

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ АЛЛОТРОПНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ УГЛЕРОДА

© 2017

Н.И. Веткасов, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология машиностроения»

А.И. Капустин, заведующий лабораторией

В.В. Сапунов, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология машиностроения»

Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск (Россия)

Ключевые слова: композиционный материал; алюминий; аморфный углерод; графит; углеродные нанотрубки; механическое легирование; композиционные гранулы; область когерентного рассеивания.

Аннотация: В основу технологии синтеза дисперсно-упрочненных композитов положено применение процесса механического легирования (МЛ) порошковых материалов. МЛ позволяет создавать активные состояния в твердом теле матричного материала, которые являются центрами физического и химического взаимодействия между фазами компонентов порошковых композиций. В статье приведен обзор отечественных и зарубежных публикаций, посвященных исследованию процесса МЛ алюминиевого порошка различными формами углерода. Разработана базовая технология МЛ матричного порошка алюминия марки ПАД-1 техническим углеродом марки К 354. Исследованы процессы МЛ порошка алюминия графитом и углеродными нанотрубками (УНТ), как в части разработанных режимов МЛ, так и в части обеспечения высоких физико-механических характеристик синтезируемых в процессе МЛ порошка алюминия композиционных гранул, являющихся полуфабрикатом для получения композиционных материалов (КМ). Определены основные стадии формирования порошковых композиций на основе алюминия в процессе МЛ алюминиевого порошка аллотропными модификациями углерода. Показаны результаты анализа поэтапного изменения морфологии (поэтапной эволюции) обрабатываемых порошковых смесей матричного материала и легирующей добавки в процессе формирования композиционных гранул с требуемыми физико-механическими параметрами.

Представлены результаты рентгенофазового анализа композиционных гранул, легированных техническим углеродом К 354 и графитом ГЛ-1, на разных стадиях их формирования и обработки, отражающие достижения требуемой трансформации их внутренней структуры и фазового состава.

Проанализированы особенности протекания процесса МЛ алюминиевого порошка марки ПАД-1 одностенными углеродными нанотрубками марки TUBALL. Обоснована необходимость поиска методов и технологий предварительной (непосредственно перед процессом МЛ) гомогенизации обрабатываемой смеси ПАД1-TUBALL.

ВВЕДЕНИЕ

Новые композиционные дисперсно-упрочненные материалы являются важным направлением современного развития техники. В частности, все большее применение находят композиционные материалы этого класса на основе алюминия [1–3]. Они имеют благоприятное сочетание эксплуатационных свойств: конструкционных, антикоррозионных и др. [4–6].

В основу технологии синтеза дисперсно-упрочненных композитов положено применение процесса механического легирования (МЛ) порошковых материалов. МЛ позволяет создавать активные состояния в твердом теле матричного материала, которые являются центрами физического и химического межфазного взаимодействия компонентов порошковых композиций [7–9].

Получение порошковой композиции для последующего формирования композитных наноструктурированных материалов $Al-Al_4C_3$, $Al-Al_4C_3-Al_2O_3$, $Al-C$, $Al-CNT$ – перспективных материалов для применения в авиастроении и машиностроении – является актуальной задачей, поскольку композит обладает уникальными свойствами, недостижимыми при других методах производства [10–12].

Известно, что эффективность МЛ в первую очередь определяется равномерностью дисперсии наноразмерных частиц углерода в алюминиевой матрице [13–15]. При этом повторная деформация, холодная сварка и фрагментация частиц во время процесса МЛ вызывают изменение морфологии в углеродных наполнителях

и могут даже привести к их полному разрушению в случае использования жестких режимов легирования. В частности, углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть преобразованы в короткие и открытые трубки из-за локально генерируемого высокого давления от соударений между шарами в механическом реакторе [13; 16]. Кроме этого, в процессе МЛ могут образовываться аморфные, а также разрушенные трубчатые структуры [17]. В других исследованиях утверждается, что холодная сварка частиц алюминиевой матрицы вокруг УНТ защищает их от повреждений [18]. В работе [19] отмечается, что карбидные наноструктуры преимущественно формируются в местах структурного беспорядка, нанодфектов и открытых концов многостенных углеродных нанотрубок. Сообщается, что реакция между поврежденными УНТ и алюминием может происходить при более низкой температуре в процессе МЛ [20]. В ряде публикаций приводится информация о влиянии таких параметров, как продолжительность процесса МЛ [21], интенсивность легирования [22], атмосфера процесса [23] и размер исходного порошка алюминия [13], на степень повреждения УНТ в процессе МЛ.

К настоящему времени рядом исследователей уже получены образцы композитных материалов с удовлетворительными физико-техническими характеристиками на основе применения различных методов МЛ и консолидации порошковой композиции $Al-C$. Однако эти работы были выполнены без достаточно глубокого анализа трансформации формы и физико-механического

состояния исходных порошков и порошковых композиций непосредственно в процессе МЛ. Также не определены условия и режимы достижения параметров легированных алюминиевых порошков, обеспечение и воспроизводимость физико-механических свойств которых является необходимым условием получения готового композита с требуемыми физико-механическими свойствами.

В настоящей статье представлены результаты исследований процесса МЛ порошка алюминия марки ПАД-1 углеродом трех аллотропных модификаций – техническим углеродом марки К 354, графитом серебристым литейным марки ГЛ-1 и одностенными углеродными нанотрубками TUBALL, реализованного по разработанной авторами базовой технологии МЛ. Исследования выполняли с целью поиска путей эффективного синтеза композиционных гранул с заданными физико-механическими характеристиками, в частности, решали задачу разработки процессов МЛ алюминия техническим углеродом, графитом, а также одностенными УНТ с обеспечением прироста предела прочности не ниже чем на 60 % относительно материала алюминиевой матрицы.

Под композиционными гранулами понимаются гранулы, формирующиеся в результате многократной холодной сварки частиц матричного алюминиевого порошка в процессе его МЛ углеродом.

Описаны подходы к осуществлению процесса МЛ, обеспечивающего синтез композиционных гранул с дисперсно-упрочненной структурой, обладающих физико-механическими характеристиками, обеспечение которых является необходимым и достаточным условием для успешного применения этих композиционных гранул в качестве полуфабрикатов для изготовления готовых металлматричных композитов системы Al–C с заданными прочностными свойствами.

При этом следует иметь в виду, что качественный КМ из композиционных гранул с заданными свойствами может быть получен только при условии оптимизации всех последующих операций их компактирования, термомеханической и термической обработки.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения экспериментальных образцов композиционных гранул использовали следующие исходные материалы: порошок алюминиевый первичный дисперсный марки ПАД-1 (СТО22436138-006-2006), порошок углерода технического К 354 (ГОСТ 7885), графит кристаллический литейный ГЛ-1 (ГОСТ 5279), одностенные углеродные нанотрубки TUBALL 01RW01 (ТУ 2166-001-91735575-2014).

Алюминиевый порошок предварительно просеивали через сито с размером ячейки 30 мкм. Гранулированный порошок аморфного углерода подвергали предварительному измельчению в механическом реакторе (МР) в течение 10 мин с целью разрушения гранул и агломератов. Модельные порошковые композиции (шихты) (таблица 1) для получения композиционных гранул приготавливали с использованием высокоточных весов ВЛ-210.

Процесс легирования проводили в МР оригинальной конструкции, которая включает два внутренних виброэлемента, закрепленных на единой горизонтальной оси, создающих вибросиловые воздействия на шаровые помольные тела в двух взаимно перпендикулярных направлениях с фазовым сдвигом 30°. Кроме этого, в рабочей камере установлены специальные элементы конструкции, образующие внутренние конические поверхности с различными углами при вершине с двух сторон рабочей камеры. Углы при вершине определяли эмпирическим путем. Данные элементы выполняли функцию поворота плоскости вибрации с формированием встречно направленных потоков шаров, чем достигается увеличение интенсивности механического истирания и «холодной сварки». МР оснащен устройством отбора проб шихты (пробоотборником) и помольных тел, позволяющим проводить анализ шихты и величины плакирующего слоя на помольных телах в любой момент времени процесса МЛ.

Морфологию и размер частиц порошка ПАД-1 и композиционных гранул оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа PHENOM Pro X и цифрового микроскопа Dino-Lite AM4112PT. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М в Си-излучении, при этом по уширению дифракционных линий определяли размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) композиционных гранул [24; 25]. Размер ОКР, как правило, отождествляют со средним размером кристаллитов. При этом размер ОКР обычно несколько ниже результатов определения размера кристаллитов с помощью электронной микроскопии, поскольку ОКР соответствует внутренней (упорядоченной) области кристаллитов и не включает сильно искаженные границы [26; 27].

Микротвердость измеряли при помощи твердомера Tukon 1102 Micro Vickers методом Виккерса. Нагрузку индентора варьировали в диапазоне от 10 до 100 г. Время выдержки составляло 10 с. Микротвердость, а также рентгенофазную и рентгеноструктурную характеристики композиционных гранул и порошка ПАД-1 измеряли до термообработки в составе моноблоков (диаметр 15 мм, высота 5 мм), полученных омоноличиванием порошка

Таблица 1. Рецептуры модельных порошковых композиций (шихты) и получаемых из них композиционных гранул

Обозначение модельных порошковых композиций	Материал основной фракции	Доля наполнителей, масс. %			Обозначение композиционных гранул
		К 354	ГЛ-1	TUBALL	
ПК1	ПАД-1 СТО22436138-006-2006	5	–	–	КГ1
ПК2		–	5	–	КГ2
ПК3		–	–	1	КГ3
ПК4*		–	–	–	–

*Образец ПК4 представляет собой исходный порошок ПАД-1.

и гранул эпоксидной смолы, а после термообработки – как в составе моноблоков, так и в составе компактов (диаметр 21 мм, высота 7 мм), полученных холодным прессованием при давлении 600 МПа.

Анализ полноты внедрения технического углерода и графита в матрицу алюминиевого порошка оценивали по содержанию свободного углерода в шихте после исследуемой стадии легирования. Для этого применяли оригинальную экспресс-методику обнаружения свободного углерода в шихте [28]. Заметим, что эту авторскую методику применяли при мониторинге полноты усвоения легирующего элемента матричным алюминием в процессе МЛ техническим углеродом и графитом, а в случае легирования УНТ – для оценки сохранности (отсутствия аморфотизации) УНТ в процессе формирования композиционных гранул при МЛ.

Базовую технологию МЛ отработывали на рецептуре ПК1 (см. таблицу 1). При этом варьировали режимы, отличающиеся соотношением массы шаров и порошка, временем легирования, частотой вращения вибратора, конструктивными элементами МР, атмосферой, в которой выполняли процесс. Впоследствии базовая технология была адаптирована для каждой отдельной рецептуры.

При адаптации разработанной базовой технологии при применении в качестве легирующих элементов графита или углеродных нанотрубок достаточно было уточнить ее в части определения (корректировки) длительности каждой из двух ее основных стадий и, соответственно, общей длительности процесса МЛ.

Разработанная базовая технология МЛ матричного порошка ПАД-1 техническим углеродом К354 имела следующие параметры (при ее реализации с применением авторской конструкции двухвибраторного МР): число оборотов вибратора – 600 об/мин (с применением реверса через каждые 30 мин); мелющие тела – шары из стали ШХ15 диаметром 10 мм; массовое соотношение шаров и шихты – 55:1. В ходе процесса производили периодический поворот (по часовой, а затем против часовой стрелки) рабочей камеры вокруг оси через каждые 15 мин на угол 90°. Длительность первой стадии процесса МЛ составила 60 мин, общая длительность процесса – 150 мин. Обработку производили в воздушной среде.

Образцы композиционных гранул и компактов из них выборочно подвергали термообработке в воздушной среде на двух режимах. Первый режим (Т1) предусматривал нагрев брикетов до температуры 400 °С и выдержку 30 часов при этой температуре, второй (Т2) – нагрев до температуры 530 °С и выдержку 3 часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследовали эффективность технологии, разработанной на основе предложенной авторами концепции двухстадийного протекания процесса легирования алюминиевой матрицы углеродом, согласно которой любой процесс МЛ в системе Al-C проходит в две основные стадии. В ходе исследования процесса МЛ матричного алюминия углеродом подтвердилась двухстадийность его протекания и необходимость правильного определения длительности каждой стадии при применении в качестве легирующих элементов различных форм углерода.

Установлено, что на первой стадии происходит «усвоение» матричным материалом легирующей добавки. Вначале наблюдается измельчение порошка исходной

шихты с уменьшением ее насыпной массы, а затем укрупнение (в результате соединения холодной сваркой частиц деформируемого исходного матричного алюминиевого порошка с захватом легирующего материала и образованием композиционных гранул), как правило, до достижения насыпной плотности, близкой к исходному значению плотности обрабатываемой шихты (рис. 1). В этот же период происходит уменьшение концентрации легирующего углерода в шихте в связи с его переходом в массив начинающих формироваться композиционных гранул (рис. 2). Химический состав и структура композиционных гранул на этой стадии еще не стабилизированы. Легирующий компонент распределяется равномерно по объему композиционных гранул. В проводимых исследованиях критерием завершения этой стадии принят уровень свободного углерода в шихте не более 0,1 % от общей массы шихты.

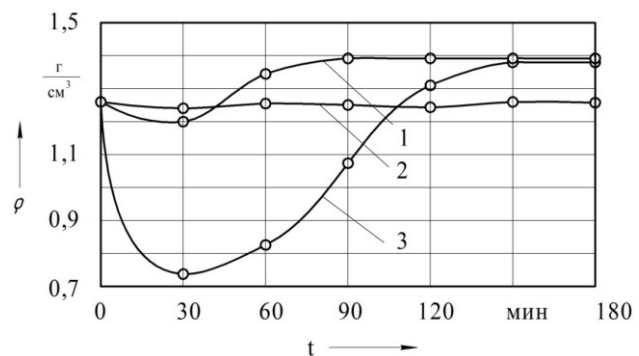


Рис. 1. Изменение насыпной плотности шихты в процессе МЛ:

1 – образец ПК1; 2 – образец ПК3;
3 – образец ПК2 (см. таблицу 1)

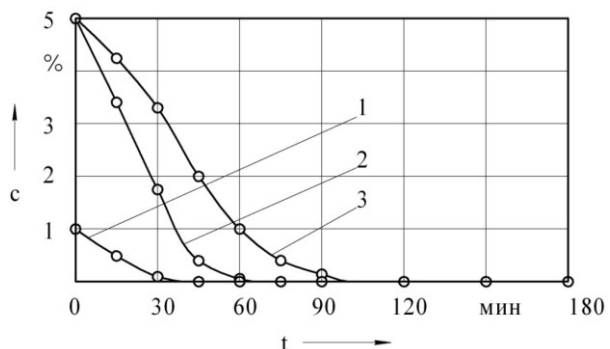


Рис. 2. Изменение концентрации свободного углеродного наполнителя в шихте при МЛ:

1 – образец ПК3; 2 – образец ПК1;
3 – образец ПК2 (см. таблицу 1)

На этой стадии также происходит формирование плакирующего слоя на помольных телах и внутренних поверхностях МР, близкого по составу композиционным гранулам.

На второй стадии, в так называемом установившемся режиме МЛ, происходит активное окончательное формирование внутренней структуры композиционных

гранул, уже полностью «усвоивших» легирующий углерод, с некоторым изменением их формы и, соответственно, гранулометрического состава. Процессы второй стадии МЛ проходят в условиях сформировавшегося плакирующего слоя, который находится в состоянии равновесного массообмена с обрабатываемыми композиционными гранулами. На этой стадии происходит определенный разогрев смеси, помольных тел и элементов конструкции МР. Растет количество дефектов решетки матричного материала, активизируются процессы холодной сварки, интенсивно происходит образование зон твердого раствора Al(C), пронизывающих матрицу композиционных гранул и являющихся зародышами образования упрочняющей фазы карбида алюминия. Микротвердость композиционных гранул нарастает по линейному закону, достигая установившегося максимума (таблица 2).

Исходя из полученных значений микротвердости композиционных гранул, произвели оценочные расчеты предела текучести КМ, изготавливаемого из этих гранул. Прогнозируемый предел текучести КМ при растяжении σ_T рассчитывали с использованием соотношения [29; 30]

$$\sigma_T = HV / (3,0 \pm 0,1),$$

где HV – микротвердость, МПа.

Это выражение авторы [29; 30] рекомендуют именно для КМ на основе алюминия, изготовленных из композиционных гранул, полученных методом МЛ.

Критерием завершенности второй стадии и процесса МЛ в целом являлось достижение микротвердости композиционных гранул максимального установившегося значения.

Результаты исследований показали, что вид аллотропной формы наноразмерного углеродного наполнителя оказывает существенное влияние на интенсивность процесса МЛ и гранулометрический состав син-

тезируемых композиционных гранул (таблица 3). Так, при обработке порошковых композиций из алюминиевого порошка с размером частиц не более 30 мкм с содержанием аморфного углерода и графита в количестве 5 % (образцы ПК1 и ПК2) практически не происходит образование композиционных гранул (КГ1, КГ2) размером более 700 мкм на всем протяжении процесса. При этом в ходе МЛ порошковой композиции ПК2 формируются композиционные гранулы (КГ2) меньших размеров. При обработке порошковой композиции с содержанием УНТ в количестве 1 % (образец ПК3) уже через один час после начала процесса МЛ происходит интенсивное образование композиционных гранул (КГ3) размером более 700 мкм (см. таблицу 3).

Исследования специфики протекания процесса МЛ алюминиевого порошка марки ПАД-1 одностенными углеродными нанотрубками TUBALL в реализованных в рамках настоящей работы базовых режимах легирования техническим углеродом и графитом показали, что имеет место интенсивная конгломерация порошковой смеси с образованием крупных композиционных гранул с ярко выраженными линиями раздела между более мелкими гранулами, входящими в их состав. Полученные композиционные гранулы, хотя и имеют микротвердость в три раза выше, чем легируемый матричный алюминиевый порошок, однако уступают микротвердости гранул, полученных легированием техническим углеродом и графитом, в 1,3 и 1,1 раза соответственно (см. таблицу 2). Это, вероятно, является следствием неравномерного объемного распределения нанотрубок в обрабатываемой порошковой композиции, приводящего к некоторому ухудшению качества холодной сварки в процессе формирования готовых композиционных гранул из более мелких в местах скопления нанотрубок.

В связи с этим возникает необходимость решения задачи разработки эффективной технологии предварительной гомогенизации смеси порошка алюминия и УНТ перед МЛ.

Таблица 2. Физико-механические свойства композиционных гранул

Обозначение композиционных гранул и компактов	Режим термообработки	Микротвердость, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа	Плотность получаемого компакта, г/см ³
КГ1	–	1025	342	2,4
КГ1Т2	Т2	1086	362	
КГ2	–	856	285	
КГ2Т2	Т2	893	298	
КГ3	–	756	252	
КГ3Т2	Т2	778	260	
ПК4	–	254	85	

Примечание: до термообработки микротвердость композиционных гранул (КГ1, КГ2, КГ3) и порошка ПАД-1 (ПК4) измеряли в составе моноблоков, омоноличенных эпоксидной смолой, а после – в составе компактов (КГ1Т2, КГ2Т2, КГ3Т2), полученных холодным прессованием гранул при давлении 600 МПа и прошедших термообработку в режиме Т2.

Таблица 3. Фракционное распределение (гранулометрический состав) композиционных гранул после МЛ

Обозначение композиционных гранул	Гранулометрический состав, масс. %			
	0–63 мкм	63–140 мкм	140–700 мкм	>700 мкм
КГ1	2,2	27,8	68,1	1,9
КГ2	18,6	40,7	40,2	0,5
КГ3	–	1,4	79,0	19,6

Анализ трансформации морфологии и размеров исходного порошка (рис. 3) и композиционных гранул (рис. 4, рис. 5) непосредственно в процессе МЛ проводили на различных этапах процесса МЛ. На первых этапах процесса МЛ наблюдается измельчение компонентов, затем образование частиц чешуйчатой формы (рис. 4 а, 4 б, 5 а, 5 б), сопровождающееся снижением насыпной плотности обрабатываемой шихты. В про-

цессе многократной холодной сварки частиц с образованием композиционных гранул происходит их объемное увеличение и уплотнение с одновременным увеличением насыпной плотности (рис. 4 в, 4 г, 5 в, 5 г, 5 д).

Сравнительный анализ морфологии готовых композиционных гранул после завершения процессов МЛ показал следующее. На поверхности композиционных гранул, легированных техническим углеродом и графитом,

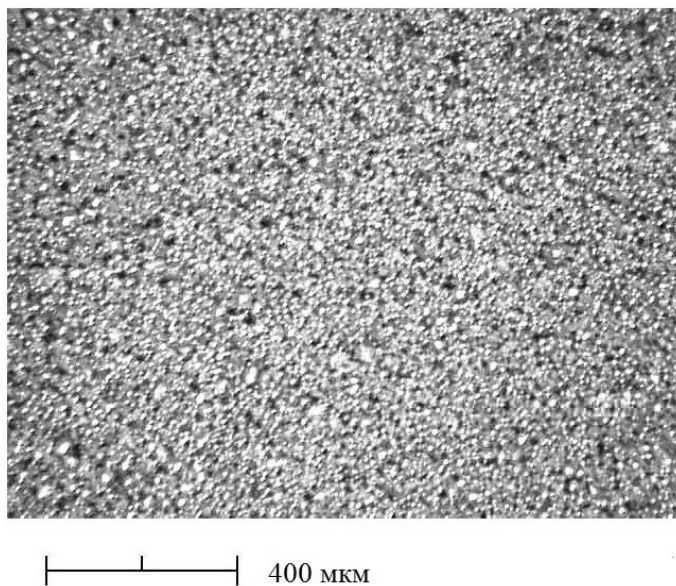


Рис. 3. Исходный порошок алюминия ПАД-1 (ПК4)

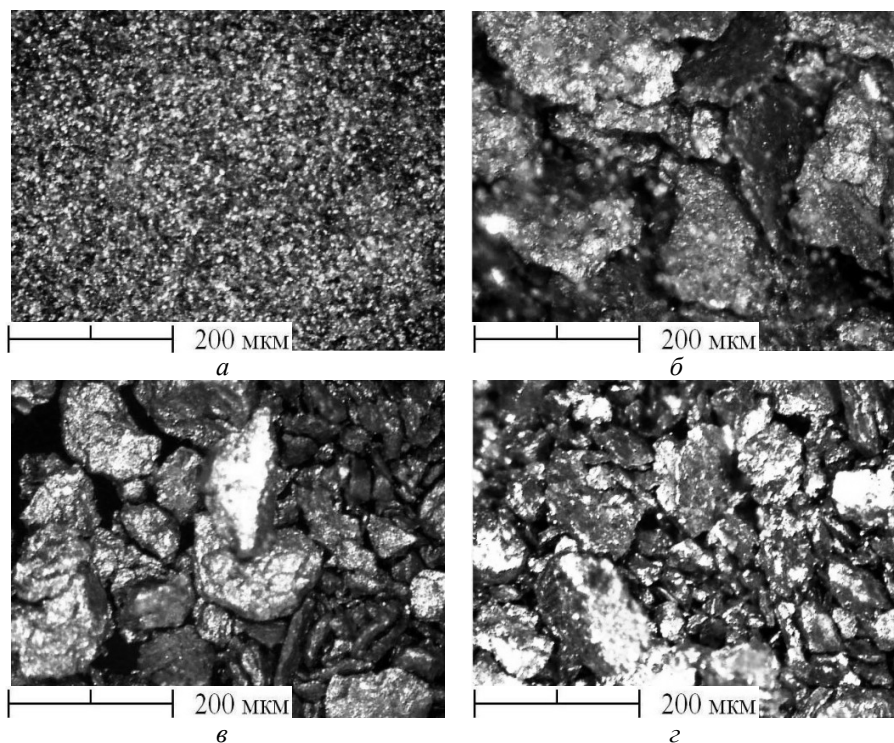


Рис. 4. Формирование композиционных гранул КГ1 на различных этапах МЛ (x400):
а-г – образцы шихты после 30, 60, 90, 120 мин обработки соответственно

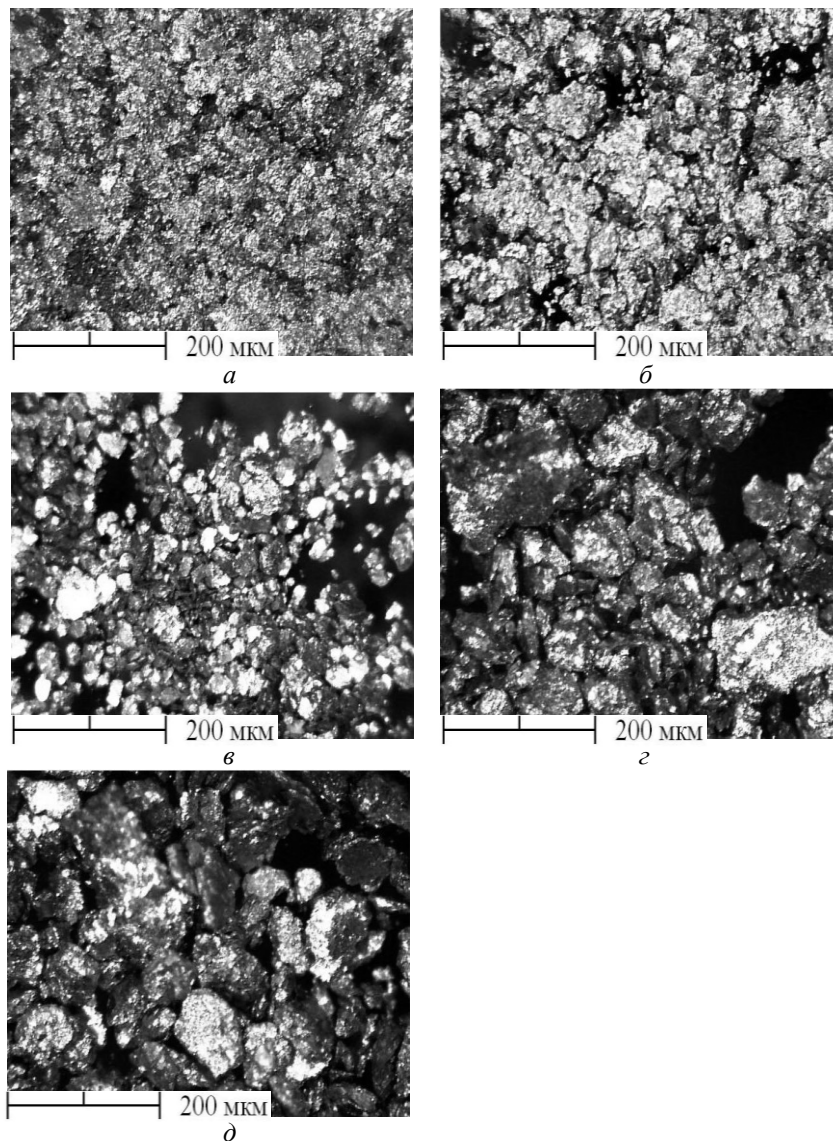


Рис. 5. Формирование композиционных гранул КГ2 на различных этапах МЛ (x400):
а–д – образцы шихты после 30, 60, 90, 120, 150 мин обработки соответственно

хорошо видно, что они состоят из более мелких гранул, постепенно формировавшихся в процессе МЛ и прочно сваренных между собой. Более наглядно это демонстрируется на образцах КГ1, легированных техническим углеродом (рис. 6 а). При этом композиционные гранулы, полученные при легировании графитом (см. таблицу 3), отличаются меньшими общими размерами и состоят из меньших составляющих композиционных частиц (рис. 6 б). Это можно объяснить влиянием антифрикционных свойств графита и меньшей интенсивностью процесса холодной сварки.

На поверхности готовых композиционных гранул, полученных при использовании в качестве легирующего элемента УНТ и отличающихся преобладанием в гранулометрическом составе крупных гранул (см. таблицу 3), образующихся в результате интенсивной конгломерации порошковой смеси, имеют место отчетливые границы раздела между более мелкими композиционными гранулами, не соединенными холодной сваркой в единое прочное целое (рис. 6 в, 6 г).

Рентгенофазовый анализ скомпактированных композиционных гранул, выполненный с целью оценки полученных структурных и фазовых параметров, дал следующие результаты (см. рис. 7).

Дифрактограммы исходного порошка ПАД-1, а также образцов, скомпактированных из композиционных гранул, легированных техническим углеродом (образцы КГ1), не прошедших термическую обработку, содержат только рефлексы, соответствующие дифрактограмме исходного порошка алюминия.

Дифрактограмма образца, легированного аморфным углеродом после термообработки по режиму Т1 (образец КГ1Т1), выполненная при уменьшении шага сканирования в пять раз ($0,02^\circ$), выявила слабые рефлексы (на рис. 7 а, на линии 2, выполненной с шагом $0,1^\circ$, не показаны), характерные для карбида алюминия и свидетельствующие о появлении зародышей химического соединения.

После термообработки по режиму Т2 (образец КГ1Т2, рис. 7 а, линия 3) интенсивность данных рефлексов

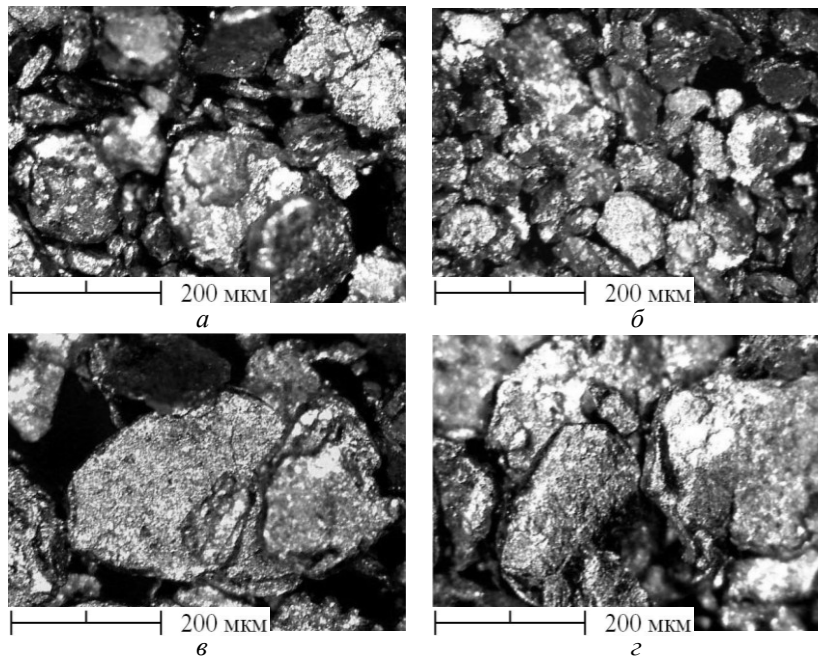


Рис. 6. Композиционные гранулы после завершения МЛ (x400):
а – образец КГ1; б – КГ2; в, г – образцы КГ3

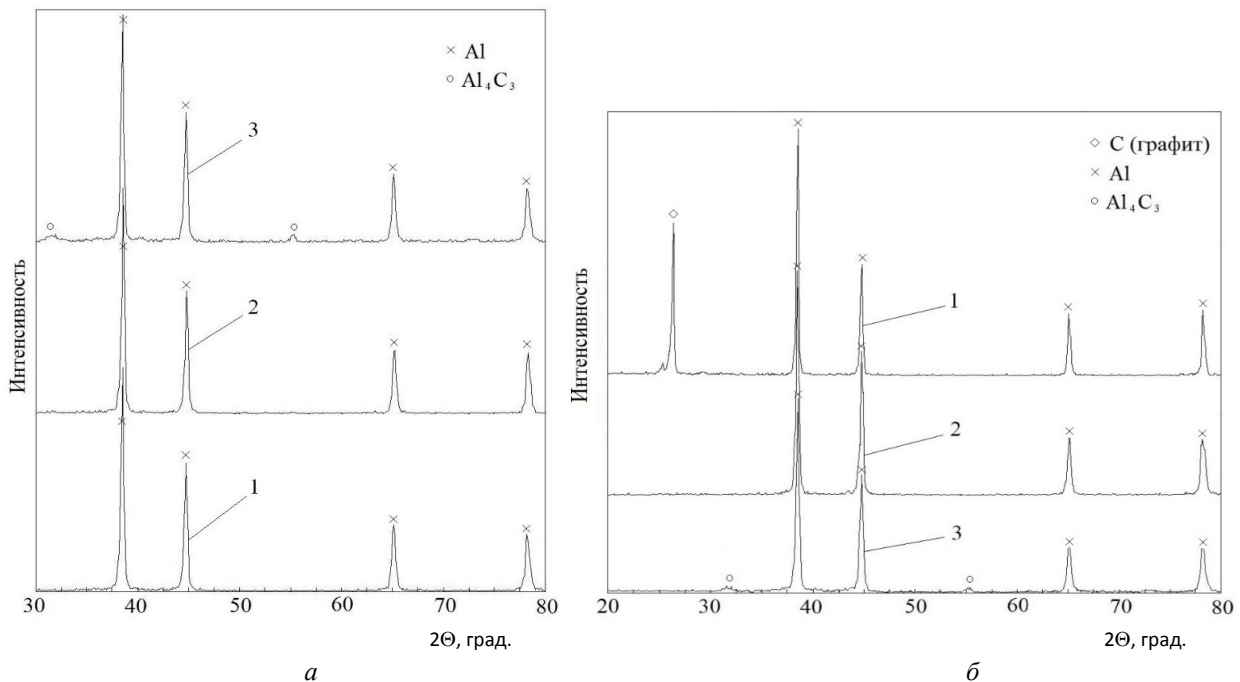


Рис. 7. Дифрактограммы образцов, скомпактированных из механически легированных композиционных гранул:
а – с содержанием аморфного углерода 5 % (1 – образец КГ1; 2 – образец КГ1Т1; 3 – образец КГ1Т2);
б – с содержанием графита 5 %: (1 – образец ПК2; 2 – образец КГ2; 3 – образец КГ2Т2)

существенно увеличивалась, что свидетельствует, в частности, о выводе из твердого раствора части аморфного углерода и его участии в образовании упрочняющих фаз карбида алюминия. Атомы освобожденного углерода, согласно принятым представлениям [31; 32], начинают участвовать как в укрупнении уже образовавшихся частиц карбида алюминия, так и в образовании новых частиц карбидов, что приводит к увеличению

их количества в объеме композиционных гранул. Во время термообработки происходит рост уже имевшихся «зародышей» карбидов алюминия, которые возникли в результате синтеза композиционных гранул в процессе МЛ, а также образование и рост новых карбидов Al_4C_3 [5].

Анализ дифрактограмм образцов, содержащих графит, показал следующее.

На дифрактограмме образца, скомпактированного из исследуемой шихты, содержащей 5 % графита, до проведения процесса МЛ присутствовала четкая линия графита (рис. 7 б, линия 1).

На дифрактограмме образца, скомпактированного из композиционных гранул, полученных после МЛ, линия графита отсутствует (рис. 7 б, линия 2).

На дифрактограмме этого же компакта после термической обработки по режиму Т2 зафиксированы рефлексы Al_4C_3 , что указывает на практически полную аморфотизацию графита в процессе МЛ с формированием аморфной фазы углерода, участвующего в образовании карбида алюминия в композиционных гранулах (рис. 7 б, линия 3).

На дифрактограммах композиционных гранул с УНТ отмечено отсутствие рефлексов карбида алюминия как непосредственно после МЛ, так и после термической обработки по режиму Т2, что свидетельствует о сохранности нанотрубок (отсутствии или незначительной их аморфотизации при легировании в исследованном процессе МЛ). При этом, как и в композиционных гранулах с техническим углеродом и графитом, было зарегистрировано увеличение ширины рентгеновской линии $\beta 111$, по сравнению с ее шириной для исходного матричного порошка ПАД-1, свидетельствующее об уменьшении размеров ОКР. Принимая в качестве характеристики наноразмерной структуры композиционных гранул, получаемых в результате МЛ, размеры ОКР, которые определялись по ширине дифракционных линий [24; 25], установили, что формирование внутренней структуры композиционных гранул сопровождается уменьшением размеров ОКР, а именно средние размеры ОКР уменьшились с 93,4 нм у исходного порошка ПАД-1 до 34,4 нм у гранул, легированных техническим углеродом К 354, до 22,1 нм – у гранул, легированных графитом ГЛ-1, и до 39,5 нм – у гранул, легированных УНТ TUBALL.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология МЛ алюминиевого порошка ПАД-1, обеспечивающая получение композиционных гранул с микротвердостью, превышающей микротвердость исходного порошка не менее чем в 4 раза при легировании техническим углеродом, в 3,5 раза – при легировании графитом и в 3 раза – при легировании УНТ.

2. Подтверждена предложенная авторами концепция двухстадийности протекания процесса МЛ. На первой стадии происходит усвоение углерода алюминием, на второй – формирование внутренней нанокристаллитной структуры композиционных гранул.

3. Доказана возможность применения в качестве легирующего элемента графита кристаллического, при этом процесс должен происходить практически до полной аморфотизации графита с образованием упрочняющей фазы карбида алюминия.

4. Применение в качестве легирующего элемента УНТ требует обязательной предварительной гомогенизации смеси «матричный порошок – УНТ» непосредственно перед операцией МЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-43-732150 р_офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ostovan F., Matori K.A., Toozandehjani M., Oskoueian A., Yusoff H.M., Yunus R., Ariff A.M., Quah H.J., Lim W.F. Effects of CNTs content and milling time on mechanical behavior of MWCNT-reinforced aluminum nanocomposites // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 166. P. 160–166.
- Anantha Prasad M.G., Bandekar N. Study of Microstructure and Mechanical Behavior of Aluminum/Garnet/Carbon Hybrid Metal Matrix Composites (HMMCs) Fabricated by Chill Casting Method // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2015. Vol. 03. № 03. P. 3–11.
- Susniak M., Karwan-Baczewska J., Dutkiewicz J., Actis Grande M., Rosso M. An experimental study of aluminum alloy matrix composite reinforced sic made by hot pressing method // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015. Vol. 60. P. 1523–1527.
- Narayanan S.S., Manickavasaham G., Moorthy S. Experimental Investigation of Aluminium alloy with MWCNT Composite to increase the technical Properties by Stir Casting Method // *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 2015. Vol. 12. Ver. II. P. 30–34.
- Шалунов Е.П., Шведов М.А., Архипов И.В. Синтез дисперсоидов при реакционном механическом легировании порошкового алюминия углеродом // *Вестник Чувашского университета*. 2014. № 2. С. 165–172.
- Bradbury C.R., Gomon J.K., Kollo L., Kwon H., Leparoux M. Hardness of Multi Wall Carbon Nanotubes reinforced aluminium matrix composites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 585. P. 362–367.
- Peng T., Chang I. Mechanical alloying of multi-walled carbon nanotubes reinforced aluminum composite powder // *Powder Technology*. 2014. Vol. 266. P. 7–15.
- Бунаков Н.А., Голованов В.Н., Козлов Д.В., Потапов С.Н., Климов Е.С. Получение композитного материала из алюминия с углеродными нанотрубками методами порошковой металлургии // *Физико-математические методы и информационные технологии в естествознании, технике и гуманитарных науках: сборник материалов международного научного e-симпозиума*. Киров: МЦНИП, 2015. С. 25–37.
- Типикина И.И., Кузьмич Ю.В., Котов С.А., Колесникова И.Г., Ганин С.В. Микронапряжения в механически легированном сплаве AL-15 мас. % (NI-LN) // *Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья баренц-региона в технологии строительных и технических материалов: материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием*. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2013. С. 169–170.
- Raviathul B.M., Srivastava V.C., Mukhopadhyay N.K. Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced aluminum alloy composites produced by ball milling // *Materials & Design*. 2014. Vol. 64. P. 542–549.
- Каралин А.Н., Шалунов Е.П., Петров Н.П. Объемный наноструктурный материал на основе алюминия для ортопедии и травматологии // *Здравоохранение Чувашии*. 2009. № 3. С. 8–12.
- Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005. 213 с.

13. Zhu X., Zhao Y.G., Wu M., Wang H.Y., Jiang Q.C. Effect of Initial Aluminum Alloy Particle Size on the Damage of Carbon Nanotubes during Ball Milling // *Materials*. 2016. Vol. 9. № 3. P. 3–18.
14. Choi H., Shin J., Min B., Park J., Bae D. Reinforcing effects of carbon nanotubes in structural aluminum matrix nanocomposites // *Journal of Materials Research*. 2011. Vol. 24. P. 2610–2616.
15. Yang C., Zong Y., Zheng Z., Shan D. Experimental and theoretical investigation on the compressive behavior of aluminum borate whisker reinforced 2024Al composites // *Materials Characterization*. 2014. Vol. 96. P. 84–92.
16. Hassan M.T.Z., Esawi A.M.K., Metwalli S. Effect of carbon nanotube damage on the mechanical properties of aluminum-carbon nanotube composites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 607. P. 215–222.
17. Yoo S.J., Han S.H., Kim W.J. Strength and strain hardening of aluminum matrix composites with randomly dispersed nanometer-length fragmented carbon nanotubes // *Scr. Mater.* 2013. Vol. 68. P. 711–714.
18. Wang L., Choi H., Myoung J.M., Lee W. Mechanical alloying of multi-walled carbon nanotubes and aluminum powders for the preparation of carbon/metal composites // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 3427–3433.
19. Ci L., Ryu Z., Jin P.N.Y., Rühle M. Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum // *Acta. Mater.* 2006. Vol. 54. P. 5367–5375.
20. Nayan N., Murty S.V.S.N., Sharma S.C., Kumar K.S., Sinha P.P. Calorimetric study on mechanically milled aluminum and multiwall carbon nanotube composites // *Materials Characterization*. 2011. Vol. 62. P. 1087–1093.
21. Kukovec A., Kanyo T., Konya Z., Kiricsi I. Long-time low-impact ballmilling of multi-wall carbon nanotubes // *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 994–1000.
22. Tucho W.M., Mauroy H., Walmsley J.C., Deledda S., Holmestad R., Hauback B.C. The effects of ball milling intensity on morphology of multiwall carbon nanotubes // *Scr. Mater.* 2010. Vol. 63. P. 637–640.
23. Nam H.R., Kim Y.J., Yang S.S., Ahn J.H. Ball-Milling of Graphite and Multi-Wall Carbon Nanotubes // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2014. Vol. 14. P. 9103–9107.
24. Ягодкин Ю.Д., Добаткин С.В. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73. № 1. С. 38–49.
25. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: Геоинформмак, 2000. 293 с.
26. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука–Физматлит, 2007. 416 с.
27. Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
28. Веткасов Н.И., Капустин А.И., Сапунов В.В. Экспериментальное исследование процесса механического легирования алюминия техническим углеродом // *Теоретические и практические аспекты развития научной мысли в современном мире: сборник статей Международной научно-практической конференции. В 4 ч. Ч. 2. Уфа: АЭТЕРНА, 2017. С. 18–21.*
29. Кузьмич Ю.В., Фрейдин Б.М., Колесникова И.Г., Серба В.И., Калинин В.Т., Пахомовский Я.А. Механически легированный сплав Al-Ni-Ln // *Перспективные материалы*. 2008. № 1. С. 39–45.
30. Hawk J.A., Franck R.E., Wilsdorf H.G.F. Yield Stress as Determined from Hardness Measurements for Mechanically Alloyed Aluminum Base Alloys // *Metallurgical Transactions A*. 1988. Vol. 19A. P. 2363–2366.
31. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1955. 755 с.
32. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Metallurgia, 1979. 639 с.

REFERENCES

1. Ostovan F., Matori K.A., Toozandehjani M., Oskoueian A., Yusoff H.M., Yunus R., Ariff A.M., Quah H.J., Lim W.F. Effects of CNTs content and milling time on mechanical behavior of MWCNT-reinforced aluminum nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, vol. 166, pp. 160–166.
2. Anantha Prasad M.G., Bandekar N. Study of Microstructure and Mechanical Behavior of Aluminum/Garnet/Carbon Hybrid Metal Matrix Composites (HMMCs) Fabricated by Chill Casting Method. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2015, vol. 03, no. 03, pp. 3–11.
3. Susniak M., Karwan-Baczewska J., Dutkiewicz J., Actis Grande M., Rosso M. An experimental study of aluminum alloy matrix composite reinforced sic made by hot pressing method. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2015, vol. 60, pp. 1523–1527.
4. Narayanan S.S., Manickavasaham G., Moorthy S. Experimental Investigation of Aluminium alloy with MWCNT Composite to increase the technical Properties by Stir Casting Method. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 2015, vol. 12, ver. II, pp. 30–34.
5. Shalunov E.P., Shvedov M.A., Arkhipov I.V. Synthesis of dispersoides at the reactionary mechanical alloying of powder aluminium carbon. *Vestnik Chuvashskogo universiteta*, 2014, no. 2, pp. 165–172.
6. Bradbury C.R., Gomon J.K., Kollo L., Kwon H., Leparoux M. Hardness of Multi Wall Carbon Nanotubes reinforced aluminium matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 585, pp. 362–367.
7. Peng T., Chang I. Mechanical alloying of multi-walled carbon nanotubes reinforced aluminum composite powder. *Powder Technology*, 2014, vol. 266, pp. 7–15.
8. Bunakov N.A., Golovanov V.N., Kozlov D.V., Potapov S.N., Klimov E.S. Obtaining a composite material of aluminum and carbon nanotubes by powder metallurgy method. *Fiziko-matematicheskie metody i informatsionnye tekhnologii v estestvoznanii, tekhnike i gumanitarnykh naukakh: sbornik materialov mezhdunarodnogo nauchnogo e-simpoziuma*. Kirov, MTsNIP Publ., 2015, pp. 25–37.
9. Tipikina I.I., Kuzmich Yu.V., Kotov S.A., Kolesnikova I.G., Ganin S.V. Microstresses in mechanically doped AL-15 mas.% (NI-LN) alloy. *Problemy ratsionalnogo ispolzovaniya prirodnogo i tekhnogennogo syr'ya barents-regiona v tekhnologii stroitelnykh i tekhnicheskikh materialov: materialy V Vserossiyskoy nauchnoy*

- konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Apatity, Kolskiy nauchnyy tsentr RAN Publ., 2013, pp. 169–170.*
10. Raviathul B.M., Srivastava V.C., Mukhopadhyay N.K. Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced aluminum alloy composites produced by ball milling. *Materials & Design*, 2014, vol. 64, pp. 542–549.
 11. Karalin A.N., Shalunov E.P., Petrov N.P. Bulk nanostructured aluminum-based material for orthopedics and traumatology. *Zdravookhranenie Chuvashii*, 2009, no. 3, pp. 8–12.
 12. Kuzmich Yu.V., Kolesnikova I.G., Serba V.I., Freydin B.M. *Mekhanicheskoe legirovanie* [Mechanical alloying]. Moscow, Nauka Publ., 2005. 213 p.
 13. Zhu X., Zhao Y.G., Wu M., Wang H.Y., Jiang Q.C. Effect of Initial Aluminum Alloy Particle Size on the Damage of Carbon Nanotubes during Ball Milling. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 3, pp. 3–18.
 14. Choi H., Shin J., Min B., Park J., Bae D. Reinforcing effects of carbon nanotubes in structural aluminum matrix nanocomposites. *Journal of Materials Research*, 2011, vol. 24, pp. 2610–2616.
 15. Yang C., Zong Y., Zheng Z., Shan D. Experimental and theoretical investigation on the compressive behavior of aluminum borate whisker reinforced 2024Al composites. *Materials Characterization*, 2014, vol. 96, pp. 84–92.
 16. Hassan M.T.Z., Esawi A.M.K., Metwalli S. Effect of carbon nanotube damage on the mechanical properties of aluminum-carbon nanotube composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 607, pp. 215–222.
 17. Yoo S.J., Han S.H., Kim W.J. Strength and strain hardening of aluminum matrix composites with randomly dispersed nanometer-length fragmented carbon nanotubes. *Scr. Mater.*, 2013, vol. 68, pp. 711–714.
 18. Wang L., Choi H., Myoung J.M., Lee W. Mechanical alloying of multi-walled carbon nanotubes and aluminum powders for the preparation of carbon/metal composites. *Carbon*, 2009, vol. 47, pp. 3427–3433.
 19. Ci L., Ryu Z., Jin P.N.Y., Rühle M. Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum. *Acta. Mater.*, 2006, vol. 54, pp. 5367–5375.
 20. Nayan N., Murty S.V.S.N., Sharma S.C., Kumar K.S., Sinha P.P. Calorimetric study on mechanically milled aluminum and multiwall carbon nanotube composites. *Materials Characterization*, 2011, vol. 62, pp. 1087–1093.
 21. Kukovecz A., Kanyo T., Konya Z., Kiricsi I. Long-time low-impact ballmilling of multi-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 994–1000.
 22. Tucho W.M., Mauroy H., Walmsley J.C., Deledda S., Holmestad R., Hauback B.C. The effects of ball milling intensity on morphology of multiwall carbon nanotubes. *Scr. Mater.*, 2010, vol. 63, pp. 637–640.
 23. Nam H.R., Kim Y.J., Yang S.S., Ahn J.H. Ball-Milling of Graphite and Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, vol. 14, pp. 9103–9107.
 24. Yagodkin Yu.D., Dobatkin S.V. Application of electron microscopy and X-ray diffraction analysis for determination of nano-crystal materials structure elements sizes (Review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2007, vol. 73, no. 1, pp. 38–49.
 25. Pushcharovskiy D.Yu. *Rentgenografiya mineralov* [Mineral radiography]. Moscow, Geoinformmak Publ., 2000. 293 p.
 26. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotechnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, Nauka-Fizmatlit Publ., 2007. 416 p.
 27. Gusev A.I., Kurlov A.S. Characterization of Nanocrystalline Materials by the Size of Particles (Grains). *Metallofizika i noveyshie tekhnologii*, 2008, vol. 30, no. 5, pp. 679–694.
 28. Vetkasov N.I., Kapustin A.I., Sapunov V.V. Experimental study of the process of mechanical alloying of aluminum with technical carbon. *Teoreticheskie i prakticheskie aspekty razvitiya nauchnoy mysli v sovremenom mire: sbornik statey Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Ufa, AETERNA Publ., 2017, pp. 18–21.
 29. Kuzmich Yu.V., Freydin B.M., Kolesnikova I.G., Serba V.I., Kalinnikov V.T., Pakhomovskiy Ya.A. Mechanically doped Al-Ni-Ln alloy. *Perspektivnye materialy*, 2008, no. 1, pp. 39–45.
 30. Hawk J.A., Franck R.E., Wilsdorf H.G.F. Yield Stress as Determined from Hardness Measurements for Mechanically Alloyed Aluminum Base Alloys. *Metallurgical Transactions A*, 1988, vol. 19A, pp. 2363–2366.
 31. Vol A.E. *Stroenie i svoystva dvoynnykh metallicheskih sistem* [Structure and Properties of Binary Metal Systems]. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1955. 755 p.
 32. Mondolfo L.F. *Struktura i svoystva alyuminievykh splavov* [Aluminium Alloys: Structure and Properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979. 639 p.

**THE STUDY OF THE PROCESS OF MECHANICAL ALLOYING OF ALUMINUM
BY NANO-DIMENSIONAL ALLOTROPIC MODIFICATIONS OF CARBON**

© 2017

N.I. Vetkasov, Doctor of Sciences (Engineering), professor of Chair “Mechanical engineering technology”

A.I. Kapustin, head of laboratory

V.V. Sapunov, PhD (Engineering), assistant professor of Chair “Mechanical engineering technology”

Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk (Russia)

Keywords: composite material; aluminum; amorphous carbon; graphite; carbon nanotubes; mechanical alloying; composite pellets; coherent scattering area.

Abstract: The technology of synthesis of dispersed-hardened composites is based on the use of the process of mechanical alloying (MA) of powder materials. Mechanical alloying allows creating the active states in a matrix material solid body that are the centers of physical and chemical interaction between the phases of the powder compositions components. The paper gives the overview of Russian and foreign publications dealing with the study of the MA process of aluminum powder with various forms of carbon. The authors developed the basic MA technology of PAD-1 aluminum matrix powder with K 354 technical carbon. The processes of aluminum powder MA with graphite and CNTs, both in the part of the developed MA regimes and in the part of providing high physical and mechanical characteristics of synthesized composite pellets being a semi-finished product for producing composite materials (CM), were studied. The authors determined the main stages of formation of aluminum-based powder compositions in the process of MA of aluminum powder with allotropic carbon modifications. The paper shows the results of the analysis of phased change (phased evolution) of the morphology of the processed powder mixtures of a matrix material and an alloying additive during the formation of composite pellets with the required physical and mechanical parameters.

The results of X-ray diffraction analysis of the composite pellets alloyed with K 354 technical carbon and GL-1 graphite at different stages of their formation and processing showing the achievement of the required transformation of their internal structure and phase composition are presented.

The authors analyzed special aspects of the process of mechanical alloying of PAD-1 aluminum powder with the TUBALL single-wall carbon nanotubes and justified the necessity of searching for methods and technologies of preliminary (just before the MA process) homogenization of the PAD1-TUBALL processed mixture.