

## Исследование структуры УМЗ алюминиевых композитов

Хафизова Э.Д.<sup>†</sup>, Нестеров К.М., Ганеев А.В., Ситдииков В.Д., Исламгалиев Р.К.

<sup>†</sup>ela.90@mail.ru

Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. Карла Маркса, 12, 450000 Уфа

## Investigation of the structure of UFG aluminum composites

E.D.Khafizova, K.M. Nesterov, A.V. Ganeev, V.D. Sitdikov, P. K. Islamgaliev

Ufa State Aviation Technical University, Karl Marks St 12, 450000 Ufa

Предложен новый подход к получению ультрамелкозернистых алюминиевых композитов с применением ионно-плазменного напыления с последующей интенсивной пластической деформацией. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа изучена структура композиционных материалов. Определены их механические свойства и электропроводность в сравнении с образцами, подвергнутыми стандартной обработке.

**Ключевые слова:** алюминиевые композиты, интенсивная пластическая деформация, структура, керамические частицы.

The new approach for processing of ultrafine-grained aluminum composites using ion-plasma sputtering followed by severe plastic deformation has been suggested. Microstructure of composites was studied by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. Mechanical properties and electrical conductivity were estimated in comparison with the samples subjected to standard treatment.

**Keywords:** aluminum composites, severe plastic deformation, structure, ceramic particle.

### 1. Введение

В последние годы большой научный интерес вызывают композиционные материалы, состоящие из металлической матрицы, в которой равномерно распределены микронные частицы упрочняющей фазы. Объемная доля частиц обычно составляет 0,1 - 15%, а в качестве упрочняющей фазы применяют дисперсные частицы оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других тугоплавких соединений [1,2].

Вместе с тем особый интерес вызывают ультрамелкозернистые (УМЗ) композиты, содержащие нанодисперсные керамические частицы, поскольку в этом случае в них можно ожидать повышенные механические свойства.

Известно, что для получения УМЗ материалов в последние годы часто используют методы интенсивной пластической деформации (ИПД), в основе которых лежит применение больших степеней деформации сдвига в условиях низких гомологических температур и высоких давлений [3,4]. В частности, на примере ряда чистых металлов и сплавов было показано, что применение методов ИПД к монолитным крупнозернистым заготовкам ведет к сильному измельчению зеренной структуры до размеров менее 1 мкм [5], а также способствует формированию преимущественно высокоугловых границ зерен [6] в сочетании с высоким уровнем внутренних напряжений [7], а в случае обработки сплавов в них накладываются эффекты, связанные с фазовыми прев-

ращениями в условиях высоких давлений и больших деформаций сдвига [8]. На полученных УМЗ образцах было продемонстрировано, что измельчение зеренной структуры методами ИПД способствует повышению предела прочности и предела выносливости [8], а также ведет к проявлению эффекта высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности [6].

Известны примеры применения методов ИПД к крупнозернистым металлокерамическим композитам, которые позволили сформировать в них ультрамелкозернистую структуру [9,10]. Вместе с тем, существующие композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов содержат в основном керамические частицы, достигающие в размере величин 1-10 мкм и более [11-13].

Экспериментально установлено, что присутствие крупных керамических частиц снижает уровень механических свойств алюминиевых композитов [2]. В тоже время в работе [11] продемонстрировано, что уменьшение размера керамических частиц в нанометрическую область способствует повышению прочности и снижению трещинообразования в крупнозернистых алюминиевых композитах.

Вместе с тем композиционные материалы часто получают методами порошковой металлургии, и поэтому процесс их получения включает приготовление порошковой смеси, формование, спекание, деформационную и термическую обработку при повышенных температурах

Химический состав сплавов.

	Mg	Fe	Si	Cu	Mn	Zn	Ti	Al
АД31	0,550	0,476	0,374	0,083	0,032	0,019	0,009	ост
АД0	<0,0001	0,196	<0,0001	<0,001	0,002	<0,0001	<0,0001	ост

[2], что обычно ведет к формированию крупнозернистой структуры.

Тогда как целью настоящей работы было изучение возможностей нового подхода к получению ультрамелкозернистых композитов, содержащих нанодисперсные керамические частицы.

## 2. Материал и методы исследования

Для получения композитов в настоящей работе было использовано ионно-плазменное напыление керамических покрытий на поверхность тонких листов из алюминиевых сплавов с последующей их консолидацией методом интенсивной пластической деформацией.

В качестве исходного материалы были выбраны технически чистый алюминий марки АД0 и алюминиевый сплав АД31 системы Al-Mg-Si (см табл1).

Для получения тонких листов образцы исходных материалов толщиной 3 мм (сплав АД0) и 2 мм (сплав АД31) были прокатаны при температуре 20°C до толщины 0,28 мм.

Далее листы алюминиевых сплавов АД0 и АД31 были подвергнуты ионно-плазменной обработке на установке «ВАТТ 900-3Д» оснащенной тремя электродуговыми испарителями. Перед ионно-плазменной обработкой поверхность алюминиевого сплава подвергали очистке от оксидной пленки с применением тлеющего разряда в среде аргона. На образцы с двух сторон были нанесены покрытия TiN и TiZr толщиной до 1 мкм.

На следующем этапе заготовки из сплавов АД0 и АД31 диаметром 20 мм, покрытые с двух сторон нитридом титана или циркония, соединяли и подвергали интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) при комнатной температуре под давлением 6 ГПа по 10 оборотов для формирования УМЗ структуры (Рис. 1). В процессе ИПДК материал деформировался сдвигом в условиях квазигидростатического сжатия под действием приложенного давления. Окончательная толщина образцов составила 0,55 мм.

Равномерность распределения частиц в поперечном сечении и вдоль поверхности композитов наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа

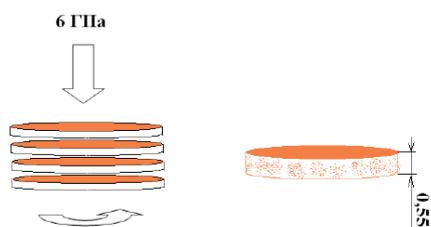


Рис. 1. Схема соединения листовых заготовок алюминиевых сплавов покрытых нитридом титана или циркония для последующей деформации методом ИПДК.

JSM-6490LV, оснащенного приставкой для дифракции обратно отраженных электронов.

Средний размер зерна и частиц изучали в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100, оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа. Объекты для ПЭМ готовили двухсторонней струйной полировкой на приборе Tenipol-5 при температуре -25-(-30)°C и напряжении 20 В в 25% растворе азотной кислоты в метиловом спирте. Однако этот электролит является инертным для керамических включений. Для финального утонения фольг использовали метод ионного утонения на приборе ION SLICER EM-09100IS. Средний размер зерен оценивался методом случайных секущих по данным темнопольным и светлопольным изображениям.

Измерения удельной электрической проводимости проводили при температуре 20°C вихрековым методом используя измеритель ВЭ-27НЦ, основанный на возбуждении вихревых токов в поверхностном слое металла и регистрации их обратного сигнала. Измерение на одном образце проводили 3 раза, за результат измерения приняли среднее арифметическое значение трех результатов измерения.

Микротвердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере Buehler Omnimet по диаметру образцов с шагом 1 мм при нагрузке 0,1 кг и временем выдержки 10 с. РСА проводили на дифрактометре «Rigaku» с излучением CuK<sub>α</sub>. Для определения параметра решетки изучаемого сплава брались рентгеновские отражения с центрами тяжести в интервале углов отражения 2θ равном 34 ÷ 47° и использовалась процедура экстраполяции по Нельсону – Рейли.

## 3. Результаты и обсуждения

### 3.1. Микротвердость и электропроводность

Исследование микротвердости (таблица 2) показало, что применение ИПДК ведет к значительному увеличению значений микротвердости, а электропроводность образцов при этом существенно не меняется.

### 3.2. Структура

В структуре сплава АД0 подвергнутого ИПДК наблюдали равноосные зерна со средним размером 0,5 мкм (Рис. 2а). Присутствие четко выраженного дифракционного контраста толщинных контуров экстинкции свидетельствовало о малом уровне внутренних напряжений в данном структурном состоянии и наличии равновесных границ зерен.

Электронно-микроскопический анализ показал, что в результате ИПДК исходная крупнозернистая структу-

Таблица 2.

Микротвердость и электропроводность алюминиевых композитов.

Обработка	Микротвердость	Электропроводность
АД0	300 ±20 МПа	36,7±0,2 МСм/м
АД0 ИПДК	642 ±13 МПа	35,6±0,5 МСм/м
АД0 + TiNi ИПДК	552±23 МПа	36,5±0,3 МСм/м
АД0 + ZrNi ИПДК	555±30 МПа	35,9±0,2 МСм/м
АД31	800±15 МПа	31,4±0,2 МСм/м
АД31 ИПДК	1470±108 МПа	29±0,8 МСм/м
АД31+ TiNi ИПДК	1316±52 МПа	31,9±0,35 МСм/м
АД31+ ZrNi ИПДК	1286±36 МПа	31,3±0,15 МСм/м

ра другого сплава АД31 также полностью трансформируется в УМЗ со средним размером 250 нм (Рис. 2 б).

При проведении электронномикроскопических исследований было обнаружено, что в сплаве АД31 присутствуют дисперсные частицы круглой формы, со средним размером 20-30 нм. Энергодисперсионный анализ показал, что они принадлежат фазе Mg<sub>2</sub>Si.

В композите АД31 + TiN в процессе ИПДК происходило разрушение покрытия TiN на мелкие дисперсионные включения неправильной формы, чаще прямоугольной или со сколотыми краями, размер которых лежал в интервале от 100 до 150 нм (Рис. 3 а,б).

На светлопольных изображениях структуры хорошо видно, что наличие керамических частиц привело к более сильному измельчению зеренной структуры матрицы в композите АД31 + TiN (рис. 3а) по сравнению со сплавом АД31, подвергнутом аналогичной обработке методом ИПДК (рис. 2 б). В частности зерна матрицы, непосредственно прилегающие к частицам, уменьшились до 150-200 нм.

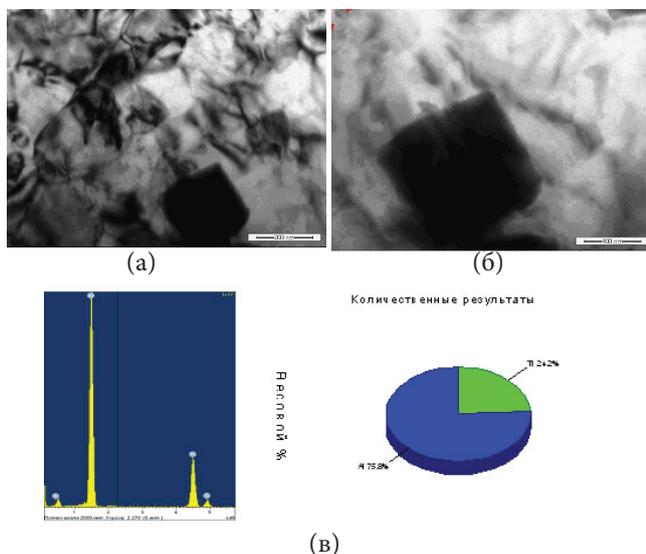


Рис.3. Керамические частицы TiN в алюминиевом сплаве АД31 после ИПДК: (а-б) светлопольное изображение; (в) энергодисперсионный анализ.

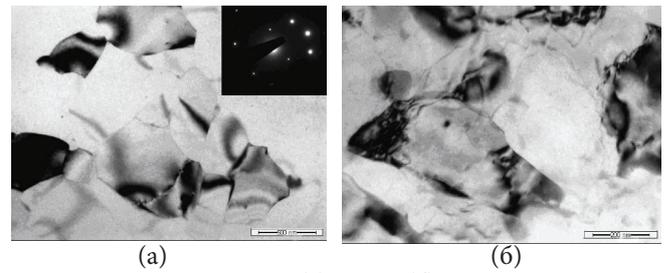


Рис.2. Структура сплава АД0(а) и АД31(б) после ИПДК.

В структуре композита АД31+ZrN (рис. 4 а) после ИПДК были обнаружены более дисперсные частицы нитрида циркония по сравнению с частицами нитрида титана, наблюдавшимися в композите АД31+TiN (рис.3 а,б), подвергнутом аналогичной обработке. Так из рисунка 4а видно, что размер частиц ZrN после ИПДК уменьшился до 50 нм, причем они имели глобулярную форму.

В композите АД31+ZrN матричные зерна вблизи частиц ZrN имели значительно меньший размер около 100 нм по сравнению со сплавом АД31, подвергнутом аналогичной обработке. Внутри зерен, при этом наблюдался сложный дифракционный контраст, связанный с наличием изгибных контуров экстинкции и свидетельствующий о высоком уровне внутренних напряжений и искажений кристаллической решетки вблизи границ зерен (рис. 4б).

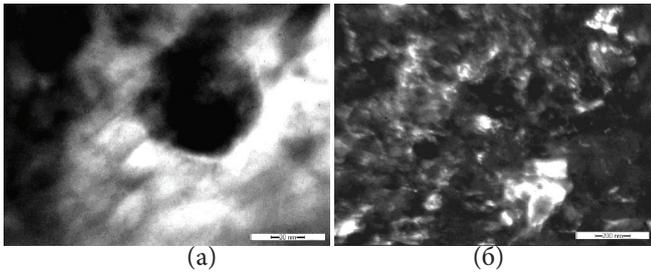
Изучение однородности структуры алюминиевых композитов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что керамические частицы распределены достаточно равномерно в объеме образца (рис. 5). Это подтверждает, что в результате больших пластических деформаций сдвигом в условиях больших гидростатических давлений в композите происходит разрушение напыленных покрытий и остаются дисперсные керамические частицы нанометрических размеров.

На рисунке 5 представлены микрофотографии структуры, показывающие распределение керамических частиц в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, на примере композита АД31+ZrN. Видно, что как в плоскости, соприкасающейся с поверхностью бойка, так и в поперечном сечении сохраняется равномерное распределение частиц, что свидетельствует об однородности структуры полученных ультрамелкозернистых алюминиевых композитов содержащих нанодисперсные керамические частицы нитридов.

Энергодисперсионный анализ керамических частиц наблюдавшихся в сканирующем электронном микроскопе подтвердил, что они являются частицами нитрида титана и нитрида циркония. Например, на рис. 6 приведены участки, с которых сделан энергодисперсионный анализ приведенный в таблице 3.

### 3.3. Рентгеноструктурный анализ

Исследования методом рентгеноструктурного анализа показали существенные различия в интенсивности и ширине рентгеновских пиков в алюминиевых композитах по сравнению с исходными материалами, подвергнутыми аналогичным режимам обработки методом ИПДК.



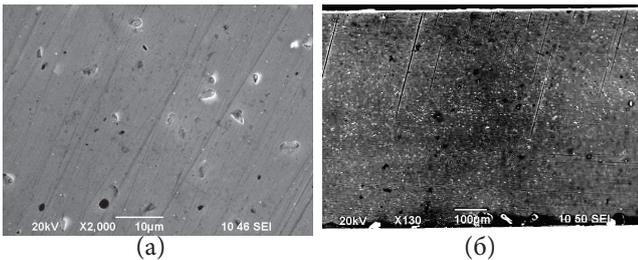
**Рис.4.** Керамическая частица ZrN в алюминиевом сплаве АД31 после ИПДК светлое поле(а) и темное поле(б).

В частности на рисунке 7 представлены рентгенограммы исследованных материалов в различных структурных состояниях. Анализ уширения рентгеновских пиков показал, что сплав АД0 после 10 оборотов ИПДК характеризуется размером ОКР около 70 нм и величиной среднеквадратичных микроискажений около 0,029%. При этом параметр решетки в данном состоянии составил  $a=4,05034\pm 0,00019\text{Å}$ , что незначительно выше от таковой, характерной для чистого алюминия ( $a=4,0500\text{Å}$ ). Присутствие в составе композита частиц TiN и ZrN привело к уменьшению ширины пиков (Таблица 4).

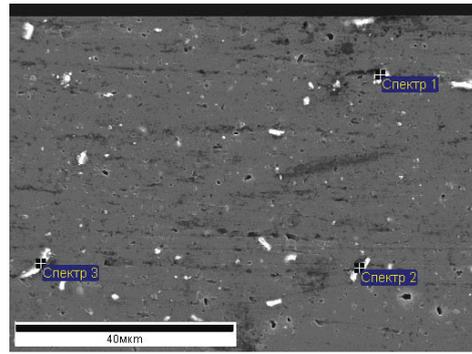
В то же время размер ОКР в алюминиевых композитах АД0+TiN и АД0+ZrN практически не изменился, хотя величина среднеквадратичных микроискажений существенно снизилась. Так, например, после добавления частиц ZrN среднеквадратичные микроискажения уменьшились примерно в два раза. Здесь следует отметить, что величина параметра решетки имеет тенденцию к небольшому уменьшению при добавлении частиц TiN и ZrN.

При ИПД другого алюминиевого сплава марки АД31 микроструктурные характеристики, полученные методом РСА существенно отличались от таковых, полученных для сплава АД0. Например, параметр решетки сплава АД31 после кручения по сравнению со сплавом АД0 существенно вырос и составил  $a=4,05165\pm 0,00009\text{Å}$ . Это свидетельствовало о действии сжимающих напряжений в результате ИПД. Размер ОКР уменьшился до 54 нм, а величина среднеквадратичных микроискажений достигла 0,12%, что указывало на высокую плотность внесенных дефектов.

Присутствие частиц TiN и ZrN привело к уменьшению ширины пиков (Таблица 4) и параметра решетки. Кроме того, значения среднеквадратичных микроискажений снизились до 0,069% и 0,064% при добавлении в сплав алюминия частиц TiN и ZrN соответственно. Уменьшение величины микроискажений кристаллической решетки композитов может быть связано с



**Рис.5.** Микрофотографии структуры в сканирующем электронном микроскопе иллюстрирующие равномерное распределение керамических частиц в алюминиевом композите АД31+ZrN: (а) в плоскости соприкасающегося с плоскостью бойка; (б) в поперечном сечении.

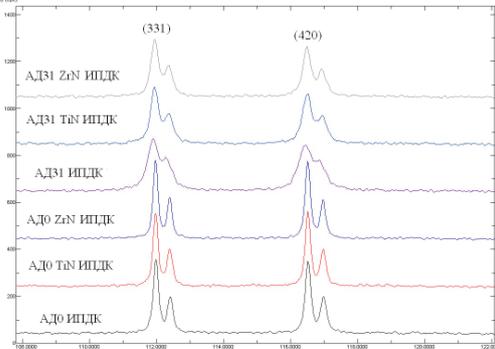


**Рис.6.** Микрофотография структуры алюминиевого композита, иллюстрирующая место выбранное для энергодисперсионного анализа в сканирующем электронном микроскопе АД0+ZrN.

**Таблица 3.**

Содержание элементов в композите АД0+ZrN на участке, отмеченных на рисунке 6.

Спектр	C	N	O	Al	Fe	Cu	Zr
Спектр 1	13.20	6.15	4.09	16.26		0.33	59.97
Спектр 2	10.16	3.79	2.22	18.79	0.24		64.80
Спектр 3	17.30	4.26	2.58	16.43			59.43



**Рис.7.** Рентгенограммы алюминиевых сплавов АД0 и АД31 в различных структурных состояниях.

**Таблица 4.**

Параметры РСА алюминиевых сплавов АД0 и АД31 в различных структурных состояниях.

Состояние	FWHM		a, Å	ОКР	$\langle \epsilon \rangle, 10^{-4}$
	(331)	(420)			
АД0 ИПДК	0.183	0.196	4,05034(19)	70	2,9
АД0 TiN ИПДК	0.176	0.182	4,05029(12)	72	2,2
АД0 ZrN ИПДК	0.162	0.173	4,05030(18)	72	1,5
АД31 ИПДК	0.384	0.460	4,05165(9)	54	12,1
АД31 TiN ИПДК	0.280	0.325	4,0505(4)	57	6,9
АД31 ZrN ИПДК	0.277	0.282	4,0509(2)	61	6,4

меньшей плотностью дислокаций. Как известно, в наноструктурных материалах высокая плотность дислокаций наблюдается обычно вблизи границ зерен [14]. А в случае нанокompозитов увеличивается доля межфазных границ между нанозернами матричного сплава и нанодисперсными керамическими частицами. Вблизи этих межфазных границ может накапливаться меньшая плотность дислокаций по сравнению с границами зерен в матричном сплаве.

### Заключение

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что применение метода ионно-плазменного распыления в сочетании с интенсивной пластической деформацией позволяет получать ультрамелкозернистые алюминиевые композиты с размером зерен менее 200 нм, размером областей когерентного рассеяния менее 75 нм, содержащие дисперсные керамические частицы нитридов титана и циркония с размером примерно 100 нм.

Ультрамелкозернистые алюминиевые композиты АД31+TiN и АД31+ZrN демонстрируют повышенные более чем в 2 раза значения микротвердости по сравнению с исходным материалом, при этом величина электропроводности в разработанных алюминиевых композитах существенно не меняется.

*Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», государственный контракт №14.513.11.0041.*

### Литература

1. N.Chawla, K.K.Chawla. Metal Matrix Composites, U.S.A., Springer Science. 402 (2006).
2. S.Suresh, A.Mortensen, A.Needleman. Fundamentals of Metal Matrix Composites, U.S.A., Butterworth-Heinemann. 342 (1993).
3. R.Z.Valiev. Int. J. Mat. Res. **100** (6), 757 (2009).
4. Y.Beygelzimer, R.Z.Valiev, V.Varyukhin. Materials Science Forum. **97**, 667-669 (2011).
5. M.A.Nikitina, R.K.Islamgaliev, A.F.Kamalov. Reviews on Advanced Materials Science. **25**(1), 74 (2010).
6. N.F.Yunusova, R.K.Islamgaliev, R.Z.Valiev. Metals. **2**, 21 (2004) (in Russian) [Н.Ф. Юнусова, Р.К. Исламгалиев, Р.З.Валиев. Металлы, **2**, 21 (2004)].
7. G.Nurislamova, X.Sauvage, M.Murashkin, R.Islamgaliev, R.Valiev. Phil. Mag. Lett. **88** (6), 459 (2008).
8. O.Kulyasova, R.K.Islamgaliev, B.Mingler, M.Zehetbauer. Mat. Sci. Eng. A. **503**, 176 (2009).
9. R.Z.Valiev, R.K.Islamgaliev, N.F.Kuzmina, Y.Li, T.G.Langdon. Scripta Mater. **40**, 117 (1999).
10. R.S.Mishra, R.Z.Valiev, S.X.McFadden, R.K.Islamgaliev, A.K.Mukherjee. Scripta Mater. **40**, 1151 (1999).
11. C.F. Deng, D.Z. Wang, X.Y. Zhang, A.B. Li. Mater. Sci. Eng. A. **444**, 138 (2007).
12. J.M. Torralba, C.E. da Costa, F. Velasco. Journal of Materials Processing Technology 133, 203 (2003).
13. T.W. Clyne, P.J. Withers. An Introduction to Metal Matrix Composites, UK, Cambridge University Press. 350 (1993).
14. R.Z.Valiev, R.K.Islamgaliev, I.V.Alexandrov. Progress in Materials Science. **45**, 103 (2000).