УДК: 621.74 + 669.018

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОШКОВЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДОМ И КАРБИДОМ ТИТАНА. ОБЗОР

© 2020 г. А.П. Амосов, А.Р. Луц, А.Д. Рыбаков, Е.И. Латухин

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара

Статья поступила в редакцию 18.11.19 г., доработана 10.12.19 г., подписана в печать 12.12.19 г.

Рассмотрено применение как традиционных порошковых углеродных материалов (графита, сажи, древесного угля, шунгита), так и новых углеродных наноматериалов (наноалмазов, фуллерена, нанотрубок, графена) в качестве дисперсной армирующей фазы в алюмоматричных композитах (АМКМ), а также в качестве реагентов для синтеза армирующих частиц карбида титана (TiC) в АМКМ. Отмечено, что основным направлением развития АМКМ для существенного улучшения их механических свойств является переход от армирующих частиц микронного размера к наночастицам и что применение новых углеродных наноматериалов может сыграть в этом решающую роль. Необходимо, чтобы технологии получения таких АМКМ обеспечивали соответствующие параметры наночастиц, их равномерное распределение в матрице и сильную адгезионную межфазную связь с матрицей. Однако выполнение этих технологических требований является большой проблемой, так как наночастицы углерода и карбида титана не смачиваются алюминием при температурах менее 1000 °С и склонны к образованию агломератов из наночастиц вследствие межчастичных адгезионных сил, величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц. В работе представлен обзор достижений и нерешенных вопросов при использовании порошкообразных углеродных форм в различных твердо- и жидкофазных методах изготовления АМКМ с применением различных приемов для решения перечисленных технологических проблем. Показано, что при этом не исчерпаны возможности использования и традиционных углеродных материалов. Заметное внимание уделено применению метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) армирующих частиц карбида титана с использованием различных углеродных материалов для получения алюмоматричных композиционных материалов.

Ключевые слова: алюмоматричные композиты, дисперсное упрочнение, методы получения, порошки, нанопорошки, углеродные материалы, карбид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC).

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии,

наноматериалов (МПМН) СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Луц А.Р. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: alya_luts@mail.ru.

Рыбаков А.Д. – аспирант кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: antonsamgtu@yandex.ru.

Латухин Е.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Для цитирования: Амосов А.П., Луц А.Р., Рыбаков А.Д., Латухин Е.И. Применение различных порошковых форм углерода для армирования алюмоматричных композиционных материалов углеродом и карбидом титана. Обзор. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 4. C. 44–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-44-64.

Amosov A.P., Lutz A.R., Rybakov A.D., Latukhin E.I.

Application of different powdered forms of carbon for reinforcement of aluminum matrix composite materials by carbon and titanium carbide. A review

The paper considers the use of both traditional powdered carbon materials (graphite, soot, charcoal, shungite) and new carbon nanomaterials (nanodiamonds, fullerene, nanotubes, graphene) as a dispersed reinforcing phase in aluminum matrix composites (AMCs), and as reagents for the synthesis of titanium carbide (TiC) reinforcing particles in AMCs. It is observed that the key area of AMC development for significant improvement of their mechanical properties is the transition from micron-sized reinforcing particles to nanoparticles, and that the use of new carbon nanomaterials can play a decisive role in this. The technologies for producing such AMCs must provide the appropriate parameters of nanoparticles, their uniform distribution in the matrix and a strong adhesive interfacial bond with the matrix. However, it is highly difficult to meet these process requirements since carbon and titanium carbide nanoparticles are not wetted with aluminum at temperatures below 1000 °C and are prone to nanoparticle agglomeration

due to interparticle adhesive forces that increase dramatically with the decreasing particle size. The paper provides an overview of advancements and unresolved issues in the use of powdered carbon forms in various solid-phase and liquid-phase methods of AMC production using various techniques to address these process challenges. It is shown that there is still a potential for using traditional carbon materials as well. Considerable attention is paid to the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of titanium carbide reinforcing particles with various carbon materials used to obtain aluminum matrix composites.

Keywords: aluminum matrix composites, dispersion hardening, fabrication methods, powders, nanopowders, carbon materials, titanium carbide, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

Amosov A.P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244). E-mail: egundor@yandex.ru. Luts A.R. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU. E-mail: alya_luts@mail.ru.

Rybakov A.D. – Postgraduate, Department of metal science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU. E-mail: antonsamgtu@yandex.ru.

Latukhin E.I. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of of metal science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Citation: *Amosov A.P., Lutz A.R., Rybakov A.D., Latukhin E.I.* Application of different powdered forms of carbon for reinforcement of aluminum matrix composite materials by carbon and titanium carbide. A review. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 4. P. 44–64 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-44-64.

Введение

До начала 60-х годов прошлого века общепринятым считалось существование только трех аллотропных форм углерода: трехмерного алмаза, двумерного графита и аморфной структуры сажи, но за последние десятилетия произошло несколько фундаментальных открытий принципиально новых видов углеродных материалов с уникальными характеристиками [1]. В настоящий момент все многообразие углеродных форм можно условно разделить на три основные категории [1, 2]:

 традиционные углеродные материалы: природные (графит, антрацит, шунгит и др.) и искусственные (карбонизованные — пироуглерод, сажа, коксы, углеродные волокна и др.; графитированные — пирографит, графитированный кокс и др.);

 – алмазные производные: природные (алмаз, лондсдейлит) и искусственные (искусственный алмаз, алмазные и алмазоподобные пленки);

— углеродные наноматериалы (фуллерены, нановолокна, нанотрубки, графен, ГЦК-углерод (FCC-carbon) и др.).

Многие формы углерода активно используются в металлургической, машиностроительной, ювелирной, медицинской и других отраслях промышленности. Одним из основных направлений является их применение для производства композиционных материалов (КМ). Давно и успешно углерод, главным образом в виде углеродных волокон, используется в качестве армирующего компонента в углерод-углеродных, гибридных и металломатричных композитах [3—5]. Углеродные волокна и технологии с их использованием достаточно дороги, но они обеспечивают наиболее эффективное упрочнение композитов. В металломатричных антифрикционных, электроконтактных и виброизолирующих КМ используется недорогой порошковый графит с частицами микронных и даже миллиметровых размеров [6—8]. Однако углеродные волокна и композиты на их основе практически достигли предела своих рабочих характеристик, а крупные частицы порошкового графита, особенно при их большой объемной доле, ответственны за возникновение трещин и преждевременное разрушение КМ [9].

В связи с этим в настоящее время пристальное внимание уделяется применению углеродных наноматериалов в качестве новых армирующих элементов в композитах. Графен и углеродные нанотрубки (УНТ) значительно жестче и прочнее углеродных волокон и могут заменить последние при армировании различных матриц, образуя конструкционные и функциональные нанокомпозиты [9]. При этом необходимый уровень свойств КМ может быть достигнут при существенно меньшем объемном содержании углеродных наноматериалов, чем углеродных волокон и частиц микронных и, тем более, миллиметровых размеров, что очень важно для обеспечения приемлемых пластичности и вязкости композита. Значительную роль в улучшении трещиностойкости КМ может сыграть также существенно бо́льшая гибкость графена и УНТ по сравнению с жесткими углеродными волокнами [9].

В настоящей работе композиты с углеродными волокнами не рассматриваются, а представлены только металломатричные композиты на алюминиевой основе (AMKM), дисперсно-упрочненные частицами порошкообразных форм углерода, к которым будем относить как традиционные порошковые формы (графит, сажу и др.), так и новые углеродные наноматериалы (графен, нанотрубки, нановолокна, фуллерены). Но углерод может присутствовать в дисперсно-упрочненных AMKM не только в виде свободного элемента — фазы какой-то углеродной формы, но и в связанном виде в составе фазы химического соединения, чаще всего карбида: SiC, Al₄C₃, TiC, B₄C и др. [5, 10].

Карбиды являются тугоплавкими высокотвердыми и высокомодульными керамическими соединениями, и присутствие в матрице таких керамических частиц, не растворяющихся в ней, вызывает значительное улучшение механических свойств, в том числе в условиях повышенных (до 500 °C) температур при сохранении малого удельного веса, и других значимых свойств алюминия [3, 5]. Для синтеза карбидов используются углеродные материалы. Поэтому далее рассматриваются алюмоматричные композиционные материалы, дисперсно-упрочненные частицами как углеродных материалов, так и углеродсодержащих соединений — карбидов.

Необходимо отметить, что дисперсно-армированные КМ выгодно отличаются от волокнистых и слоистых композитов изотропией своих свойств, универсальностью и сравнительной простотой технологии, а также меньшей стоимостью, в связи с чем они получили широкое применение. Для производства металломатричных композитов в качестве матриц опробованы практически все промышленные металлы и сплавы, но наибольшее распространение получили алюминий и его сплавы [11—13].

Такое место AMKM обусловлено их малым весом, высокими удельной прочностью, износо- и коррозионной стойкостью, электро- и теплопроводностью, малым коэффициентом термического расширения, достаточно широким температурным интервалом эксплуатации, а также хорошими технологическими свойствами. Наибольший объем их применения приходится на автомобильную и аэрокосмическую отрасли, где они, например, используются для деталей двигателей и тормозов автомобилей [5, 13]. В частности, высокие износои задиростойкость делают перспективным и экономически целесообразным применение таких алюмокомпозитов в парах трения скольжения вместо более тяжелых антифрикционных материалов на основе чугуна или меди (а последние также значительно дороже) [10, 13].

Промышленное производство АМКМ, армированных дисперсными керамическими частицами, было начато по технологии изготовления отливок и слитков, в качестве матрицы в которых использовались промышленные алюминиевые сплавы, а в качестве армирующей фазы — керамические частицы SiC и Al₂O₃ размером 10-12 мкм в количестве до 25 об.% [14]. Но армирование АМКМ керамическими частицами размером от 0,5 до 50 мкм наряду с положительными эффектами приводит и к таким недостаткам, как низкая трещиностойкость, плохая механическая обрабатываемость, невысокие твердость и прочность при повышенных температурах [15]. Стремление улучшать механические свойства АМКМ, например при высоких температурах, путем увеличения объемного содержания армирующей фазы микронных размеров приводит к усугублению указанных недостатков. Преодолеть их можно за счет уменьшения размера армирующих керамических частиц до наноуровня (менее 0,1 мкм), т.е. за счет перехода от армирующих частиц микронного размера к наночастицам [15-17].

При уменьшении размера армирующих частиц до наноуровня (от 1 до 100 нм) начинают работать другие механизмы упрочнения, чем при армировании микроразмерными частицами, и, как показывают расчеты, а также экспериментальные исследования, значительное изменение свойств алюмоматричных композитов достигается при существенно меньшем содержании армирующей фазы, что очень важно для преодоления такого недостатка AMKM, как малые пластичность и трещиностойкость при повышенной прочности [17, 18]. Поэтому в последнее время AMKM с наноразмерными керамическими частицами армирующей фазы привлекают особое внимание [17, 19].

Отметим, что из карбидов (SiC, Al_4C_3 , TiC, B_4C) для армирования AMKM наиболее широко применяется карбид кремния, и композитам Al—SiC посвящено большое число исследований [5, 12, 13, 19, 20]. Но самым перспективным считается карбид титана, поскольку он — единственный из

стого алюминия при температурах ниже 1000 °С,

так как в этих условиях краевой угол смачивания

у них больше 90°. Поэтому приходится принимать

специальные меры для обеспечения смачивания,

без которого невозможна сильная адгезионная

связь между наполнителем и матрицей [3, 9, 10,

применяемых в настоящее время порошковых армирующих компонентов, который имеет кристаллическую решетку ГЦК, совпадающую с решеткой α-Al и отличающуюся от нее размером всего на 6,93 % [21]. Имея наиболее высокие прочность, твердость, термодинамическую стабильность, частицы TiC могут придать композитам системы Al—TiC комплекс свойств, превосходящий все другие дисперсно-армированные системы на алюминиевой матрице [10].

Однако исследований по КМ Al-TiC, особенно нанокомпозитам Al-TiC, значительно меньше, чем по КМ Al-SiC, что необходимо восполнять, чтобы определить наиболее эффективные методы изготовления композитов и нанокомпозитов Al-ТіС и рациональные области их применения [19]. (Возможно, относительно малое число работ по армированию алюминиевых сплавов частицами ТіС (по сравнению с SiC) вызвано также образованием тройных соединений МАХ-фаз Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ в системе Ti-C-Al с большим относительным содержанием Ті-С и их использованием для получения не дисперсно-упроченных, а каркасных алюмокерамических композитов на основе каркаса МАХ-фазы [31].) Поэтому в настоящей работе основное внимание среди карбидов в качестве армирующего компонента в дисперсно-армированных АМКМ уделяется карбиду титана (TiC) и его синтезу с использованием углеродных материалов.

Методы получения дисперсно-упрочненных АМКМ

При рассмотрении вопроса о применении дисперсных углеродных и углеродсодержащих керамических материалов для армирования очень важно учитывать способ получения алюмоматричных композитов, поскольку технологические особенности их производства во многом определяют как саму возможность ввода определенного вида наполнителя в матрицу, так и его количество. Не менее важными являются вопросы обеспечения достаточно сильной адгезионной межфазной связи между наполнителем и матрицей, а также равномерного распределения частиц армирующей фазы по объему композита.

Выполнение этих требований является большой технологической проблемой, особенно в случае наноразмерных частиц армирующей фазы. Углеродные и керамические материалы, в том числе и карбид титана, не смачиваются расплавом чи-

22—26]. дий все Высокие температуры начала смачивания углеродных и керамических материалов алюминием связаны с большим поверхностным натяжением особенменьше, сти пленок оксида алюминия. Чтобы улучшить отисти

сти пленок оксида алюминия. Чтобы улучшить смачивание, повышают температуру и время контакта компонентов композита, применяют флюсы, армирующие частицы покрывают медью, никелем или кремнием, расплав алюминия легируют кремнием, медью, титаном, магнием, которые могут вступать в химические реакции, разрушая поверхностные оксидные пленки или препятствуя их образованию. При этом наноразмерные армирующие частицы не только плохо смачиваются материалом матрицы, но и склонны к образованию агломератов из наночастиц вследствие межчастичных адгезионных сил, величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц. Для равномерного распределения наночастиц необходимо преодолеть силы их адгезионного сцепления и разрушить агломераты, а также обеспечить смачиваемость наночастиц материалом матрицы. Только в этом случае возможна реализация больших потенциальных возможностей упрочнения АМКМ за счет армирования наночастицами углеродных и керамических материалов.

Для изготовления АМКМ применимы как твердофазные методы с исходным матричным алюминием в виде порошка, так и жидкофазные технологии с исходным матричным алюминием в виде расплава [9, 11, 27]. Все эти способы можно разделить на ex situ, когда армирующие частицы приготавливаются заранее (отдельно, вне матрицы) и потом вводятся в матрицу при изготовлении АМКМ, и in situ, когда армирующие частицы синтезируются за счет химических реакций непосредственно в матрице во время изготовления композита. К твердофазным относятся методы порошковой металлургии, механического легирования в высокоэнергетических размольных агрегатах, трения с перемешиванием поверхностных слоев и диффузионной сварки. Они позволяют получать относительно большие объемы упрочняющего компонента, избегать образования нежелательных хрупких соединений и добиваться равномерного распределения упрочняющих фаз, но применение этих методов в настоящее время ограничено высокой стоимостью, главным образом изза сложности, длительности и энергоемкости процесса изготовления, а также малыми размерами и простыми формами получаемых заготовок.

Жидкофазные методы получения дисперсноупрочненных АМКМ на сегодняшний день признаны экономически более эффективными для промышленного производства из-за возможности использования имеющегося недорогого оборудования литейного производства и получения литых заготовок и деталей больших размеров и сложной формы [5, 19, 27]. Кроме того, литые композиты по сравнению с «твердофазными» могут обладать более сильной адгезионной межфазной связью, что необходимо для обеспечения высоких механических свойств КМ [28, 29].

Самый распространенный и простой жидкофазный *ex situ* метод — механическое замешивание дисперсных частиц в жидкометаллическую ванну с помощью импеллера. Однако в случае его применения зачастую наблюдаются неоднородное распределение и формирование агломератов из вводимых частиц армирующей фазы (особенно при большом содержании армирующей фазы и малых размерах ее частиц), плохая смачиваемость частиц расплавом, захват газа и пористость отливок композита, а также химические реакции между упрочнителем и матрицей.

Для решения указанных проблем применяются различные более сложные подходы: двухстадийное замешивание с использованием твердожидкого (полутвердого) состояния матричного сплава, разбрызгивание струи расплава металла с диспергированием высокоскоростной струей холодного инертного газа с одновременным вводом армирующего порошка, спиннингование струи жидкой суспензии армирующих частиц в расплаве на вращающемся охлаждаемом медном колесе и др. [17, 19, 30].

К сожалению, применение такого простого и экономичного *ex situ* метода, как механическое замешивание, не приводит к успеху в случае необходимости введения наноразмерной армирующей фазы в расплав алюминия или его сплавов. Прямой ввод армирующих нанопорошков в насыпном виде путем их замешивания в расплав алюминия практически невозможен, так как они не тонут в расплаве, не усваиваются им, а остаются плавать на поверхности расплава в виде пористого конгломерата окисленных металлизированных наночастиц. При этом плотность наночастиц не играет роли — она может быть больше плотности расплава, но не приводить к усвоению им наночастиц. Основные причины такого результата заключаются в очень большой удельной поверхности наночастиц, отсутствии их смачивания расплавом алюминия, нахождении их в виде достаточно прочных агломератов, а также в их окислении при низких температурах [15, 17].

В связи с этим для обеспечения ввода нанопорошков приходится использовать разнообразные нанопорошковые псевдолигатуры (прессованные в брикеты смеси нанопорошков с порошкаминосителями: Cu, Al, Ti, Ni), а также применять физические воздействия на расплав: давлением, ультразвуком, центробежными силами, индукционным нагревом, пульсирующим магнитным полем и др. [15, 17, 19, 30, 31].

В случае методов *ex situ* поверхность вводимых порошков обычно загрязнена оксидами, влагой, адсорбированными газами, что ухудшает смачиваемость порошков и адгезию между частицами и матрицей. При использовании методов in situ синтезированные в матрице армирующие частицы имеют чистые незагрязненные поверхности, что важно для обеспечения прочной адгезии с матрицей. Они термодинамически стабильны и не вступают в химические реакции с матрицей, они могут иметь меньшие размеры и более равномерное распределение в матрице [28, 29]. В жидкофазных in situ методах получения АМКМ для проведения химических реакций образования армирующей фазы в расплаве матричного металла используются как газообразные, так и твердые реагенты, стоимость которых значительно ниже стоимости нанопорошков, которые представлены на рынке и могут использоваться в ex situ методах [32].

Из-за перечисленных достоинств методы *in situ* интенсивно развиваются, и в настоящее время разработаны такие их виды, как механическое легирование, реакционное горячее прессование, экзотермическое диспергирование, прямое окисление расплава, синтез с помощью флюса, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) и др. [9, 11, 27, 30, 31].

При всех преимуществах АМКМ их применение ограничено высокой стоимостью армирующих материалов и технологий производства, особенно в случае наноразмерной армирующей фазы [5, 9, 15]. В связи с этим несомненный интерес для организации промышленного производства АМКМ представляет применение метода СВС, отличительными особенностями которого являются простота исполнения, малые габариты используемого оборудования, небольшие энергозатраты и низкая стоимость исходных реагентов [30, 31, 33—36]. Как известно, процесс СВС проводится в форме горения порошковых реагентов с образованием тугоплавких неорганических соединений, в том числе карбида титана (TiC) и материалов на их основе [37—39].

Целью данной работы являлся обзор результатов исследований возможности и эффективности применения различных форм углеродных материалов, а также карбида титана для дискретного армирования алюмоматричных композитов и нанокомпозитов.

Порошкообразные углеродные материалы для получения AMKM

Графит

В металлургической промышленности чаще всего используется искусственный графит — мягкий минерал темно-серого цвета с металлическим блеском, который получают путем карбонизации или графитации углеродного материала при термической обработке любого углеродсодержащего вещества [1]. Сам графит не отличается высокими прочностными свойствами, так как состоит из слабосвязанных слоев чешуйчатых кристаллов и легко расслаивается при трении, поэтому его часто вводят в состав композитов в качестве сухой смазки, позволяющей понизить коэффициент трения без нарушения сплошности материала [6, 7, 40]. Вместе с тем известно, что совместное равноканальное угловое прессование частиц порошка алюминия с 2 и 5 мас. %¹ измельченного графита в аморфном виде при температуре 400 °С позволяет получить более высокий предел текучести при сжатии (225 МПа при содержании 2 % С и 260 МПа при 5 % С) по сравнению с чистым алюминием (58 MПа) [41].

Гораздо более часто графит применяется в качестве реагента для получения *in situ* фазы карбида титана в составе композиционных материалов. В твердофазных и жидкофазных методах, в том числе с использованием процесса CBC, синтез TiC осуществляется в результате протекания реакции графита с порошками титансодержащих соединений Al₃Ti [42], TiO₂ [43—46], K₂TiF₆ [47—49] или чистого титана [50, 51]. Применение солей титана в качестве реагента и разбавление алюминием смеси графита с чистым титаном приводят к уменьшению размера синтезируемых частиц TiC до 1 мкм и менее (даже до 70 нм в случае проведения реакции Al₃Ti + C = 3Al + TiC при t = 1000 °C в течение 1 мин после смешивания и компактирования, но при неоднородном распределении частиц TiC [42]).

В частности, в работе [50] изучался процесс получения композита Al—TiC при введении в расплав алюминия с температурой 900 °С прессованных таблеток смеси порошков Ti + C(графит) + $10 \div 50 \%$ Al. Процесс CBC инициировался в этих таблетках при содержании 20—40 % Al и позволил получить литой KM с областями локального упрочнения, в которых размер частиц TiC уменьшался от 1 до 0,2 мкм при увеличении содержания Al в таблетке от 20 до 40 %. Однако однородного распределения частиц TiC по всему объему алюминиевой матрицы достичь не удалось.

Детальное исследование механизма образования композита Al—TiC при протекании CBC в смеси порошков Al—Ti—C(графит) в расплаве алюминия показало, что для полного завершения реакции образования частиц TiC с размером порядка 1 мкм и их более равномерного распределения в матрице необходимо, чтобы температура расплава была не менее 900 °C, а размер частиц исходных порошков титана и графита был не очень большим [51]. На месте крупных исходных частиц при неполном превращении формируются агрегаты частиц исходных реагентов, конечных и промежуточных продуктов реакции, а при полном превращении — агломераты частиц TiC.

К недостаткам литых дискретно-армированных АМКМ, полученных методами *in situ* с использованием графита, кроме неравномерного распределения синтезированных армирующих частиц в матрице относится еще и остаточная пористость [52]. Для преодоления этих недостатков используются такие приемы, как ультразвуковая обработка расплава при синтезе композита или последующее пластическое деформирование при прокатке и ковке полученного слитка АМКМ [52, 53].

В последнее время ведутся активные исследования по получению графита в сочетании с дру-

¹ Здесь и далее содержания компонентов приводятся в мас.%, если не указано иное.

Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya • 4 • 2020

гими модификациями углерода в результате пиролиза растительного сырья с целью последующего синтеза карбида титана механохимическим синтезом [54]. Однако сведения об эксплуатационных свойствах таких карбидов пока не приводятся, и говорить об их применении в качестве армирующей фазы пока преждевременно.

Технический углерод (сажа)

Технический углерод является дисперсной формой углерода, получаемого при высокотемпературном ($t = 1200 \div 2000$ °C) термолизе углеводородного сырья. Структура кристаллитов сажи отличается от графитовой тем, что параллельные слои в ней смещены относительно друг друга не регулярно, а хаотически. Сажевые частицы, в большинстве случаев размером 10—100 нм и, как правило, шарообразной формы, объединяются в структуры, которые представляют собой рыхлые цепные образования — агломераты размером 0,2—0,8 мкм [1].

Известно о промышленном производстве композитов на основе алюминия и его сплавов, упрочненных частицами карбида алюминия (Al_4C_3), полученными с применением метода реакционного смешивания алюминиевого порошка с мелкоизмельченной сажей в течение 0,5-4,0 ч [2]. Последующий нагрев до 550 °С в течение 0,5 ч завершает процесс образования наночастиц Al₄C₃ размером 30-50 нм, содержание которых может достигать 20-22 об.%. После этого композит подвергается горячей экструзии при t = 530 °C. Кроме карбида в материале может находиться до 2 % Al₂O₃. Алюмоматричные композиты с армирующей фазой Al_4C_3 имеют высокие механические свойства ($\sigma_B =$ = 450÷500 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 430÷470 МПа, δ = 4 %), а по длительной (100 ч) прочности при повышенной температуре 500 °С ($\sigma_{100}^{500} = 60 \text{ М}\Pi a$) превосходят все стандартные алюминиевые сплавы [3].

Но в исследовательских работах технический углерод чаще применяется для синтеза карбида титана. Изучение влияния структурных особенностей и способов производства различных форм технического углерода (сажи из масел, сажи газовой, сажи ацетиленовой, а также, для сравнения, графита) на условия горения и образование карбида титана по реакции Ti + C = TiC в реакторах CBC показало, что самый чистый по химическому составу карбид титана получается на основе сажи марки П-804-Т из масла, которая и была рекомендована для дальнейшего применения при получе-

нии TiC методом CBC [55]. При этом также было установлено, что чем больше удельная поверхность сажи, тем хуже она смешивается с порошком титана, что выражается в неоднородности и расслоении шихты. Однако надо учесть, что рекомендация сажи П-804-Т правомерна для условий реакторного синтеза TiC со сравнительно большим объемом (10—30 дм³), когда продукт горения находится достаточно длительно в горячем состоянии, что способствует полному протеканию реакции CBC.

Стадии формирования карбида титана в процессе СВС в условиях значительно меньших объемов прессованной порошковой смеси титана, углерода и алюминия подробно изучены в работах [56, 57], где со ссылкой на результаты теоретического исследования [58] отмечается, что очень высокая дисперсность неплавящихся частиц исходного технического углерода и их термодинамическая нестабильность приводят к резкому увеличению реакционной способности и, соответственно, активизации и более полному протеканию СВС-реакции в плавящемся реагенте. Режим горения реализуется при наличии не более 50 % алюминия в порошковой смеси Ті + + C + xAl. В волне горения сначала образуется расплав интерметаллида TiAl₃, затем в нем растворяется углерод, что приводит к образованию и выпадению частиц TiC из расплава. В конечном итоге размер синтезированных частиц ТіС тем меньше, чем больше содержание Al в исходной смеси. Так, при содержании 40 % АІ размер частиц ТіС в композите Al-TiC не превышает 1 мкм [56, 57].

Технический углерод может также успешно применяться для *in situ* реализации CBC карбида титана в расплаве алюминия. В частности, известно о возможности его использования путем введения в расплав титансодержащих сплавов Al—4%Ti и Al—5%Ti [59] и в расплав алюминия в сочетании непосредственно с металлическим порошком титана (Ti + C) [33] или титансодержащей солью (TiO₂ + C) [60], причем в последнем случае размер синтезируемых частиц TiC может быть значительно меньше.

В работе [61] показан процесс синтеза композиционного материала Al—(10÷15)%ТiС при температурах расплава 900 и 1000 °С. Полученная карбидная фаза характеризуется размером 2—4 мкм при любом ее содержании, но авторы рекомендуют к использованию концентрацию 10 %, поскольку именно при таком количестве наблюдается двукратное увеличение предела прочности KM с достаточным запасом характеристик пластичности.

В работе [34] при использовании технического углерода марки П-701 (чистота 99,7 %, исходный размер частиц не более 0,15 мкм) исследовалось влияние на дисперсность синтезируемой in situ в расплаве алюминия фазы TiC таких факторов, как дисперсность порошка титана в исходной СВС-смеси Ті + С, добавление флюса и порошка алюминия в исходную СВС-смесь, замена части металлического порошка Ті на галоидную титансодержащую соль Na₂TiF₆. Было показано, что применение таких простых технологических приемов, как использование хлоридсодержащего флюса МХЗ (30-35 % NaCl, 52-57 % KCl, 10-13 % Na₂SiF₆) в количестве 0,1 %, крупной (100-240 мкм), но пористой фракции порошка титана марки ТПП-7 и добавление порошка алюминия ПА-4 в количестве 5 %, позволяет на порядок уменьшить размер синтезируемых в расплаве алюминия частиц карбидной фазы с 2-4 до 0,17-0,35 мкм, т.е. достичь уровня ультрадисперсной армирующей фазы в литом композите Al-10% TiC. А замена металлического титана в составе СВСсмеси в количестве 20 % на галоидную соль Na₂TiF₆ дает возможность синтезировать в расплаве наночастицы карбида титана размером менее 100 нм, т.е. достичь уровня нанодисперсной армирующей фазы в этом АМКМ (рис. 1) [34].

Формирование наноструктуры позволило повысить коррозионную стойкость алюмоматричного нанокомпозита в 1,4—4,4 раза, предел прочности — более чем в 2,5 раза и твердость — более чем в 3 раза по сравнению с исходным алюминием, в то время как армирование микрометровыми (2— 4 мкм) частицами карбида титана СВС-композита

Al-10%TiC повышает прочность всего лишь в 1,5-1,7 раза по сравнению с чистым алюминием [36]. При этом образцы с меньшим размером частиц показали почти в 3 раза большую ударную вязкость. Впоследствии неоднородность распределения частиц синтезированной армирующей фазы ТіС удалось уменьшить за счет легирования алюминиевой матрицы такими элементами, как Cu и Mn, улучшающими смачиваемость TiC алюминием [62]. Как видно из рис. 2, полной однородности распределения смеси наноразмерных и ультрадисперсных частиц ТіС достичь, к сожалению, не удалось и в этом случае. Однако твердость и прочность на растяжение композита оказались достаточно высокими (970 МПа и 213 МПа соответственно) при сохранении неплохой пластичности (6,6 %).

Агломераты частиц армирующей фазы TiC, синтезированной при использовании технического углерода, могут быть также разрушены в литом композите, а частицы будут более равномерно распределены при пластическом деформировании полученного слитка AMKM прокаткой, особенно при различной скорости вращения валков [60].

В заключение следует особо отметить, что применение традиционного порошка технического углерода, стоимость которого существенно ниже стоимости новых наноразмерных углеродных форм, позволяет в определенных условиях *in situ* синтезировать наноразмерную карбидную фазу в матрице алюминия. Так, армирующая фаза Al_4C_3 распределена достаточно однородно при сравнительно большом ее содержании (до 22 об.%) при получении твердофазным методом длительного реакционного смешивания с по-



Рис. 1. Микроструктура композита Al—10% TiC, синтезированного с использованием 20 % галоидной соли вместо части металлического Ti, на основе технического углерода марки П-701

Металловедение и термическая обработка



Рис. 2. Микроструктура композита (A1—5%Cu—2%Mn)—10%TiC, синтезированного с использованием технического углерода марки П-701

рошком алюминия с последующей горячей экструзией. Но армирующая фаза TiC, даже при небольшом ее содержании (до 10 %), распределена неоднородно при получении жидкофазным методом в расплаве алюминия.

Древесный уголь

Древесный уголь представляет собой образующийся при пиролизе древесины без доступа воздуха микропористый высокоуглеродистый продукт с большой суммарной поверхностью и высокой адсорбционной способностью. Использование данной формы углерода носит единичный характер, но, например в работе [63], сообщается об успешном использовании механически активированного древесного угля для синтеза фазы карбида титана методом СВС в составе композита Al-4,5%Cu-10%TiC, а в исследовании [64] - применение его же, но в составе сложнолегированного алюминиевого сплава 7079 в количестве 5, 7 и 9 %. Отмечаются хорошая смачиваемость синтезированной in situ карбидной фазы, равномерное распределение и достижение значений прочности в пределах 251-292 МПа.

Шунгиты

Шунгиты представляют собой горные породы, минеральная матрица которых насыщена аморфным углеродом в количестве до 99 % в виде характерных глобул размером 10—30 нм [1]. Известно о получении композиционного материала на основе порошка алюминия марки ПА-4 и шунгитового порошка, который предварительно измельчали в аттриторе в течение 5 мин при скорости вращения импеллера 500 об/мин [65]. После размола к шунгитовому углероду добавляли порошок алюминия и активатор NH_4Cl в количестве 5%. Последующее перемешивание реакционной шихты проводили в шаровой мельнице в течение 2 ч. Высокотемпературную обработку (отжиг) полученной смеси осуществляли при температурах 1073 и 1373 К в среде галогенидов алюминия. Отмечено, что с ростом температуры термобарической обработки наблюдалось увеличение микротвердости композитов, причем добавка 1,5% шунгита позволила достичь значения 424 МПа, тогда как при введении 5% только 350 МПа. Но во всех случаях они превышают в 1,5—2,0 раза значения микротвердости материала без добавления шунгита [65].

Искусственные алмазы

Искусственные алмазы являются аналогами природных и имеют те же химический состав, кристаллическую структуру, оптические и физические свойства [1]. Поскольку наиболее распространенные способы получения алмазов связаны с применением взрывчатых веществ, их часто называют «детонационными» наноалмазами. Обычно они характеризуются трехслойной структурой, включающей алмазное ядро размером 4-6 нм, переходную углеродную оболочку (промежуточный слой) толщиной 0,4—1,0 нм и поверхностный слой, в котором кроме атомов углерода находятся и другие гетероатомы (N, O, H) [66]. Детонационные наноалмазы имеют высокие показатели твердости и теплопроводности. Однако к их существенным недостаткам можно отнести вариабельность химического состава, структуры и свойств, определяемую особенностями технологии синтеза и очистки у разных производителей [67].

Введение в состав алюминиевой матрицы детонационных наноалмазов способно существенно влиять на физические и механические характеристики композитов. В работе [68] алюминиевый нанопорошок и частицы наноалмазов первоначально перемешивались в барабанной мешалке на протяжении 24 ч, а затем подвергались формованию методом горячего прессования в среде аргона при температуре 600 °С и давлении 30 МПа. Содержание углеродной фазы в этой смеси составляло примерно 10 % от общего количества шихты. В результате был образован наноструктурный алюмоматричный композит, армированный карбидом Al_4C_3 , со средним размером частиц 40 и 30 нм алюминиевой матрицы и карбида алюминия соответственно. Образование наночастиц Al₄C₃ в металлической матрице, как считают авторы [68], приводит к увеличению модуля упругости и предела текучести, высокий уровень которых сохраняется и при повышенных температурах. В продолжение этой же работы исследователи вводили под воздействием ультразвука детонационные алмазы в алюминиевый расплав АК7, подвергнутый дегазации при t = 720 °C. Для повышения смачиваемости частиц жидким расплавом их предварительно подвергали ударно-волновому уплотнению с формированием стержней, содержащих 10 % наноалмазной фазы, которые затем и вводили в расплав из расчета 0,2 %. Установлено, что даже такое небольшое количество армирующей фазы позволило улучшить все механические характеристики: пределы прочности на растяжение и сжатие, модуль упругости, пластичность и твердость.

Наноалмазные прекурсоры могут также применяться для формирования карбида титана. Например, в сочетании с порошками титана и алюминия в процессе механического легирования происходит *in situ* образование карбидной фазы со средним размером частиц около 22—23 нм [69]. Интересна возможность синтеза наноразмерного карбида титана в расплаве алюминия также *in situ* посредством проведения реакции между наноалмазами (размером 3—10 нм) и солями $K_2 TiF_6$, KAIF₄, которая позволяет получать композиты с микротвердостью более 100 HV [70].

Фуллерены

Фуллерены представляют собой химические соединения, молекулы которых состоят только

из углерода с четным числом атомов, начиная от 32, наиболее стабильными среди которых и, соответственно, наиболее применяемыми являются структуры С₆₀ и С₇₀ [1]. Благодаря наноразмерной величине молекула фуллерена может быть преобразована в совокупность отдельных атомов, которые легко проникают в кристаллическую решетку алюминия и увеличивают ее параметры, повышая тем самым демпфирующие и прочностные свойства композита [71]. Также существует мнение, что по мере распространения атомов фуллерена метастабильные алюминиевые участки значительно увеличиваются в размерах, в результате чего образуются наномасштабные сетевые структуры состава Al/C₆₀, которые могут быть чрезвычайно устойчивыми вплоть до температур 500 °С и способствовать значительному повышению прочности КМ [72].

В работе [73] используется метод горячей экструзии для введения фуллеренов C_{60} в состав алюмокомпозитов. Отмечается, что в конечном сплаве происходит измельчение зерна алюминия со 118 до 60 нм. При этом такие характеристики, как твердость, предел текучести и предел прочности на разрыв, нанокомпозитов Al—206.%C₆₀ возрастают на 27—160 % по сравнению с исходным образцом алюминия.

Более дешевой альтернативой дорогостоящему фуллерену может выступать фуллереновая сажа, образующаяся в ходе возгонки графита и представляющая собой смесь фуллеренов (60—70 %) и сажи электродугового синтеза (30—40 %). Так, в работе [74] указывается, что после горячей прокатки порошков алюминия с 2 об.% фуллереновой сажи удалось получить композит с твердостью ≈222 HV, что приблизительно соответствует прочности около 740 МПа. Вместе с тем следует отметить, что примеров применения фуллеренов для синтеза карбида титана или введения его в жидкий расплав пока не найдено.

Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой графеновую плоскость, свернутую в цилиндр или рулон, получают в ходе распыления графита в атмосфере гелия или его лазерного испарения [1]. Диаметр трубок обычно составляет 3—10 нм, стенки содержат от одного до нескольких отдельных слоев углерода, расстояние между стенками — в пределах 0,34 нм. Свойства УНТ, включая механические и термические, являются уникаль-

ными и превосходят аналогичные характеристики других материалов. На сегодняшний день доля работ по применению УНТ в качестве армирующей фазы для АМКМ весьма значительна и составляет 24 %, уступая лишь исследованиям по получению тонких пленок состава Ni—УНТ (26 %) [75].

Типичными примерами применения УНТ в твердофазных способах получения композитов являются исследования [76, 77]. В работе [76] предлагается получать композиционный материал на основе порошка алюминия марки ПАД-6 и многослойных УНТ путем компактирования их смеси с применением электроискрового плазменного спекания в вакууме при температуре 600 °С и давлении 50 МПа. Показано, что наибольшее увеличение микротвердости (на 16 %) и предела прочности (на 30 %) происходит при концентрации УНТ 0,1 %.

Немного большее количество армирующей фазы рекомендуют авторы работы [77], в ходе которой порошки алюминия и многослойных УНТ совместно перемешивали в планетарной шаровой мельнице, компактировали, а затем полученную смесь подвергали горячей экструзии при температуре 500 °C с последующим отжигом в течение 3 ч для повышения пластических свойств. Выявлено, что введение 2 % УНТ позволяет повысить прочность на 21 % по сравнению с исходным алюминием. Однако авторы обращают внимание, что длительная механическая обработка порошковой смеси может сопровождаться значительным деформационным упрочнением порошка алюминия и негативно сказаться на конечных свойствах композита.

Положительный эффект от введения даже небольшого количества УНТ отмечается и при их использовании в матрицах из легированного алюминия. Так, например, в работах [78, 79] показана возможность получения композиционных материалов методом изостатического прессования с последующей горячей экструзией путем добавки многослойных УНТ в количестве до 2 % в состав порошковой смеси, соответствующей сплаву 2024 (Аl4%Сu2%Мg). Полученные результаты показали, что при вводе 1 % УНТ они равномерно распределяются по объему сплава и именно при этом количестве армирующей фазы КМ обладает высокой демпфирующей способностью и максимальным приращением предела прочности и модуля Юнга — на 35,7 и 41,3 % соответственно. Особо следует отметить, что технологически вполне возможное

введение 2 % УНТ авторы не рекомендуют, поскольку это не приведет к высоким результатам из-за переплетения углеродных нанотрубок, возникающего, очевидно, из-за значительной площади их удельной поверхности и, соответственно, высокой поверхностной энергии [75].

Для уменьшения склонности УНТ к агломерации и улучшения адгезионной связи с матрицей при использовании твердофазных методов производства металломатричных композитов предлагаются самые разнообразные решения [80—82 и др.]. Так, например, рекомендуется покрывать частицы углерода никелем методом химического осаждения из раствора [83], получать УНТ в процессе химического осаждения из паровой фазы сразу на частицах алюминиевого порошка [84], обрабатывать поверхность нанотрубок кислотой, чтобы повысить их шероховатость и улучшить адгезионную связь с матрицей, производить механическое перемешивание порошков УНТ [75] и т.д.

Углеродные нанотрубки находят свое применение также и в жидкофазных методах получения алюмокомпозитов [85]. Например, в исследовании [86] показан процесс изготовления композита путем добавки 0,01-0,10 % многослойных УНТ (предварительно смешанных с порошком алюминия и активированных в планетарной шаровой мельнице) в расплав алюминия марки А5. Установлено, что введение УНТ повышает предел прочности на растяжение и предел текучести литого металла на 9 и 32 % соответственно, но отмечается, что наибольший упрочняющий эффект достигается при добавке самого малого количества УНТ (0,01 %). При содержании 0,05 и 0,1 % УНТ полученное упрочнение значительно ниже расчетного, что является следствием агломерации нанотрубок и их невысокой смачиваемости, в результате чего места нахождения агломератов УНТ становятся источниками трещин. Также следует отметить, что в процессе плавки при температуре 700-800 °C часть УНТ вследствие взаимодействия с алюминием преобразуется в Al_4C_3 . Тот факт, что нанотрубки не полностью переходят в состав карбида, авторы [86] объясняют тем, что УНТ расположены в пучках и только верхний слой углеродного полотна смачивается и контактирует с расплавом в полной мере. Авторы еще одной работы [87] называют добавку 0,5 % УНТ оптимальным количеством для ввода в расплав алюминия под давлением, что позволяет увеличить прочность КМ на 8 % и относительное удлинение на 27 %.

Широкое применение находят УНТ для синтеза карбида титана. Так, в работе [88] показано, что использование многослойных нанотрубок повышает реакционную способность в системе Al— Ti—C, приводит к интенсификации процесса CBC карбида титана и образованию его частиц наноразмерной величины при содержании алюминия более 70 %. В то же время при такой концентрации алюминия использование технического углерода или графита в качестве источника углерода приводит к неполной реакции CBC карбида титана или даже невозможности инициирования горения в системе Al—Ti—C.

В работе [89] исследовано образование композита Al-5%Cu-(0,1÷1,0)%TiC, получаемого растворением при t = 800 °C в сплаве Al—5%Cu нанолигатуры Al—TiC, предварительно синтезированной методом CBC при сжигании смеси порошков Al + + Ті с углеродными нанотрубками в вакууме. Наряду с повышенной прочностью (540 МПа) нанокомпозит Al-5%Cu-0,5%TiC показал уникальную пластичность $\delta = 19$ %, которая почти в 3 раза выше, чем у исходного матричного сплава Al-5%Си с показателями 485 МПа и 6,6 % соответственно. В последующих работах этих авторов было уточнено оптимальное содержание ТіС в таком литом нанокомпозите (0,3 %), при котором обеспечивается наилучшее сочетание между прочностью и пластичностью, а также ползучестью при $t = 180 \div 220$ °C [90, 91].

Следует обратить внимание, что большинство исследователей предпочитают использовать не однослойные, а многослойные УНТ. На эту тему представляет интерес исследование по сравнению эффективности армирования медной и бронзовой матриц обоими видами УНТ при получении композитов методом горячего прессования [92]. Авторы отмечают, что выбор разновидности УНТ должен быть обусловлен целью работы, поскольку оптимальное значение твердости получено в случае применения многослойных трубок (увеличение на 47 %), а лучшее значение электропроводности фиксируется при использовании однослойных (повышение на 20 %), притом что в обоих случаях оптимальной концентрацией углеродных нанотрубок является 0,1 %. Вполне обоснованно можно предположить, что эта же закономерность будет наблюдаться и при создании композиционных материалов на алюминиевой основе, и поэтому при выборе армирующего наполнителя следует рекомендовать к применению многослойные УНТ.

Графен

Графен представляет собой двумерную структуру слоя толщиной в 1 атом, состоящую из правильных шестиугольников со стороной 0,142 нм с атомами углерода в вершинах [1]. Графен обладает уникальными физико-химическими свойствами: высокими электро- и теплопроводностью, упругостью, прочностью и хорошими электромеханическими характеристиками. Несмотря на недавнее открытие графена, этот материал, а также графеноподобные структуры уже активно исследуются [9].

Например, в работе [93] предлагается сначала получать графеновые нанолисты толщиной в несколько слоев углерода путем длительного размола хлопьев графита толщиной 6—8 нм и удельной площадью поверхности 120—150 м²/г в планетарной мельнице, а затем смешивать их с порошком алюминия и подвергать горячей прокатке. Авторы отмечают исключительно равномерное распределение включений графена, что позволяет при его концентрации всего лишь 0,7 % получить прочность композита на растяжение около 440 МПа.

Подобные же графеновые нанолисты в другой работе [94] предлагается предварительно покрывать никелем, что позволяет улучшать равномерность распределения углеродных частиц по объему получаемого методом горячей экструзии композита. Для сравнения вводилось 0,5, 1,0, 1,5 и 2 % графеновых нанолистов, и во всех случаях достигнуто увеличение твердости, модуля упругости. Однако оптимальной была названа концентрация графена 1,5 %, поскольку именно при таком его количестве прочность КМ становится максимальной и увеличивается на 132 % относительно прочности исходного алюминия.

Для армирования алюминиевой матрицы частицами графена может быть применен и метод холодной вытяжки [95], причем в этом случае оптимальной концентрацией добавки является 0,4 %, что позволяет увеличить исходную прочность KM на 52 %. Введение графеновых листов возможно также в состав легированной порошковой смеси, соответствующей сплаву Al6063 [96]. В ходе длительного перемешивания порошков в сочетании с инфильтрацией под давлением и горячим прессованием авторы рекомендуют вводить не более 0,3 % графена, что приводит к увеличению прочности начального материала на 22,5 % и достижению значения 276 МПа.

В ряде работ предлагается получать графено-

вую составляющую *in situ* в процессе химического взаимодействия компонентов. Так, в исследовании [97] сообщается, что при протекании реакции солевого расплава, содержащего оксид иттрия и карбид бора, с расплавленным алюминием в атмосфере воздуха возможно синтезировать гибридные металлические композиционные материалы $Al-Al_2O_3$ —графен с равномерно распределенными по объему металла микрочастицами оксида алюминия в концентрации до 10 и 0,2 % пленок графена. Одновременное их присутствие позволяет получать KM с теплопроводностью выше алюминиевой, а также улучшенные в 2 раза показатели твердости и прочности и в 2,5—4,0 раза коррозионной стойкости.

Авторами [98] сообщается о получении композиционного материала, содержащего уже 2 % графена в составе алюминиевой матрицы, путем осуществления синтеза между алюминием и источниками углерода типа WC, TiC, ZrC, Mo_2C , SiC или B₄C в среде галогенидов LiCl, NaCl, KCl, CsCl и CaCl₂.

Свойства графена как армирующей фазы также отражены в работе [99], где отмечено, что механические свойства различных углеродных наноструктур практически аналогичны, но при этом частицы графена в связи с их 2D-структурой и значительной гибкостью гораздо более эффективно распределяются по объему матрицы, чем, например, УНТ. Данный факт дает основания прогнозировать в самом ближайшем будущем широкое применение графена и его производных в качестве армирующей фазы в составе металломатричных композиционных материалов [9].

Сравнение и комбинирование углеродных форм

Существует ряд исследований, посвященных сравнению эффективности применения различных углеродных форм в качестве армирующих компонентов. В частности, в работе [100] автор показывает, что добавка по 0,25 % графена, фуллерена или смеси одно- и многослойных нанотрубок в ходе получения алюмоматричного композита методом горячей экструзии приводит к значительному повышению его механических характеристик, но вместе с тем отмечено, что максимальные значения свойств достигаются при применении фуллерена C_{60} .

В работе [101] описан процесс получения нанокристаллического TiC из порошка титана и различных форм углерода — активированного углерода, углеродных волокон и УНТ — методом механического легирования. Авторами установлено, что возможно применение всех рассматриваемых источников, а также то, что механическая активация любых углеродных компонентов способствует запуску механизма постепенной диффузии и, соответственно, формированию конечной фазы.

В другом исследовании [102] был применен метод СВС в режиме теплового взрыва с последующим горячим прессованием для формирования in situ фазы карбида титана (в количестве 10-50 %) в составе системы Си-Ті-С. Смешанные в шаровой мельнице в течение 24 ч и спрессованные брикеты шихты Cu-Ti-C с содержанием медного порошка от 50 до 90 об. % нагревались со скоростью 30 °С/мин в атмосфере аргона и при инициировании реакции СВС нагружались давлением 40 МПа в течение 60 с, после чего охлаждались до комнатной температуры. В качестве источника углерода в реакции Ti + C = TiC использовались УНТ (размерами около 35 мкм в длину и 25 нм в диаметре), технический углерод (около 100 нм) и графит (38 мкм). Выявлено, что размер частиц ТіС в композите Cu-TiC уменьшается при увеличении содержания меди. Частицы углерода с меньшими размерами (УНТ и технический углерод) активнее способствуют формированию частиц карбидной фазы меньшего размера с более равномерным распределением. С УНТ частицы TiC являются наноразмерными при содержании меди не менее 60 об.%, с техническим углеродом — при содержании Си не менее 70 об.%. В случае графита наночастицы ТіС не образуются в чистом виде, а только в смеси с субмикронными частицами ТіС при любом содержании меди. При этом, как считают авторы, мельчайшие частицы углерода, собираясь вокруг TiC, препятствуют их дальнейшему росту.

В некоторых работах показан положительный эффект от совместного введения различных углеродных форм, причем в существенных количествах. Например, авторами [103] исследуется возможность армирования металлической матрицы алюминия посредством добавки смеси углеродных форм: фуллеренов (15 % C_{60} , 5 % C_{70}) и 80 % технической сажи в суммарном количестве 15,7 ат.%. Для синтеза были использованы методы механического легирования в течение 100 ч и спекания электроискровой плазмой. Авторы отмечают, что присутствие фуллеренов C_{60} снижает образование агломератов частиц и способствует формированию наноструктурного композита как после механического легирования, так и после спекания, при котором все формы углерода вступают в реакцию с алюминием, образуя его карбид Al_4C_3 .

В исследовании [104] методом СВС с горячим прессованием получены композиционные материалы Al-30об.% TiC с различным соотношением технического углерода и УНТ в качестве источника углерода в системе Ti-C-Al. Установлено, что с увеличением доли углеродных нанотрубок средние размеры частиц карбида титана уменьшаются, а прочность на сжатие повышается. Но наиболее равномерное распределение частиц ТіС и оптимальное соотношение между прочностью и пластичностью композита достигаются при смешанном (1:1) источнике углерода. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [105], где показана возможность формирования значительного количества карбидной фазы (20, 25 и 30 об.%) из технического углерода и УНТ (в соотношениях 1 : 0, 1 : 1 и 0 : 1) комбинированным методом СВС с горячим прессованием, горячей экструзией и термообработкой по режиму Т6, но уже в композите с матрицей не из чистого алюминия, а из сплава Al-5,5%Zn-2,5%Mg-1,5%Си. Выявлено, что синтезируемая армирующая фаза состоит из смеси наноразмерных и микроразмерных частиц ТіС, т.е. распределение частиц синтезируемого ТіС по размеру является бимодальным. При этом доля наночастиц ТіС возрастает при увеличении доли УНТ в шихте. Наиболее равномерное распределение частиц ТіС и наилучшее сочетание механических свойств композита при сжатии достигаются при использовании смешанного источника углерода в соотношении 1:1.

Заключение

По результатам проведенного обзора можно отметить, что весьма значительно число порошкообразных углеродных форм, пригодных к использованию в АМКМ в качестве дискретных армирующих компонентов как в свободном виде углеродных фаз, так в связанном виде в составе карбидных фаз, а эффективность их применения доказана многочисленными исследованиями. Существенная часть современных работ посвящена изучению новых углеродных наноразмерных форм (фуллерены, нанотрубки, нановолокна, графен), каждая из которых обладает собственными структурой, размерами, морфологией и физико-химическими свойствами, что открывает новые возможности для значительного улучшения механических характеристик AMKM, в первую очередь одновременного упрочнения и повышения пластичности, за счет введения наноразмерных частиц в матрицу.

Детальный анализ показывает, что для эффективного использования механизма упрочнения наночастицами рекомендуются параметры структуры металлических КМ выдерживать в следующих пределах: диаметр частиц не должен превосходить 100 нм, расстояние между ними должно быть в интервале 10—300 нм, а объемная доля частиц должна составлять 1—15 % [106, 107].

Расчеты показывают, каким значительным может быть упрочнение АМКМ при армировании наночастицами и что это упрочнение тем больше, чем меньше размер армирующих наночастиц [17]. Однако надо иметь в виду, что такие результаты расчетов справедливы для идеально равномерного распределения армирующих частиц по объему матрицы при идеально сплошном контакте и сильной адгезионной связи частиц с матрицей. Поэтому для реализации больших потенциальных возможностей упрочнения АМКМ за счет армирования наночастицами необходимо, чтобы технологии получения таких материалов обеспечивали приведенные выше параметры структуры композитов, равномерное распределение наночастиц в матрице и сильную адгезионную межфазную связь. Выполнение этих требований является большой технологической проблемой, так как наночастицы углерода и карбида титана не смачиваются алюминием при температурах менее 1000 °С и склонны к образованию агломератов из наночастиц вследствие межчастичных адгезионных сил, величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

Приведенный обзор показывает, что, несмотря на многочисленные исследования, перечисленные технологические проблемы изготовления AMKM, дисперсно-упрочненных наночастицами различных углеродных форм, или карбида титана, синтезированного с использованием углеродных материалов, пока не решены в достаточной степени для организации промышленного производства таких материалов, особенно в случае применения жидкофазных методов изготовления. Поэтому среди AMKM, упрочненных наночастицами, промышленное производство и применение пока нашли только изготовленные твердофазным методом длительного реакционного смешивания мелкоизмельченной сажи с порошком алюминия и последующей горячей экструзией давно известные традиционные нанокомпозиты $Al-Al_4C_3$ с содержанием армирующих наночастиц Al_4C_3 до 22 %, обладающие уникальными механическими свойствами вплоть до 500 °C.

Применение новых углеродных наноматериалов для армирования АМКМ различными твердофазными и жидкофазными способами позволяет эффективно (с повышением прочности и пластичности) ввести пока небольшое их количество (практически не более 1 об.%), что значительно меньше эффективного теоретического предела 15 об.%. При содержании в АМКМ более 1 об.% углеродные наноматериалы распределяются неравномерно в матрице, образуя агломераты, которые становятся источниками трещин при механической нагрузке на композит, что ухудшает его механические свойства. Необходима разработка подходов по увеличению доли углеродных наночастиц в АМКМ при обеспечении их равномерного распределения и эффективности влияния.

Следует отметить перспективность применения метода CBC для использования углеродных материалов в качестве реагентов при *in situ* синтезе армирующих частиц карбида титана в AMKM. Известно, что термокапиллярный эффект может привести к пропитыванию керамической дисперсной среды расплавом металла, если температура частиц в необходимой степени превышает температуру расплава [108, 109].

Расчеты показывают, что при температуре частиц 1000 °С и ниже расплав алюминия будет пропитывать только крупные частицы, а для пропитки наночастиц требуются температуры порядка 1700 °С и выше. Температуры такого порядка как раз и возникают в процессе СВС карбида титана, причем при наличии большого градиента температуры. В результате процесс СВС может быть эффективно использован для синтеза композитов, содержащих наночастицы ТіС, не смачиваемые при температуре расплава 800-1100 °С. Экспериментальным подтверждением этому выводу могут служить приведенные в настоящем обзоре результаты работ [104, 105], в которых показана возможность формирования значительного количества наноразмерной карбидной фазы (до 30 об.%) методом СВС с горячим прессованием (и горячей экструзией) в порошковой системе Ti-C-Al с различным соотношением технического углерода и УНТ в качестве источников углерода.

Следует также отметить успешное применение метода CBC для получения литого композита Al-10% ТіС с формированием наноразмерной карбидной фазы ТіС в расплаве алюминия при использовании исходного порошка технического углерода (сажи) промышленной марки с микронным размером частиц, стоимость которого существенно ниже, чем наноразмерных углеродных форм [34, 62]. Однако при этом, несмотря на получение наноструктурных СВС-композитов Al-10% TiC, остались не до конца решенными такие вопросы, как однородность распределения наночастиц TiC по объему матрицы, надежность инициирования и полнота протекания СВС-реакции в расплаве алюминия, а также конечная пористость полученных нанокомпозитов. Решение этих проблем возможно найти за счет использования более реакционноспособных новых углеродных наноматериалов и других приведенных в настоящем обзоре приемов обеспечения смачивания и равномерного распределения армирующих частиц, а также уменьшения пористости АМКМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке $P\Phi\Phi M$ в рамках научного проекта № 19-38-90032. The reported study was funded by RFBR, project number 19-38-90032.

Литература/References

1. Колокольцев С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2012.

Kolokoltsev S.N. Carbon-based materials. Properties, technologies, applications. Dolgoprudny: Izdatelsky dom «Intellekt», 2012 (In Russ.).

 Савченко Н.Ф., Гусева М.Б., Хвостов В.В., Бабаев В.Г. ГЦК-углерод — уникальная нанофаза углерода. Нанотехнологии: разработка, применение — XXI век. 2010. Т. 2. No. 1. С. 69—79.

Savchenko N.F., Guseva M.B., Khvostov V.V., Babaev V.G. FCC-carbon — unique nanophase of carbon. Nanotekhnologii: razrabotka, primenenie — XXI vek. 2010. Vol. 4. No. 1. P. 69–79 (In Russ.).

- Композиционные материалы: Справочник. Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наукова думка, 1985. Composite materials: Reference book. Ed. D.M. Karpinos. Kiev: Naukova Dumka, 1985 (In Russ.).
- 4. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. Новосибирск: НГТУ, 2002.

Bataev A.A., Bataev V.A. Composite materials: structure,

fabrication, application. Novosibirsk: NSTU, 2002 (In Russ.).

- Kainer K.U. Metal matrix composites. Custom-made materials for automotive and aerospace engineering. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- Moustafa S.F., El-Badry S.A., Sanad A.M. Friction and wear of copper—graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders. Wear. 2002. Vol. 253. No. 7-8. P. 699—710. DOI: 10.1016/S0043-1648(02) 00038-8.
- Ma X.C., He G.Q., He D.H., Chen C.S., Hu Z.F. Sliding wear behavior of copper—graphite composite material for use in maglev transportation system. Wear. 2008. Vol. 265. No. 7-8. P. 1087—1092. DOI: 10.1016/j.wear.2008.02.015.
- Wei J.N., Wang D.Y., Xie W.J., Luo J.L., Han F.S. Effects of macroscopic graphite particulates on the damping behavior of Zn—Al eutectoid alloy. *Phys. Lett. A.* 2007. Vol. 366. No. 1-2. P. 134—136. DOI: 10.1016/j.physleta. 2007.01.061.
- Tjong S.C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 74. P. 281–350. DOI: 10.1016/j. mser.2013.08.001.
- Михеев Р.С., Чернышова Т.А. Дискретно армированные композиционные материалы системы Al—TiC (обзор). Заготовит. производства в машиностр. 2008. No. 11. C.44—53.

Mikheev R.S., Chernyshova T.A. Discretely reinforced composite materials of the Al–TiC system (review). *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroenii.* 2008. No. 11. P. 44–53 (In Russ.).

- Srivyasa P.D., Charoo M.S. Role of fabrication route on the mechanical and tribological behavior of aluminum metal matrix composites — A review. *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5. P. 20054–20069.
- Surappa M.K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities. Sadhana. 2003. Vol. 28. No. 1-2. P. 319–334. DOI: 10.1007/BF02717141.
- Adebisi A.A. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis. *Int. J. Autom. Mech. Eng.* 2011. Vol. 4. P. 471–480. DOI: 10.15282/ ijame.4.2011.8.0038.
- Duralcan composites for gravity castings. USA, San Diego: Duralcan,1992.
- Borgonovo C., Apelian D. Manufacture of aluminum nanocomposites: a critical review. Mater. Sci. Forum. 2011. Vol. 678. P. 1–22. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ MSF.678.1.
- 16. *Tjong S.C.* Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties.

Adv. Eng. Mater. 2007. Vol. 9. No. 8. P. 639–652. DOI: 10.1002/adem.200700106.

- Casati R., Vedani M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles: a review. *Metals*. 2014. No. 4. P. 65–83. DOI: 10.3390/met4010065.
- Zhou D., Qiu F., Jiang Q. The nano-sized TiC particle reinforced Al—Cu matrix composite with superior tensile ductility. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 622. P. 189–193. DOI: 10.1016/j.msea.2014.11.006.
- Sahoo B.P., Das D. Critical review on liquid state processing of aluminium based metal matrix nano-composites. *Mater. Today: Proc.* 2019. DOI: 10.1016/j. matpr.2019.07.642.
- An Q., Cong X., Shen P., Jiang Q. Roles of alloying elements in wetting of SiC by Al. J. Alloys Compd. 2019. Vol. 784. P. 1212–1220. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.138.
- Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибиков Е.Л. Производство отливок из сплавов цветных металлов. 3-е изд. М.: МИСиС, 2011. *Kurdyumov A.V., Pikunov M.V., Chursin V.M., Bibikov E.L.* Production of castings from alloys of non-ferrous metals. Ed. 3. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
- Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N. Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. Vol. 254. P. 99–111. PII S0921-5093(98)00759-X.
- Oh S.I., Lim J.Y., Kim Y.C., Yoon J., Kim G.H., Lee J., Sung Y.M., Han J.H. Fabrication of carbon nanofiber reinforced aluminum alloy nanocomposites. J. Alloys Compd. 2012. Vol. 542. P. 111–117. DOI: 10.1016/j. jallcom.2012.07.029.
- *Rhee S.K.* Wetting of ceramics by wetting aluminum. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1970. Vol. 53. No. 7. P. 386–389. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12138.x.
- Lin Q., Shen P., Yang L., Jin S., Jiang Q. Wetting of TiC by molten Al at 1123–1323 K. Acta Mater. 2011. Vol. 59. P. 1898–1911. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.055
- 26. *Banerji A, Rohatgi PK, Reif W.* Role of wettability in the preparation of metal-matrix composites (a review). *Metall.* 1984. Vol. 38. P. 656–661.
- Rana R.S., Purohit R., Das S. Review of recent studies in Al matrix composites. Int. J. Sci. Eng. Res. 2012. Vol. 3. No. 6. P. 1–16.
- Kennedy A.R., Wyatt S.M. Characterising particle-matrix interfacial bonding in particulate Al—TiC MMCs produced by different methods. *Composites A*. 2001. Vol. 32. No. 3-4. P. 555–559. DOI: 10.1016/S1359-835X(00)00052-X.
- Pramod S.L., Bakshi S.R., Murty B.S. Aluminum-based cast in situ composites: A review. J. Mater. Eng. Perform. 2015. Vol. 24(6). P. 2185–2207.

- Амосов А.П., Кузина А.А. Армированные наночастицами алюмоматричные композиты. В кн.: Перспективные материалы. Т. 8. Под ред. Д.Л. Мерсона. Тольятти: Тол. гос. ун-т, 2019. С. 129—196.
 Amosov A.P., Kuzina A.A. Nanoparticle reinforced aluminum matrix composites. In: Promising materials. Vol. 8. (Ed. Merson D.L.). Tolyatti: Tol. State University, 2019. P. 129—196 (In Russ.).
- Амосов А.П., Латухин Е.И., Луц А.Р., Титова Ю.В., Майдан Д.А. СВС алюминокерамических композитов. В кн.: Технологическое горение. Под общ. ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. М.: ИПХФ РАН, ИСМАН, 2018. С. 287—315. DOI: 10.31857/ S9785907036383000012.

Amosov A. P., Latukhin E. I., Luts A. R., Titova Yu. V., Maidan D. A. SHS of aluminum-ceramic composites. In: Technological combustion (Eds. Aldoshin S.V., Alymov M.I.). Moscow: IPChPh RAS, ISMAN, 2018. P. 287–315 (In Russ.).

- Nanomaterials and related products: Catalogue & pricelist. URL: http://www.plasmachem.com/download/ PlasmaChem-General_Catalogue_Nanomaterials.pdf (accessed: 14.11.2019).
- Li P., Kandalova E.G., Nikitin V.I., Makarenko A.G., Luts A.R., Yanfei Zh. Preparation of Al—TiC composites by self-propagating high-temperature synthesis. Scripta Mater. 2003. Vol. 49. No. 7. P. 699—703. DOI: 10.1016/ S1359-6462(03)00402-0.
- 34. Луц А.Р., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Ермошкин А.А., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной фазы карбида титана из смесей порошков в расплаве алюминия. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. No. 3. C. 28—35.

Luts A.R., Amosov A.P., Ermoshkin A.A., Ermoshkin A.A., Nikitin K.V., Timoshkin I.Y. Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed titanium-carbide phase from powder mixtures in the aluminum melt. *Russ.* J. Non-Ferr. Met. 2014. Vol. 55. No. 6. P. 606–612. DOI: 10.3103/S1067821214060169.

35. Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю. О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов. Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. No. 1. С. 68—74. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-68-74.

Amosov A.P., Titova Y.V., Maidan D.A., Ermoshkin A.A., Timoshkin I.Y. Application of the nanopowder production of azide SHS technology for the reinforcement and modification of aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr.* *Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 222–228. DOI: 10.3103/ S1067821215020030.

36. Амосов А.П., Луц А.Р., Латухин Е.И., Ермошкин А.А. Применение процессов СВС для получения in situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана: обзор. Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. No. 1. С. 39—49. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-1-39-49.

Amosov A.P., Luts A.R., Latukhina E.I., Ermoshkin A.A. Application of SHS processes for in situ preparation of alumomatrix composite materials discretely reinforced by nanodimensional titanium carbide particles (review). *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 2. P. 117–123. DOI: 10.3103/S1067821216020024.

 Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.

Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).

38. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksi-

mov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).

- Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
- 40. Курганова Ю.А. Разработка и применение дисперсно упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: ИМЕТ РАН, 2008. *Kurganova Y.A.* Development and applications of dispersion strengthened aluminum matrix composite ma-

terials in mechanical engineering: Abstract of diss. of Dr. Sci. (Tech.). Moscow: IMET RAS, 2008 (In Russ.).

- Goussous S., Xu W., Wu X., Xia. Al—C nanocomposites consolidated by backpressure equal channel angular pressing. *Comp. Sci. Tech.* 2009. Vol.69. P. 1997–2001. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.05.004.
- 42. Samer N., Andrieux J., Gardiola B., Karnatak N., Martin O., Kurita H., Chaffron L, Gourdet S., Lay S., Dezellus O. Microstructure and mechanical properties of an Al–TiC metal matrix composite obtained by reactive synthe-

sis. *Composites: Part A.* 2015. Vol. 72. P. 50-57. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.02.001.

- Hajalilou A., Hashim M., Nahavandi M., Ismail I. Mechanochemical carboaluminothermic reduction of rutile to produce TiC—Al₂O₃ nanocomposite. *Adv. Powder Tech.* 2014. Vol. 25. P. 423—429. DOI: 10.1016/j.apt.2013.07.004.
- 44. *Mehrizi M.Z., Beygi R., Eisaabadi Gh.* Synthesis of Al/ TiC—Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying and subsequent heat treatment. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 8895—8899. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.144.
- Hu Q., Luo P., Yan Y. Microstructures, densification and mechanical properties of TiC-Al₂O₃-Al composite by field-activated combustion synthesis. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. A 486. P. 215-221. DOI: 10.1016/j. msea.2007.08.075.
- Son S.-G., Lee B.-H., Lee J.-M., Lee J.-C. Low-temperature synthesis of (TiC + Al₂O₃)/Al alloy composites based on dopant-assisted combustion. J. Alloys Compd. 2015. Vol. 649. P. 409–416. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.153.
- Jerome S. Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of *in situ* Al— TiC composites. *Trib. Int.* 2010. Vol. 43. P. 2029–2036. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.05.007.
- Ranjit B., Yadav D., Suhas G. Effect of friction stir processing (FSP) on microstructure and properties of Al— TiC *in situ* composite. *Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. A 528.13. P. 4732–4739.
- Kishore D.S.C., Rao K.P., Mahamani A. Investigation of cutting force, surface roughness and flank wear in turning of *in situ* Al6061—TiC metal matrix composite. *Proc. Mater. Sci.* 2014. Vol. 6. P. 1040—1050. DOI: 10.1016/j. mspro.2014.07.175.
- Song M.S. In situ fabrication of TiC particulates locally reinforced aluminum matrix composites by self-propagating reaction during casting. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. A 473. P. 166–171. DOI: 10.1016/j.msea.2007.03.086.
- Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H. Composites fabricated by a thermally activated reaction process in an Al melt using Al—Ti—C—CuO powder mixtures. Pt. I: Microstructural evolution and reaction mechanism. *Metal. Mater. Trans.* 2014. Vol. 45 A. P. 5667—5678. DOI: 10.1007/ s11661-014-2476-x.
- Liu Zh., Han Q., Li J. Ultrasound assisted in situ technique for the synthesis of particulate reinforced aluminum matrix composites. *Composites. B: Eng.* 2011. Vol. 42. No. 7. P. 2080–2084. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.04.004.
- Rai R.N., Prasado Rao A.K., Dutta G.L., Chakraborty M. Forming behavior of Al—TiC in situ composites. Mater. Sci. Forum. 2013. Vol. 765. P. 418–422. DOI: 10.4028/ www.scientific.net/MSF.765.418.
- 54. Рева В.П., Ягофаров В.Ю., Филатенков А.Э., Гулевский

Д.А., Курявый В.Г., Мансуров Ю.Н. Синтез карбида титана в результате механоактивации титана совместно с различными углеродными компонентами. *Новые огнеупоры.* 2017. No. 3. C. 134—138.

Reva V.P., Yagafarov V.Yu., Filatenkov A.E., Gulevsky D.A., Kuryavy V.G., Mansurov Yu.N. Synthesis of titanium carbide as a result of mechanical activation of titanium together with various carbon components. *Novye ogne-upory.* 2017. No. 3. P. 134–138 (In Russ.).

- Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Прокудина В.К. Применение углерода в СВС-процессах. Техника машиностроения. 2003. No. 1 (41). С. 59—65.
 Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Prokudina V.K. Application of carbon in SHS processes. Tekhnika mashinostroeniya. 2003. No. 1 (41). P. 59—65 (In Russ.).
- Song M.S., Huang B., Zhang M.X., Li J.G. Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al—Ti—C elemental powders. Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 584–589. DOI: 10.1016/j.ijrmhm. 2008.09.009.
- 57. Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Коржова В.В., Барановский А.В. Структура и фазовый состав продуктов СВС в порошковых смесях титана, углерода и алюминия. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. No. 3. C. 26—35. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-3-26-35.

Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V., Baranovsky A.V. Structure and phase composition of SHS products in powder mixtures of titanium, carbon and aluminum. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya*. 2019. No. 3. P. 26–35 (In Russ.).

 Околович Е.В., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г. Распространение зоны горения в плавящихся конденсированных смесях. Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. No. 3. С. 326—335.

Okolovich E.V., Merzhanov A.G., Khaikin B.I., Shkadinskii K.G. Propagation of the combustion zone in melting condensed mixtures. *Combustion, explosion and shock* waves. 1977. Vol. 13. No. 3. P. 264–272.

- Isıl K. Production of TiC reinforced-aluminum composites with the addition of elemental carbon. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 3795–3800. DOI: 10.1016/j.mat-let.2005.06.032.
- 60. Kim W.J., Hong S.I., Lee J.M., Kim S.H. Dispersion of TiC particles in an in situ aluminum matrix composite by shear plastic flow during high-ratio differential speed rolling. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 559. No. 1. P. 325– 332. DOI: 10.1016/j.msea.2012.08.106.
- 61. Li P., Kandalova E.G., Nikitin V.I. In situ synthesis of

Al—TiC in aluminum melt. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 2545—2548. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.03.043.

- 62. Луц А.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И., Рыбаков А.Д., Новиков В.А., Шипилов С.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурных композиционных сплавов (Al—2%Mn)—10%ТiС и (Al—5%Cu—2%Mn)—10%TiC при легировании порошковым марганцем. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. No. 3. С. 30—40. DOI: 10.17073/1997-308X-2018-3-30-40. Luts A.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Rybakov A.D., Novikov V.A., Shipilov S.I. Self-propagating high-temperature synthesis of (Al—2% Mn)—10% TiC and (Al—5% Cu—2% Mn)—10% TiC nanostructured composite alloys doped with manganese powder. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2019. Vol. 60. No. 4. P. 413—421. DOI: 10.3103/ S1067821219040072.
- Kumar A., Mahapatra M. M., Jha P.K. Fabrication and characterizations of mechanical properties of Al– 4.5%Cu/10TiC composite by *in situ* method. J. Miner. Mater. Character. Eng. 2012. Vol. 11. P. 1075–1080. DOI: 10.4236/jmmce.2012.1111113.
- Sujith S.V., Mahapatra M.M., Mulik R.S. An investigation into fabrication and characterization of direct reaction synthesized A1–7079–TiC in situ metal matrix composites. Arch. Civil Mech. Eng. 2019. Vol. 19. P. 63–78. DOI: 10.1016/j.acme.2018.09.002.
- 65. Витязь П.А., Сенють В.Т., Хейфец М.Л., Соболь С.Ф., Колмаков А.Г. Технологические основы синтеза композиционных наноструктурированных материалов на основе алюминиевых сплавов. Наукоемкие технологии в машиностроении. 2016. No. 8. С. 3—12.

Vityaz P.A., Senyut V.T., Heifets M.L., Sobol S.F., Kolmakov A.G. Technological bases of synthesis of composite nanostructured materials based on aluminum alloys. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii*. 2016. No. 8. P. 3–12 (In Russ.).

 Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, свойства и применение. Успехи химии. 2007. Т. 76. No. 4. C. 375—397.

Dolmatov V.Yu. Detonation nanodiamonds: synthesis, properties and application. *Uspekhi khimii.* 2007. Vol. 76. No. 4. P. 375–397 (In Russ.).

67. Кулакова И.И., Корольков В.В., Яковлев Р.Ю., Карпухин А.В., Лисичкин Г.В. Строение частиц химически модифицированного наноалмаза детонационного синтеза. В сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. Киев, 2009. No. 12. С. 299—305.

Kulakova I.I., Korolkov V.V., Yakovlev R.Yu., Karpukhin A.V.,

Lisichkin G.V. Particle structure of chemically modified detonation synthesis nanodiamond. In: *Rock-breaking and metal-working tools-technique and technology of its manufacture and application.* Kiev, 2009. No. 12. P. 299–305 (In Russ.).

- Sakovich G.V., Vorozhtsov S.A., Vorozhtsov A.B., Potekaev A.I., Kulkov S.N. Physical and mechanical properties of composites and light alloys reinforced with detonation nanodiamonds. *Russ. Phys. J.* 2016. Vol. 59. No. 3. P. 435–441. DOI: 10.1007/s11182-016-0791-y.
- Popov V.A., Shelekhov E.V., Prosviryakov A.S., Presniakov M.Y., Senatulin B.R., Kotov A.D., Khomutov M.G. Particulate metal matrix composites development on the basis of in situ synthesis of TiC reinforcing nanoparticles during mechanical alloying. J. Alloys Compd. 2017. Vol. 707. P. 365–370. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.051.
- Cao C, Ling H., Murali N., Li X. In situ molten salt reaction and incorporation of small (10 nm) TiC nanoparticles into Al. Materialia. 2019. Vol. 7. No. 100425. DOI: 10.1016/ j.mtla.2019.100425.
- Shin J., Choi K., Shiko S., Choi H., Bae D. Mechanical damping behavior of Al/C₆₀-fullerene composites with supersaturated Al—C phases. *Composites. Pt. B.* 2015. Vol. 77. P. 194—198. DOI: 10.1016/j.compositesb. 2015.03.006.
- Choi H.J., Shin J.H., Bae D.H. Self-assembled network structures in Al/C₆₀ composites. *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 3700–3707. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.06.013.
- Asgharzadeh H., Faraghi H., Kim H.S. Fabrication of fullerene-reinforced aluminum matrix nanocomposites. *Acta Metallurgica Sinica* (Eng. Lett.). 2017. Vol. 30 (10). P. 973–982. DOI: 10.1007/s40195-017-0629-9.
- Choi K., Seo J., Bae D., Choi H. Mechanical properties of aluminum-based nanocomposite reinforced with fullerenes. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2014. Vol. 24. P. s47—s52. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63287-8.
- Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites: A review. Int. Mater. Reviews. 2010. Vol. 55 No. 1. P. 41–64. DOI: 10.1179/095 066009X12572530170543.
- 76. Бунаков Н.А., Козлов Д.В., Голованов В.Н., Климов Е.С., Ефимов М.С. Композиционный материал на основе алюминия с добавлением многостенных углеродных нанотрубок: Получение, структура, свойства. Изв. вузов. Поволж. регион. 2016. No. 2(38). Р. 134—146. DOI: 10.21685/2072-3040-2016-2-11.

Bunakov N.A., Kozlov D.V., Golovanov V N., Klimov E.S., Efimov M.S. Composite material based on aluminum with the addition of multi-walled carbon nanotubes: preparation, structure, properties. *Izvestiya vuzov. Povolzhsky region.* 2016. No. 2(38). P. 134–146 (In Russ.).

- Esawi A.M.K., Morsi K., Sayed A., Abdel Gavard A., Borah P. Fabrication and propertis of dispersed carbon nanotube-aluminum composites. *Mater. Sci. Eng.* 2009. Vol. A508. P. 167–173. DOI: 10.1016/j.msea.2009.01.002.
- Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Li A.B. Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. *Mater. Sci. Eng.* 2007. Vol. A444. P. 138–145. DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.057.
- Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Ma Y.X. Damping characteristics of carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 3229—3231. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.073.
- Jiang L., Fan G., Li Z., Kai X., Zhang D., Chen Z., Humphries S., Heness G., Yeung W.Y. An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder. *Carbon.* 2011. Vol. 49. P. 1965–1971. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.01.021.
- Noguchi T., Magario A., Fukazawa S., Shimizu S., Beppu J., Seki M. Carbon nanotube/aluminium composites with uniform dispersion. *Mater. Trans.* 2004. Vol. 45. No. 2. P. 602–604. DOI: 10.2320/matertrans.45.602.
- Mirzaee O., Alizad-Farzin Y. A case study for fabrication of MWCNT—TiO₂ hybrid reinforced aluminium matrix nanocomposites. *Mech. Adv. Composite Structures.* 2014. Vol. 2. P. 107—111.
- Tu J.P., Yanga Y. Z., Wanga L.Y., Mab X.C., Zhang X.B. Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites. *Trib. Lett.* 2001. Vol. 10. No. 4. P. 225–227.
- Chen B., Umeda J., Kondoh K. Study on aluminum matrix composites reinforced with singly dispersed carbon nanotubes. J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy. 2017. Vol. 65. No. 3. P. 139–144. DOI: 10.2497/jjspm.65.139.
- Raju K. S. R., Raju V. R., Raju P. R. M., Rajesh S., Partha G. Enhancement of the mechanical properties of an aluminum metal matrix nanocomposite by the hybridization technique. J. Mater. Res. Technol. 2016. Vol. 5(3). P. 241–249. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.11.005.
- Alekseev A.V., Dubov D.Yu., Predtechenskiy M.R. Influence of carbon nanotubes on mechanical propertis of cast aluminum, Grade A5. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. Vol. 9. No. 2. P. 270–278. DOI: 10.1134/S2075113318020028.
- Li Q., Rottmair C. A., Singer R.F. CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and high pressure die casting. *Composit. Sci. Tech.* 2010. Vol. 70. P. 2242–2247. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.05.024.
- Sin S., Shen P., Zhou D., Jiang Q. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-TiCx particles with different shapes by using carbon nano-tube as C source. *Nanoscale Res. Lett.* 2011. Vol. 6:515. DOI: 10.1186/1556-276X-6-515.

- *Zhou D., Qiun F., Jiang Q.* The nano-sized TiC particle reinforced Al—Cu matrix composite with superior tensile ductility. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 622. P. 189–193. DOI: 10.1016/j.msea.2014.11.006.
- Tian W.-S., Zhou D.-S., Qiu F., Jiang Q.-C. Superior tensile properties of in situ nano-sized TiCp/Al—Cu composites fabricated by reaction in melt method. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 658. P. 409–414. DOI: 10.1016/j. msea.2016.02.015.
- Tian W.-S., Zhao Q.-L., Zhang Q.-Q., Qiu F., Jiang Q.-C. Superior creep resistance of 0.3 wt.% nano-sized TiCp/ Al-Cu composite. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 700. P. 42–48. DOI: 10.1016/j.msea.2017.05.101.
- 92. Uddin S. M., Mahmud T., Wolf C., Glanz C., Kolaric I. Volkmer C., Höller H., Wienecke U., Roth S., Fecht H.-J. Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites. *Composit Sci. Tech.* 2010. Vol. 70. P. 2253–2257. DOI: 10.1016/j. compscitech.2010.07.012.
- Shin S.E., Choi H.J., Shin J.H., Bae D.H. Strengthening behavior of few-layered graphene/aluminum composites. Carbon. 2015. Vol. 82. P. 143–151. DOI: 10.1016/j. carbon.2014.10.044.
- 94. Guan R., Wang Y., Zheng S., Su N., Ji Z., Liu Z., An Y., Chen B. Fabrication of aluminum matrix composites reinforced with Ni-coated graphene nanosheets. Mater. Sci. Eng. 2019. Vol. A 754. P. 437–446. DOI: 10.1016/j. msea.2019.03.068.
- Li J., Zhang X., Geng L. Improving graphene distribution and mechanical properties of GNP/Al composites by cold drawing. *Mater. Design.* 2018. Vol. 144. P. 159–168. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.02.024.
- 96. Yu Z., Yang W., Zhou C., Zhang N., Chao Z., liu H., Cao Y., Sun Y., Shao P., Wu G. Effect of ball milling time on graphene nanosheets reinforced Al6063composite fabricated by pressure infiltration method. Carbon. 2019. Vol. 141. P. 25–39. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.09.041.
- 97. Елшина Л.А., Мурадымов Р.В., Квашничев А.Г., Вичужанин Д.И., Молчанова Н.Г., Панкратов А.А. Синтез новых металломатричных композитных материалов A1—A1₂O₃—графен. Расплавы. 2017. No. 3. C. 185—200. Elshina L.A., Muradymov R.V., Kvashnichev A.G., Vichuzhanin D.I., Molchanova N.G., Pankratov A.A. Synthesis of new metal matrix composite materials A1—A1₂O₃—graphene. Rasplavy. 2017. No. 3. P. 185—200 (In Russ.).
- Yolshina L.A., Muradymov R.V., Korsun I.V., Yakovlev G.A., Smirnov S.V. Novel aluminum-graphene and aluminumgraphite metallic composite materials: Synthesis and properties. J. Alloys Compd. 2016. Vol. 663. P. 449–459. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.084.

- Ahmad I., Yazdani B. Zhu Y. Recent advances on carbon nanotubes and graphene reinforced ceramics nanocomposites. Nanomaterials. 2015. Vol. 5. P. 90–114. DOI: 10.3390/nano5010090.
- 100. Turan M.E. Investigation of mechanical properties of carbonaceous (MWCNT, GNPs and C60) reinforced hot-extruded aluminum matrix composites. J. Alloys Compd. 2019. Vol. 788. P. 352–360. DOI: 10.1016/j. jallcom.2019.02.253.
- 101. Jia H., Zhang Z., Qi Z., Liu G., Bian X. Formation of nanocrystalline TiC from titanium and different carbon source by mechanical alloying. J. Alloys Compd. 2009. Vol. 472. P. 97–103. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.04.070.
- 102. Zhang D., Guli H., Luo J., Wu Ch., Wang J. Effect of Cu— Ti—C reaction composition on reinforcing particles size of TiC_x/Cu composites. J. Wuhan Univ. Tech.-Mater. Sci. Ed. 2018. Vol. 33. No.1. P. 43—48. DOI: 10.1007/s11595-018-1783-2.
- 103. Robles-Hernández F.C., Calderon H.A. Nanostructured metal composites reinforced with fullerenes. J. Miner. Met. Mater. Soc. 2010. Vol. 62. No. 2. P. 63–68. DOI: 10.1007/s11837-010-0034-6.
- 104. Qiu F., Tong H.-T., Gao Y.-Y., Zou Q., Dong B.-X., Li Q., Chu J.-G., Chang F., Shu S.-L., Jiang Q.-C. Microstructures and compressive properties of Al matrix composites reinforced with bimodal hybrid in situ nano-/micro-sized TiC particles. *Materials*. 2018. Vol. 11. No. 8: 1284. DOI: 10.3390/ma11081284.
- 105. Gao Y.-Y., Qiu F., Liu T.-S., Chu J.-G., Zhao Q.-L., Jiang Q.-C. Effects of carbon source on TiC particles distribution, tensile and abrasive wear properties of *in situ* TiC/A1—Cu nanocomposites prepared in the A1—Ti—C system. Nanomaterials. 2018. Vol. 8. No. 8: 610. DOI: 10.3390/nano8080610.

106. Принципы упрочнения в композиционных материалах. В кн.: Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М.: Мир, 1970. С. 13—40.

Krock R.H., Broutman L.J. (Eds.) Principles of composites and composite reinforcement. In: *Modern composite materials*. Massachusetts: Addison-Wesley Publ. Co., 1967.

107. Кем А.Ю. Технологические основы производства порошковых и композиционных наноструктурных материалов и изделий: Уч. пос. Ростов-на-Дону: Изд. центр ДГТУ, 2008.

Kem A.Yu. Technological bases of production of powder and composite nanostructured materials and products: Textbook. Rostov-na-Donu: Izdatelsky tsentr DGTU, 2008 (In Russ.).

108. *Рязанов С.А.* Метастабильные состояния гетерогенных систем. *Вестник СамГТУ. Сер. Техн. науки.* 2006. No. 40. C. 120—128.

Ryazanov S.A. Metastable states of heterogeneous systems. *Vestnik SamGTU. Ser. Tekhnicheskie nauki.* 2006. No. 40. P. 120–128 (In Russ.).

- 109. Амосов А.П., Никитин В.И., Никитин К.В., Рязанов С.А., Ермошкин А.А. Научно-технические основы применения процессов СВС для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами. Наукоемкие технологии в машиностроении. 2013. No. 8. C. 3—10.
 - Amosov A.P., Nikitin V.I., Nikitin K.V., Ryazanov S.A., Ermoshkin A.A. Scientific and technical bases of application of SHS processes for creation of cast aluminomatric composite alloys discretely reinforced with nanoscale ceramic particles. Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii. 2013. No. 8. P. 3–10 (In Russ.).