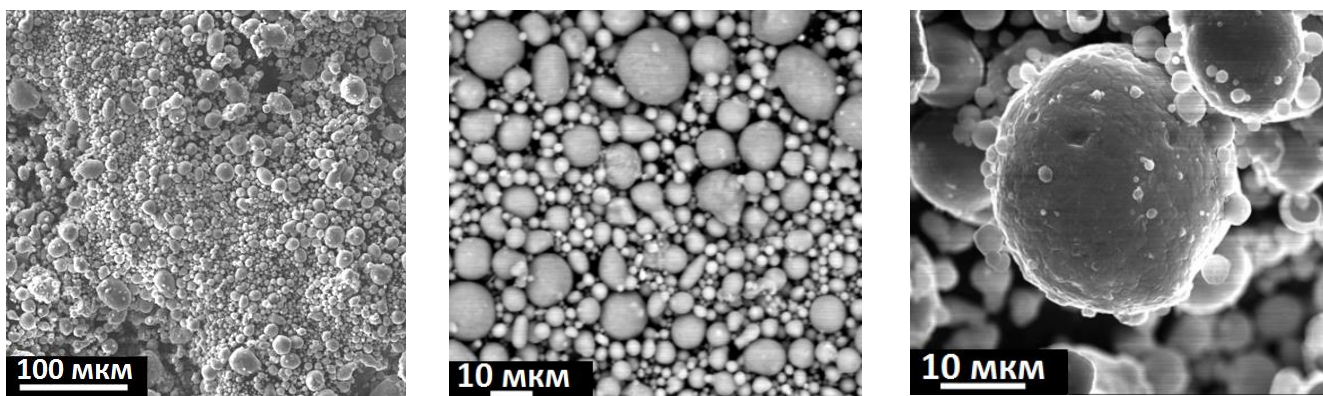


Рисунок 2.8. СЭМ – изображение порошка АМг6

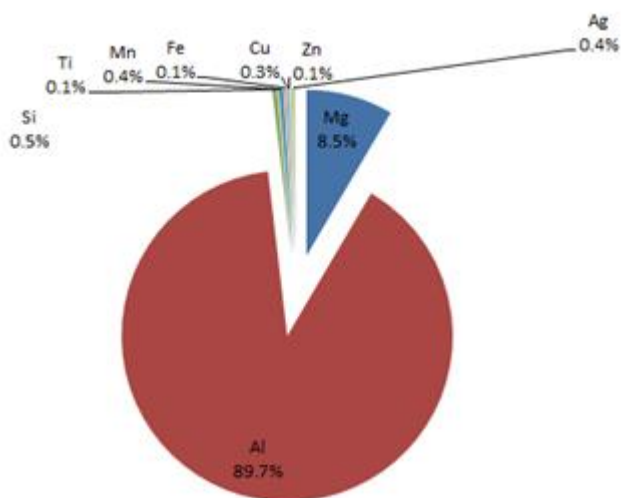


Рисунок 2.9. Элементный состав сплава АМг6 по данным EDS.

Данные РФА показали, что порошок АМг6 содержит только кубическую фазу $\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.95}$, параметр решетки $a = 4.0646 \text{ \AA}$, посторонних примесей не обнаружено (Рисунок 2.10).

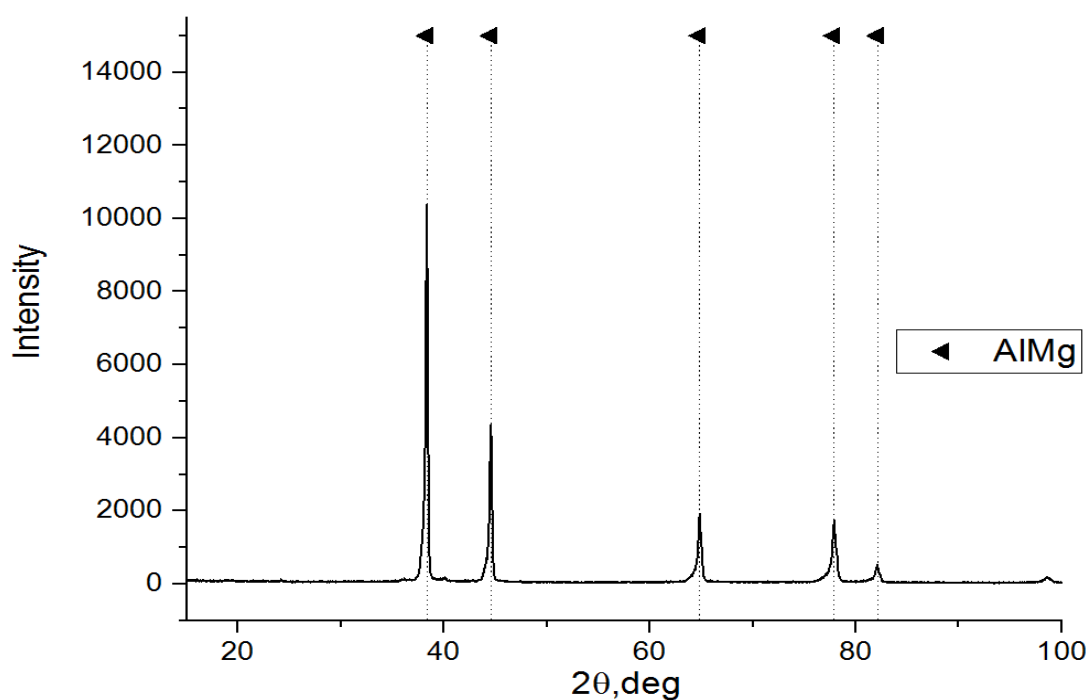


Рис 2.10. Рентгенограмма порошка АМг6

Общая удельная поверхность, определенная по БЭТ-анализу составляет $0.35 \pm 0.02 \text{ м}^2/\text{г}$.

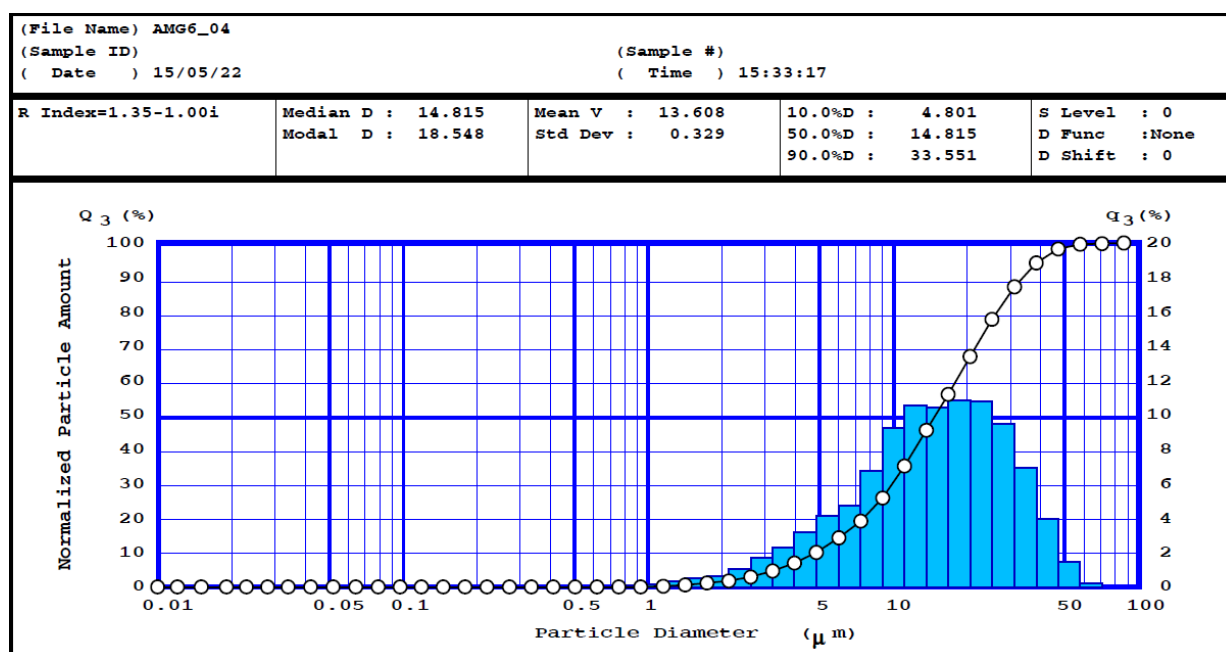


Рисунок 2.11. Гранулометрический состав порошка АМг6

По данным лазерной дифракции порошка АМг6 мы можем судить о том, что средний размер частиц: до 10% составляет 4,801 мкм; до 50% составляет 14,815 мкм; до 90% составляет 33,551 мкм.

Сопоставление результатов ЛД и БЭТ-анализа указывает на слабую (не более 2) степень агломерации порошка.

Порошок B_4C

Порошок карбида бора производства ООО «ОКБ-БОР» (г. Дзержинск) имеет близкую к равноосной форму частиц с широким (до 2 порядков величины) разбросом по размеру (Рисунок 2.11).

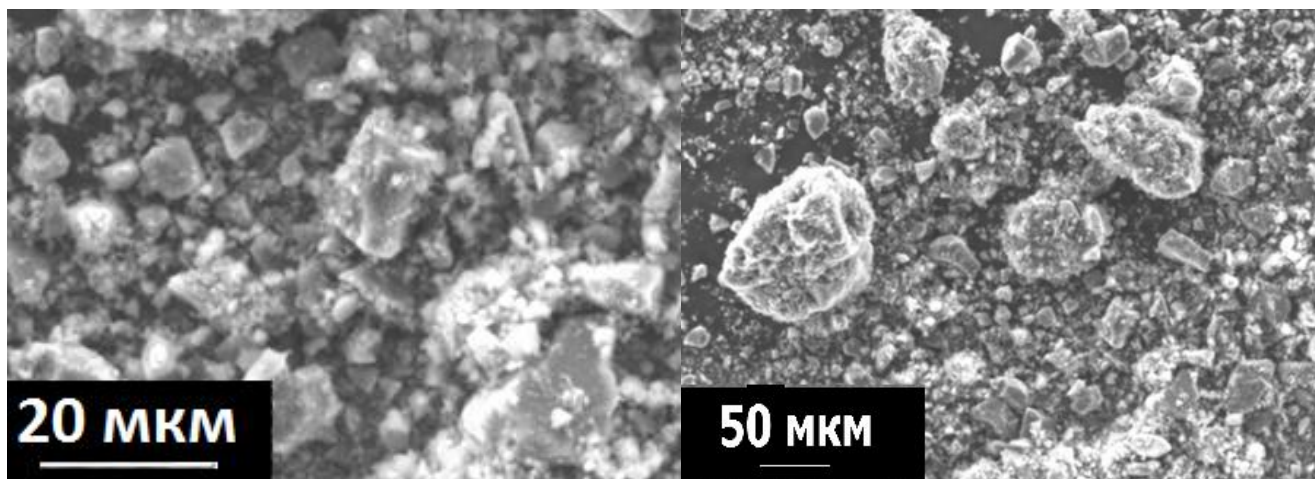


Рисунок 2.11. СЭМ – изображение порошка B_4C

Рентгенофазовый анализ показал наличие в порошке 98% фазы $B_{13}C_2$, параметры решетки, $a=5.617\text{\AA}$ и $b=12.1171\text{\AA}$. Кроме того, было обнаружено присутствие свободного углерода, параметр решетки, $a=2.47\text{\AA}$ и $b=6.85\text{\AA}$ (Рисунок 2.12).

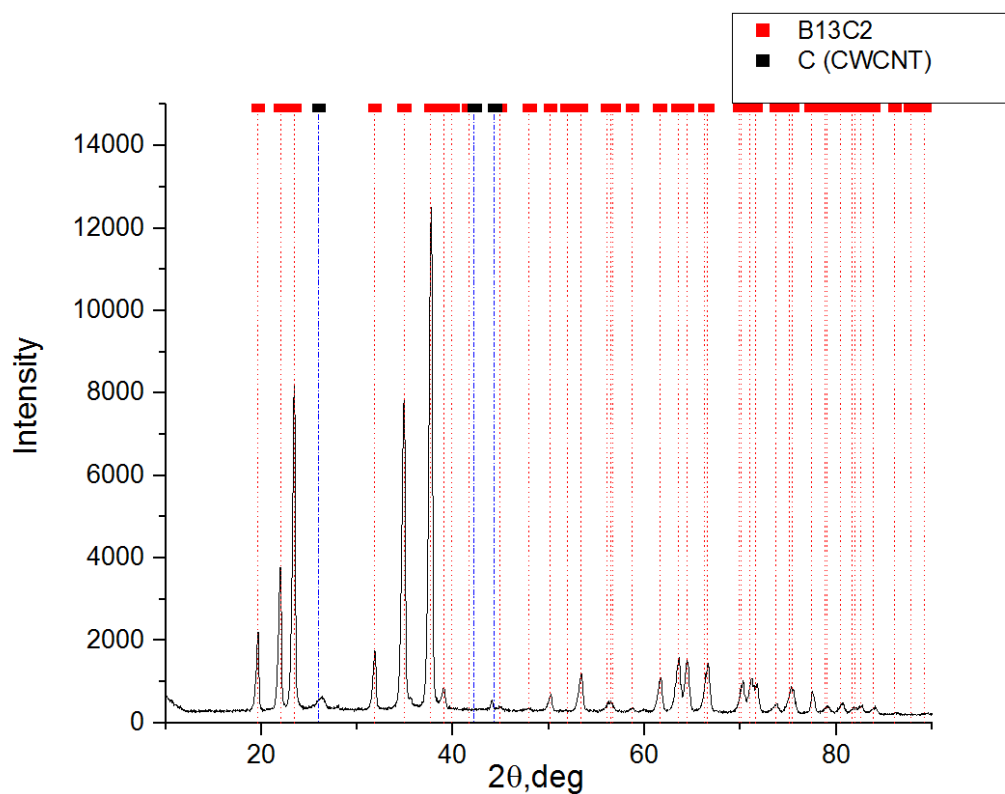


Рисунок 2.12. Рентгенограмма порошка В₄С

Общая удельная поверхность, определенная по БЭТ-анализу составляет $8.63 \pm 0.07 \text{ м}^2/\text{г}$.

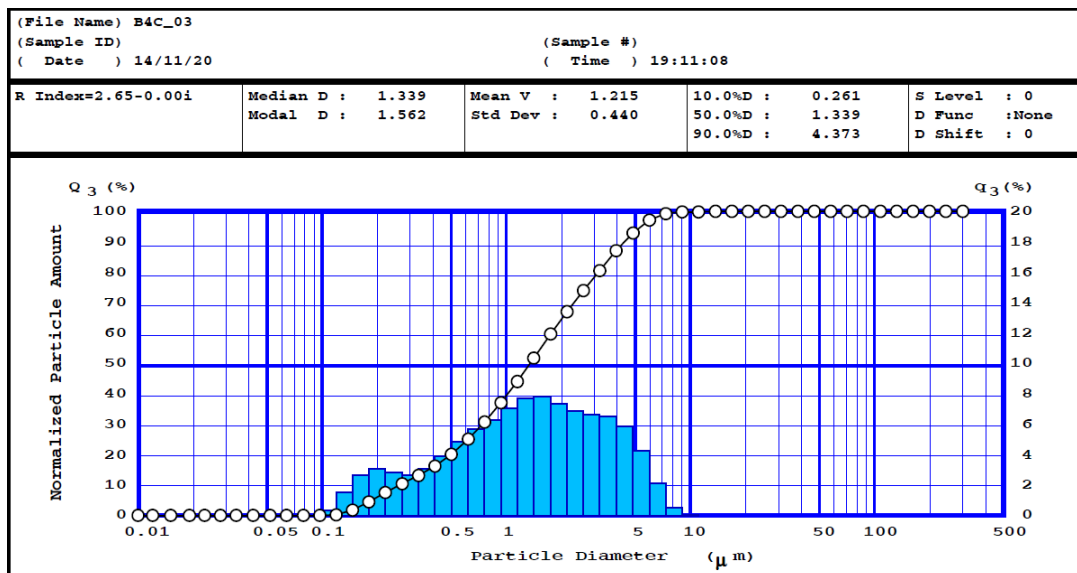


Рисунок 2.13. Гранулометрический состав порошка В₄С

По данным лазерной дифракции порошка W_4C мы можем увидеть, что средний размер частиц: до 10% составляет 0,261 мкм; до 50% составляет 1,339 мкм; до 90% составляет 4,373 мкм (Рисунок 2.13).

Результаты ЛД и БЭТ показали среднюю (не более 5) степень агломерации ультрадисперсной фракции порошка.

Элементный состав порошка W_4C , полученный методом энергодисперсионного анализа представлен на рисунке 2.14.

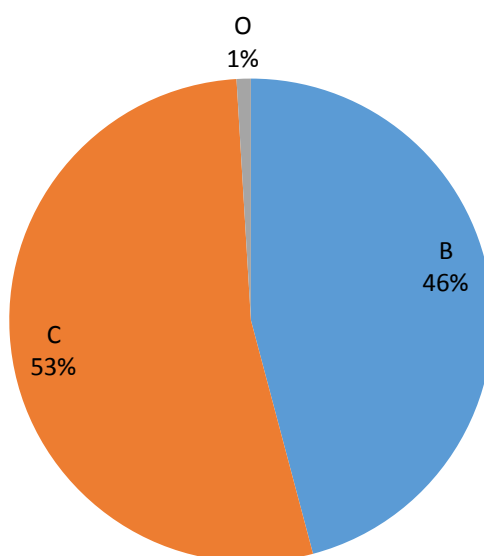


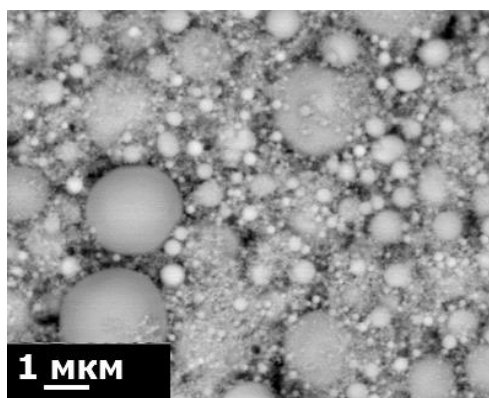
Рисунок 2.14. Элементный состав порошка W_4C по данным EDS.

Порошок W

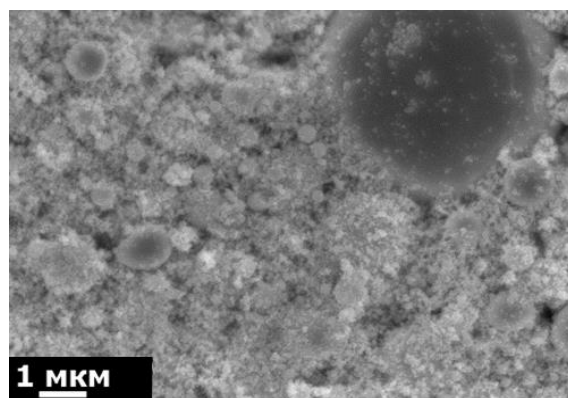
Наноструктурный порошок вольфрама был получен в ТПУ методом электрического взрыва проволоки из вольфрама. Суть метода заключается в том, что в реактор между электродами помещают проволоку металла (вольфрама) диаметром 0,1...1,0мм, далее на электроды подают импульс тока большой силы ($10^4...10^6 \text{ А/см}^2$), при этом происходит мгновенный разогрев и испарение проволок, пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются. Процесс идет в атмосфере гелия и аргона. Процесс сопровождается потерей электропроводности проволоки, яркой вспышкой

света, диспергированием металла и ударной волной, формирующейся в окружающем проводник газе.

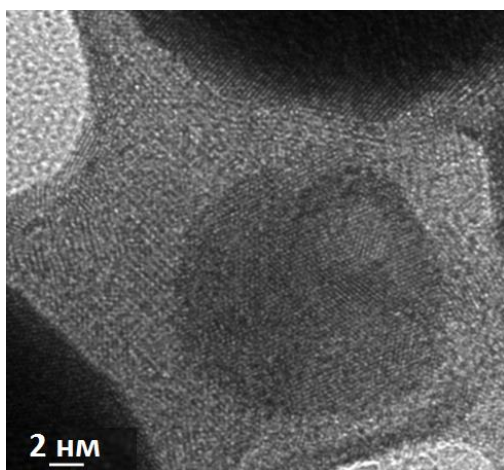
Исследование порошков методами электронной микроскопии показало, что частицы порошка имеют сферическую форму и широкое (2,5 порядка величины) мультимодальное распределение по размерам (Рисунок 2.15). Кроме того, выявлено, что порошок W имеет оксидный слой (Рисунок 2.15 в,г)



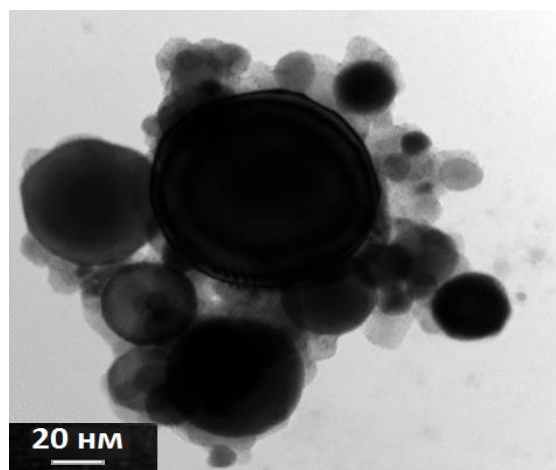
а



б



в



г

Рисунок 2.15. Изображение порошка W полученное методами сканирующей (а, б) и просвечивающей электронной микроскопии (в, г).

По данным рентгенофазового анализа посторонних примесей не обнаружено (Рисунок 2.16). Фазовый состав порошка представлен в таблице 4.

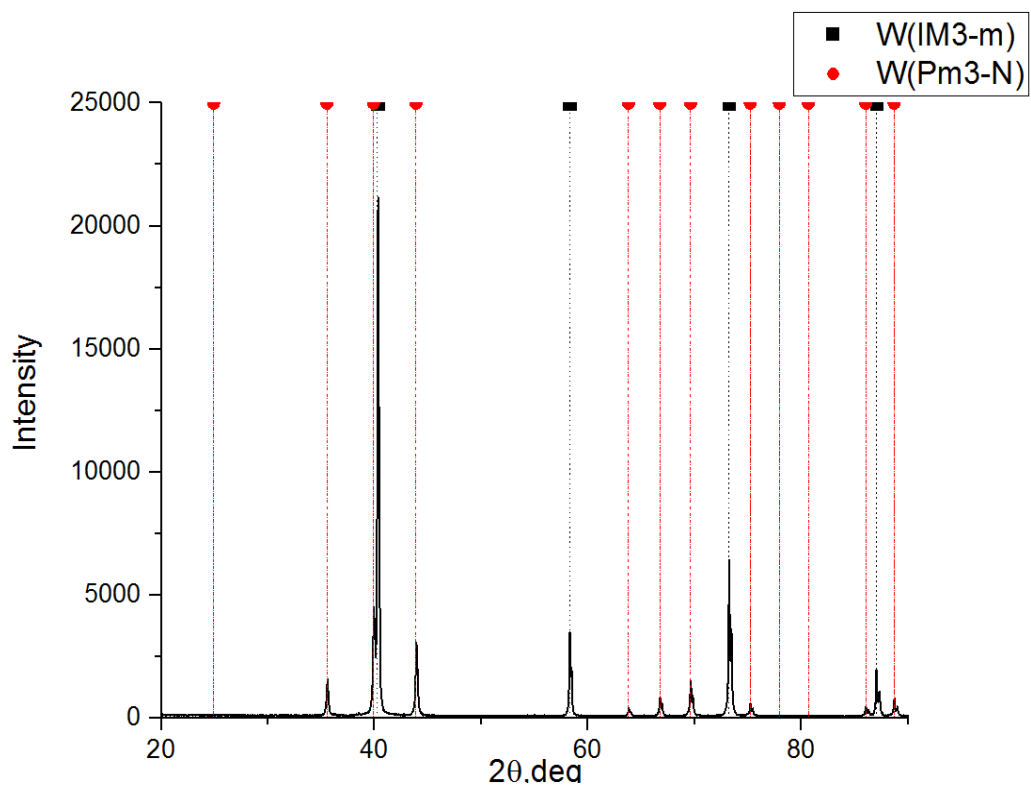


Рисунок 2.16. Рентгенограмма порошка W

Таблица 2.1.

Фазовый состав порошка W

Фаза	Содержание, %	ОКР, нм	Напряжение	Параметры решетки, Å	Структура
W(PM3- N)_#52344	37,28	46.23	0.000427	5,0522	кубическая
W(IM3- M)_#44323	62,72	94.63	0.000109	3,1656	кубическая

Общая удельная поверхность, определенная по БЭТ-анализу составляет $2.70 \pm 0.02 \text{ м}^2/\text{г}$.

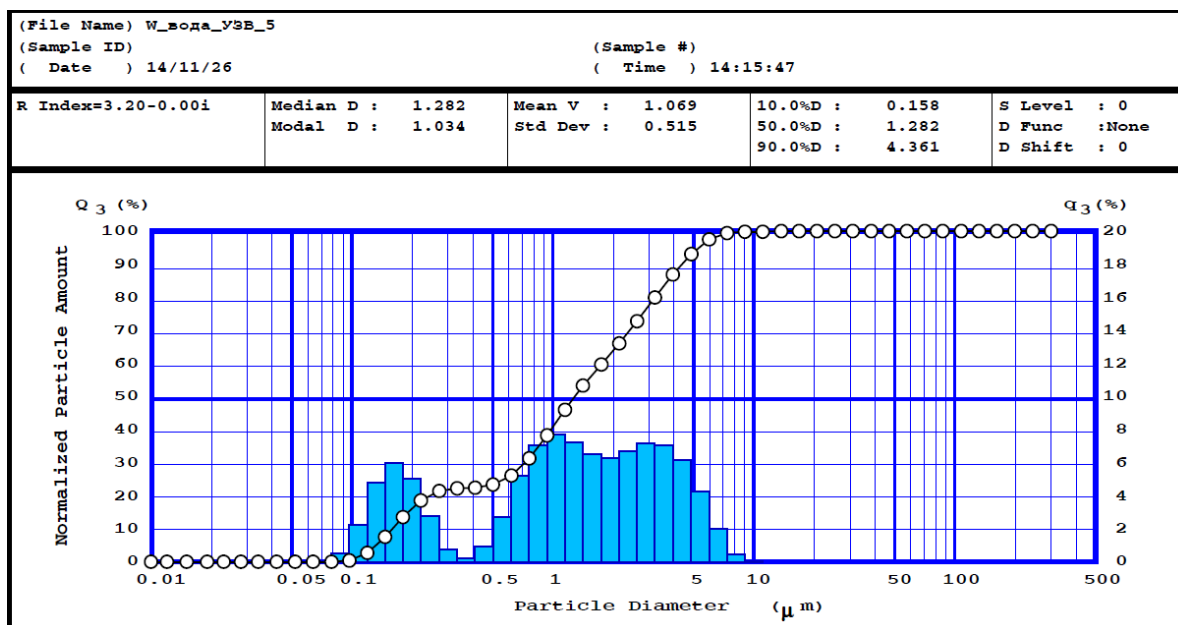


Рисунок 2.17. Гранулометрический состав порошка W

По данным лазерной дифракции порошка W мы можем увидеть, что средний размер частиц: до 10% составляет 0,158 мкм; до 50% составляет 1,282 мкм; до 90% составляет 4,361 мкм (Рисунок 2.17).

Результаты ЛД и БЭТ-анализа указывает на существенную (до 9) степень агломерации частиц порошка W.

Элементный состав порошка W по энергодисперсионному анализу показал незначительное количество железа, серы и кислорода (Рисунок 2.19).

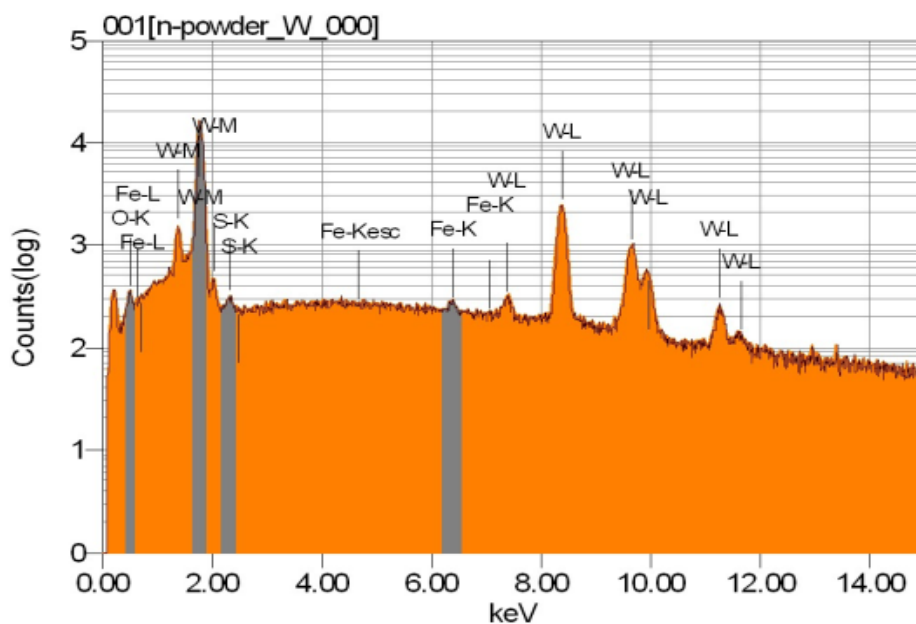


Рисунок 2.18. Энергодисперсионный спектр порошка W

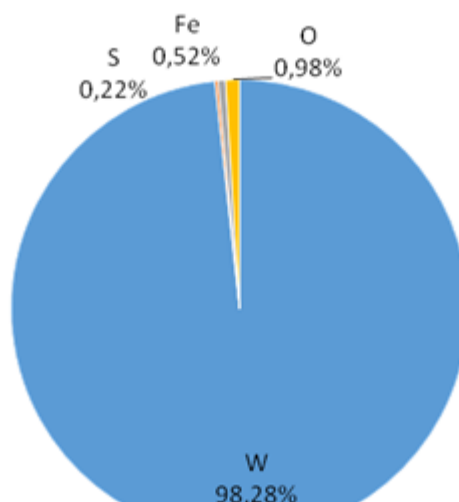


Рисунок 2.19. Элементный состав порошка W по данным EDS.

Описание смесей:

В работе были исследованы 3 смеси АМг6 - В4С – W с различным массовым содержанием компонентов.

Минимальным по содержанию для образования непрерывной матрицы алюминиевого сплава при оптимальном для плотного заполнения частицами карбида бора и вольфрама соотношении компонентов является следующий состав смеси: **смесь 2 АМг6 – 65%; В4С -15%; W – 20%.**

Близкая к сферической и равноосная форма частиц используемых порошков, позволяет построить модель упаковки их частиц и оптимизировать соотношение компонентов смеси в модельных экспериментах по величинам среднего числа межчастичных контактов (координационное число N_c) и плотности их упаковки. Соотношение компонентов смеси, оптимальное по критерию максимума плотности упаковки всех частиц, имеет состав **смеси 3 АМг6 – 74%; В4С -6%; W – 20%.** Для частиц такого матричного сплава парциальное координационное число лежит в диапазоне от 3 (в свободно насыпанном состоянии) до 4 (после деформации частиц пластичных материалов), а парциальная плотность упаковки его частиц составляет от 43% до 67%. Образование непрерывной матрицы с увеличением индивидуального (парциального) координационного числа с 1,78 до 4,29 обеспечивается

увеличением содержания порошка сплава на 9 масс. %. Полагая, что материал матрицы является единственным компонентом консолидированной смеси, способным нести механические нагрузки, а также условно принимая простейшую прямую зависимость прочности пористого материала от его плотности, можно заключить, что при этом прочность композита может быть повышена не менее чем в 2,5 раза. Для обеспечения аналогичных прочностных характеристик без существенного уменьшения содержания дисперсных наполнителей необходимо использовать более тонкодисперсный порошок карбида бора с частицами, способными эффективно заполнить пространство между плотно упакованными частицами матричного сплава[34]:

Состав смеси 4 АМг6 – 70%; В4С -12%; W – 18% был использован в работах коллектива центра «Радиозащита» при ОАО «ИМЦ Концерна «Вега»[35].

Кроме того, была изготовлена смесь 1, того же состава, что и смесь 2, но в качестве размольных тел использовались стальные шары. Смеси 2, 3 и 4 изготовлены с использованием корундовых мелющих тел. Аттестация смесей 1 и 2 не выявили различия между ними, поэтому для дальнейшего исследования использовали смесь 2.

Сухое смешивание порошковых компонентов АМг6-В4С-W с выбранным массовым содержанием: 2 смесь 65-15-20 масс. %, 3 смесь 74-6-20 масс. %, 4 смесь 70-12-18 масс. %, проводили в шаровой мельнице с мелющими телами из корунда в течение 5 часов[36].

Для каждой смеси была подсчитана теоретическая плотность в зависимости от плотности компонентов смеси и их процентного содержания в ней (Таблица 2.2).

Характеризация составов смесей АМг6-В4С-W

Смесь 1/2			
Компонент	Плотность, г/см3	Содержание, %	Плотность смеси, г/см3
АМг6	2,599	65	3,125
В4С	2,52	15	
W	19,25	20	
Смесь 3			
АМг6	2,599	74	3,136
В4С	2,52	6	
W	19,25	20	
Смесь 4			
АМг6	2,599	70	3,065
В4С	2,52	12	
W	19,25	18	

Полученную композитную смесь порошков подвергали консолидации методом искрового плазменного спекания (SPS) в цилиндрической пресс-форме.

Литература

1. Достижения в области композиционных материалов. Под. ред. Дж. Пиатти. М., Металлургия, 1982.
2. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы. – Соросовский Образовательный Журнал. 1995, № 1.
3. Кербер М.Л. Композиционные материалы. Соросовский Образовательный Журнал. 1999, № 5.
4. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Изд. Центр «Академия», 2005. – 192 с.
5. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы.
6. Портной К.И., Заболоцкий А.А., Салибеков С.Е., Чубаров В.М. Классификация композиционных материалов // Порошковая металлургия. - 1977. – N12. – С.70-75.
7. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Вишняков Л.Р. Новые композиционные материалы. – Киев: Вища школа, 1997. – 312 с.
8. Композиционные материалы: Справочник /Под ред. Д.М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.
9. Кондратенко А.Н., Голубкова Т.А. Перспективные технологии получения и области применения наноструктурных металломатричных композитов. // Конструкции из композиционных материалов. 2009, (1), С. 24-25.
10. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
11. Гульбин В.Н., Колпаков Н.С. Облегченные радиационно-защитные композиты. // Научные технологии, 2014 (3), т.15. С. 14.
12. Чернышева Т.А., Курганова Ю.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К., Калашников И.Е., Катин И.В. Композиционные материалы с матрицей из алюминиевых сплавов, упрочненных частицами, для пар трения скольжения. // Покрyтия и материалы специального назначения, 2007, (3) С. 38-49.

13. Васильев В.В. Композиционные материалы. Справочник. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
14. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов, 2010г.
15. Wen, L.; Sun, X. D.; Lu, Q.; Xu, G. X.; Hu, X. Z., Synthesis of yttria nanopowders for transparent yttria ceramics. // Optical Materials 2006, 29, (2-3), 239-245.
16. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Изд. Центр «Академия», 2005. – 192 с.
17. Peuchert U. , Okanoa Y., Menke Y., Reichel S, Ikesue S. Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses. // Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 283–291.
18. Chaim, R.; Marder, R.; Estournes, C., Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles. // Scripta Materialia 2010, 63, (2), 211-214.
19. Vintila R., Charest A., R.A.L. Drew, Brochu M. Synthesis and consolidation via spark plasma sintering of nanostructured Al₅Si₃B₄C composite. // Materials Science and Engineering. 2011. 528. C. 4395-4407.
20. Bhatt J., Balachander N., Shekher S. Synthesis of nanostructured Al-Mg-SiO₂ metal matrix composites using high-energy ball milling and spark plasma sintering. // Journal of Alloys and Compounds.2012.5365.C. 35-40.
21. Барабанно-шаровая мельница // Большая советская энциклопедия: [в 30 т.] / гл. ред. А. М. Прохоров. — 3-е изд. — М.: Советская энциклопедия, 1969—1978.
22. Громилов С. А. Введение в рентгенографию поликристаллов: учеб. пособие / Громилов С. А. – Новосибирск, 2008. - 50 с.
23. Штольц А. К., Медведев А. И., Курбатов Л. В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах: учеб. пособие / Штольц А. К., Медведев А. И., Курбатов Л. В. - ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ - Екатеринбург, 2004. - 23 с.

24. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия, М., 1963. - 122с.
25. Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов, Л., 1973. - 99с.
26. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. 303 с.
27. http://www.rusnanonet.ru/equipment/jeol_jem2100f/
28. Альмяшева О. В., Федоров Б. А, Смирнов А. В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010, Т. 1, № 1. С. 26-36.
29. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. — М.: Высшая школа, 1991. — 319 с.
30. ЗАО «МЕТА» [Электронный ресурс] – URL: <http://www.meta.su/items/341>
31. Mechanism of spark plasma sintering [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.sumitomocorp.co.jp/english/business/index.html>
32. Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В., Усеинов А.С., Львова Н.А. Методы измерения механических свойств наноразмерных // Научное мнение. - 2008.-№4.- С.8-12.
33. http://metallischekiy-portal.ru/marki_metallov/alu/AMg6
34. Spark Plasma Sintering of Aluminum-Magnesium-Matrix Composites with Boron Carbide and Tungsten Nano-powder Inclusions: Modeling and Experimentation [Electronic resource] / E. S. Dvilis [et al.] // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society: Scientific Journal. — 2016. — Vol. 68, iss. 3. — [P. 908-919].
35. Гульбин В.Н., Петрунин В.Ф. Исследование радиационнозащитных нанокмползитов. Физикохимия ультрадисперсных

(нано-) систем. Материалы VIII Всероссийской конференции. М.:Белгород, 2008.

36. Synthesis of nanostructured Al–Mg–SiO₂ metal matrix composites using high-energy ball milling and spark plasma sintering J. Bhatta, N. Balachandera, S. Shekhera, R. Karthikeyanb, D.R. Peshwea, B.S. Murtyb.