

DOI 10.5862/JEST/9

УДК 539.216

*А.Н. Скворцова, К.А. Лычева,
А.А. Возняковский, Т.С. Кольцова*

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

*A.N. Skvortsova, K.A. Lycheva,
A.A. Voznyakovskii, T.S. Koltsova*

COMPOSITE MATERIALS BASED ON ALUMINUM, REINFORCED CARBON NANOFIBERS

Рассмотрены различия структуры и свойств композиционных материалов на основе алюминия с содержанием 1 масс.% углеродных нановолокон в зависимости от метода компактирования, а также возможные механизмы упрочнения таких материалов. Показано, что углеродные нановолокна позволяют повысить прочность матрицы на 30 %, что соответствует значениям, полученным при холодном прессовании композита с последующим спеканием. Как для холодного, так и горячего прессования образцов при условии отсутствия карбидной фазы результаты хорошо описываются соотношением Холла — Петча, что позволяет сделать предположение о преимущественном влиянии размера зерна на твердость исследованных материалов. Компактирование при 980 °С приводит к разрушению углеродных волокон и образованию карбидных связей. При образовании карбида на поверхности раздела фаз упрочнение происходит за счет образования новой фазы карбида алюминия.

АЛЮМИНИЙ; КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ; ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ; УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА; МЕХАНИЗМ УПРОЧНЕНИЯ.

The differences in the structure and properties of the materials Al - 1 wt.% CNF, depending on the method of compaction, had been discussed. Carbon nanofibers allow to increase matrix strength by 30%, which corresponds to the values of cold pressing composites strength. It was shown that the results are well described by the Hall – Petch in the case of carbide phase absence. This suggests emptive effect of grain size on the materials hardness. Carbide formation at the interface takes place at 980oC, simultaneously with the destruction of the carbon fibers. In that case, hardening occurs due to new Al4C3 phase formation.

ALUMINUM; COMPOSITE; CARBON NANOFIBERS; POWDER METALLURGY; STRENGTHENING MECHANISM.

Введение

Создание легких материалов с улучшенными механическими и физическими свойствами — актуальная задача. В связи с этим исследования в области создания материалов из металлов, упрочненных углеродными наноструктурами, последнее десятилетие активно развиваются [1]. Как правило, цель введения углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) в металли-

ческую матрицу — ее упрочнение. Основной проблемой, связанной с изготовлением композитных материалов, является агломерация нанотрубок из-за их высокой поверхностной энергии, что приводит к снижению ожидаемых свойств, таких, как прочность, пластичность, электро- и теплопроводность и т. д.

При получении композиционных материалов системы «алюминий — УНТ» с хорошим

распределением наноструктур в матрице основными технологическими этапами являются смешение УНТ с порошком матрицы путем совместного помола и компактирование путем холодного изостатического прессования с последующим спеканием или горячего изостатического прессования и спекания в плазменном разряде [2, 3]. Конечные физико-механические свойства композитов зависят от методов обработки материала, так как они приводят к изменению микроструктуры и распределения УНТ и, следовательно, к различной степени упрочнения.

Ранее нами был рассмотрен метод синтеза углеродных нановолокон непосредственно на алюминиевых микрочастицах, позволяющий получить равномерное распределение УНВ в алюминиевой матрице [4]. Метод заключается в химическом осаждении углерода из газовой фазы на поверхности матричных металлических частиц при добавлении 0,02 % масс. никелевого катализатора. В предлагаемой работе рассмотрены различия структуры и свойств материалов системы «Al – 1 масс.% УНВ» в зависимости от метода компактирования. Целью данной работы было исследование влияния методов компактирования на формирование структуры и механизм упрочнения.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исходного материала был использован порошок алюминия марки ПА-4 по ГОСТ 6058-73 с размером частиц менее 63 мкм и чистотой 99,5 масс.%.

В качестве катализатора роста углеродных наноструктур использовали никель, который наносили на поверхность алюминиевого порошка из раствора нитрата с последующими термической обработкой при температуре 200 °С и восстановлением в водороде при температуре 550 °С. Концентрация никеля составляла 0,01 % от массы алюминия.

С целью создания равномерного распределения углеродных наноструктур в матрице проводилось газозаимное осаждение углеродных волокон из ацетилен-водородной смеси непосредственно на алюминиевых микрочастицах с нанесенным катализатором. Полученный композиционный материал представляет собой алюминиевые микрочастицы с равномерно распределенными углеродными волокнами по поверхности. Методика приготовления порошка детально описана в работе [4]. Микроизображения исходного порошка и композиционного материала приведены на рис. 1.

Для получения компактных материалов из порошка с 1 масс. % УНВ изготавливались та-

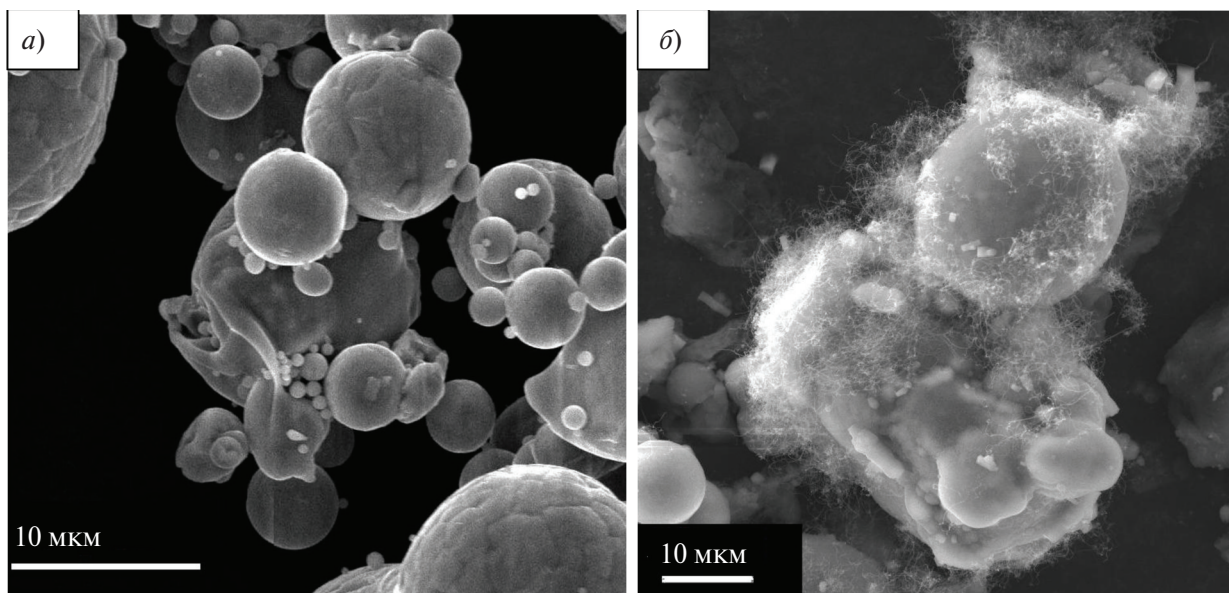


Рис. 1. СЭМ-изображение исходных алюминиевых частиц (а) и композиционного порошкового материала «Al – УНВ» (б)

блетки методом холодного одноосного прессования при давлении 600 МПа.

Часть полученных образцов спекали в среде аргона при температуре 550 °С в течение 1 часа. Другую часть подвергали дополнительному горячему прессованию. Для этого образец помещался в контейнере высокого давления между двух графитовых таблеток в цилиндрический графитовый нагреватель. Нагрев контейнера осуществлялся пропусканием переменного электрического тока при напряжении 3–6 В в режиме стабилизации электрической мощности. Прессование проводилось при температурах 720 и 980 °С. Несмотря на то, что прессование проводилось при температурах выше температур плавления алюминия, процесс проходил без образования жидкой фазы, т. к. при повышении давления температура плавления алюминия повышается [5]: $dT/dP = 6,41 \cdot 10^{-2}$ К/МПа, т. е. при давлении 5 ГПа температура плавления алюминия равна примерно 980 °С.

Испытания на твердость проводились методом Бринелля (*НВ*) твердосплавным шариком диаметром 5 мм при нагрузке 98 Н (универсальный твердомер Zwick/Roell ZHU 250). Металлографический анализ микроструктуры производился на световом оптическом микроскопе «Carl Zeiss» Axio Observer в диапазоне увеличений 100–1000 крат. Исследования фазового состава проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Thermo Scientific K-alpha.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры композиционного материала после холодного (*а*) и горячего (*б*, *в*) прессования. Во всех случаях микроструктура образцов представ-

ляет собой равноосные зерна. После горячего прессования в микроструктуре заметны включения зерен меньшего диаметра. Возможно, это связано с тем, что при остывании начинает происходить динамическая рекристаллизация, вследствие которой зарождаются новые рекристаллизованные зерна.

Твердость компактов и средний размер зерна (по результатам металлографического анализа микроструктур) приведены в таблице.

Характеристики компактов материалов на основе алюминия

Состав	Компактирование	Твердость, НВ	Средний размер зерна, мкм
Al	Горячее прессование (5ГПа, 720 °С)	30	49
Al–1% УНВ	Холодное прессование 400 МПа, спекание при 600 °С	35	45,5
Al–1% УНВ	Горячее прессование (5ГПа, 720 °С)	55	35
Al–1% УНВ	Горячее прессование (5ГПа, 980 °С)	53	34

Как видно из таблицы, различные методы обработки приводят к изменению микроструктуры и, следовательно, к различной степени упрочнения. В литературе описан ряд моделей, описывающих механизмы упрочнения материалов углеродными нанотрубками, позволяющие спрогнозировать прочность композиционных материалов.

В композите, упрочненном волокнистыми структурами, нагрузка от матрицы к волокнам передается в первую очередь за счет сдвиговых

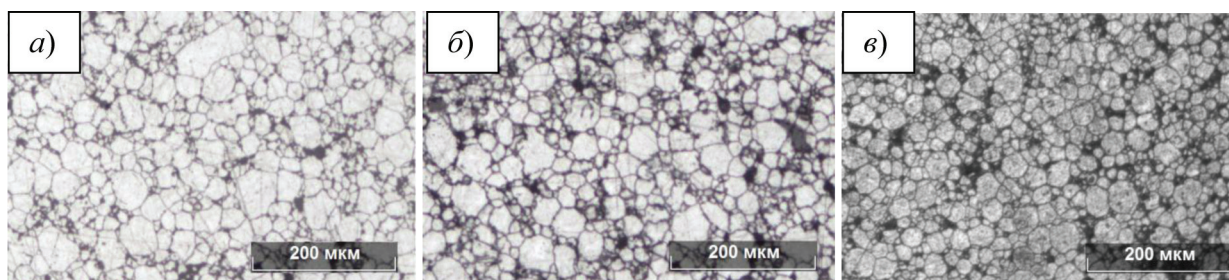


Рис. 2. Типичные микроструктуры композиционного материала «Al–1 масс. % УНВ» после холодного (*а*) и горячего прессования при 720 (*б*) и 980 °С (*в*)

напряжений на их границе раздела. По эпюре распределения напряжений нагрузка в волокне изменяется от нуля на концах до максимума в центре. Чем длиннее волокно, тем больше сила, которая может быть передана к нему и, следовательно, тем эффективнее использование свойств волокна. Существует критическое значение длины волокна (l_c), при котором максимальное напряжение в центре волокна равно его прочности [6].

Рассмотрим, например, модель, предложенную Келли–Тайсон [7]. В армированных композициях приложенная нагрузка передается из матрицы на волокна вследствие сдвиговых напряжений, которые возникают вдоль границы раздела «волокно–матрица». Данная модель была использована для расчета композитов «Al-4 об. % УНТ» при длине нанотрубок ниже критической ($l < l_c$) [8]. Предел прочности композита может быть рассчитан по формуле

$$\sigma_c = \sigma_f V_f (l/l_c) + \sigma_m (1 - V_f), \quad (1)$$

где $l_c = \sigma_f d / 2\tau_m$ – критическая длина волокна; V_f – объемная фракция УНТ; l и d – средняя длина и диаметр УНТ; σ_m – прочность матрицы; τ_m – прочность на сдвиг матрицы ($\tau_m = \sigma_m / 2$); σ_f – прочность УНТ.

В случае $l > l_c$ прочность композитов может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f (1 - l_c / 2l) + \sigma_m (1 - V_f). \quad (2)$$

По представленной модели, приняв для углеродных нановолокон $\sigma_f = 3000$ МПа [9], $d = 50$ нм и $\sigma_m = 88,3$ МПа [10], получаем, что критическая длина УНВ (l_c) равна 600 нм. В нашем случае средняя длина волокон составляет более 1 мкм, что больше значения критической длины. В таком случае (т. е. $l > l_c$) прочность композитов может быть рассчитана по модели, предложенной Кузимаки (уравнение (2)).

Согласно расчету при содержании в образце с 1,2 об. % (1 масс. %) углеродных нановолокон предел прочности композиционного материала составляет 112 МПа, что на 30 % выше, чем у чистого алюминия. Это значение близко полученным нами экспериментальным результатам при холодном прессовании и последующем спекании при пересчете твердости на предел прочности. Таким образом, сами углеродные волокна не дают значительного повышения свойств.

Наличие углеродных нанотрубок в матрице может привести к измельчению зерна несколькими способами. Нанотрубки увеличивают на-

клеп и теплопроводность и действуют в качестве второй фазы, что вызывает увеличение скорости образования зародышей при рекристаллизационных процессах, приводящих к уменьшению размера зерна.

В данном случае зависимость изменения предела текучести от размера d зерна для поликристаллического материала может быть спрогнозировано соотношением Холла – Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_0 – некоторое напряжение трения, которое необходимо для скольжения дислокаций в монокристалле; K – индивидуальная для каждого материала константа, также называемая коэффициентом Холла–Петча.

Углеродная фаза препятствует росту зерна в процессе спекания или высокотемпературного отжига, что может быть первоочередной причиной упрочнения. Зависимость Холла – Петча, построенная по экспериментально найденной твердости образцов, и распределение размеров зерен на образцах с содержанием 1 масс.% УНВ (см. табл. 1) представлены на рис. 3.

В случаях горячего прессования чистого алюминия, а также как при холодном прессовании с последующим спеканием, так и при горячем прессовании (720°, 5ГПа) композита «Al–УНВ» с содержанием 1 масс.% УНВ результаты хорошо описываются соотношением Холла – Петча (см. рис. 3), что позволяет сделать предположение о преимущественном влиянии размера зерна на твердость исследованных материалов.

Однако для образца, скомпактированного при 980 °С, данная модель не подходит. Вероят-

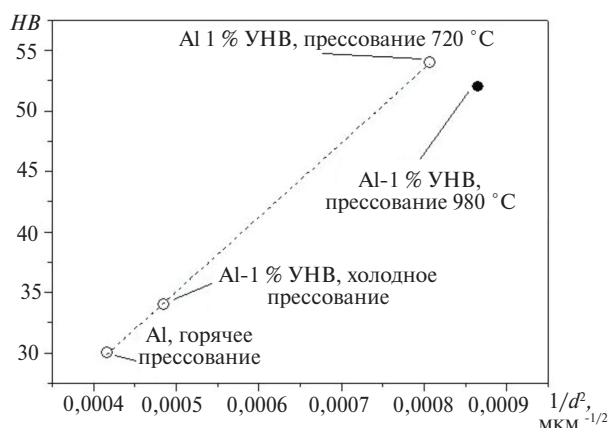


Рис. 3. Соотношение Холла – Петча для образцов «Al–УНВ»

но, это связано с тем, что упрочнение в данном случае происходит по другим механизмам.

В случае, когда углеродный продукт и матрица образуют новую фазу, прочность композитного материала ограничена прочностью на сдвиг межфазной составляющей. Наличие высокого межфазного взаимодействия может помочь в передаче напряжения от матрицы к нанотрубкам. Модель упрочнения композита в присутствии межфазного слоя была предложена Колеманом и соавторами. В соответствии с данной моделью прочность композита может быть рассчитана следующим образом [11]:

$$\sigma_c = (1 + 2b/D) [\sigma_{\text{Shear}}/D - (1 + 2b/D) \sigma_m] V_f + \sigma_m, \quad (3)$$

где σ_{Shear} – прочность на сдвиг на поверхности раздела; b – толщина межфазного слоя; D – диаметр УНТ. Это соотношение может быть очень полезно для композитов, армированных УНТ, в случае, когда реакция между нанотрубками и матрицей может привести к образованию карбида. В таком случае прочность образца зависит от прочности на сдвиг поверхности раздела «алюминий – карбид». Когда приложенное напряжение превышает предел прочности при сдвиге интерфейса, разрушение происходит вдоль границы раздела.

Как было описано ранее [12], на образцах, полученных при горячем прессовании при температуре 980 °С, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было обнаружено образование карбида алюминия (Al_4C_3). В публикациях появление карбида, как правило, отмечают при исследовании композитов системы Al–Si–C (например, [13]). В работе [14] приводятся данные по композиту «Al–1%УНТ», полу-

ченные при горячем прессовании с последующей экструзией. В данном случае авторы также отметили присутствие карбидной фазы, а предел прочности композита составил 191,5 МПа, что близко по значению полученному нами для композита при 980 °С (расчетный предел прочности композита составляет 188 МПа). Таким образом, при 980 °С компактирования упрочнение композита происходит по механизму «образования новой фазы».

Заключение

В работе рассмотрены различия структуры и свойств материалов «Al – 1 масс.% УНВ» в зависимости от метода компактирования. Во всех случаях микроструктура образцов представляет собой равноосные зерна, после горячего прессования заметны включения зерен меньшего диаметра. Рассмотрены механизмы упрочнения композитов углеродными наноструктурами. Показано, что углеродные нановолокна позволяют повысить прочность матрицы на 30 %, что соответствует значениям, полученным при холодном прессовании композита с последующем спеканием. Как для холодного, так и для горячего прессования образцов при условии отсутствия карбидной фазы результаты хорошо описываются соотношением Холла – Петча, что позволяет сделать предположение о преимущественном влиянии размера зерна на твердость исследованных материалов. Компактирование при 980 °С приводит к разрушению углеродных волокон и образованию карбидных связей, что подтверждено данными РФЭС. При образовании карбида на поверхности раздела фаз упрочнение происходит за счет образования новой фазы Al_4C_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agarwal A., Bakshi S.R., Lahir D. Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites. CRC Press Taylor & Francis Group, 2011. 295 p.
2. So D.S., Lee I.H., Bae G.J., Bak W.J., R&D and market trend of carbon nanotube devices // Prospect. Ind. Chem. 2007. Vol. 10. P. 58–66.
3. Qin C., Shi X., Bai S.Q., Chen L.D., Wang L.J., High temperature electrical and thermal properties of the bulk carbon nanotube prepared by SPS // Mater. Sci. Eng. A. 2006. Vol. 420. P. 208–211.
4. Рудской А.И., Толочко О.В., Кольцова Т.С., Насибуллин А.Г. Синтез углеродных нановолокон на поверхности частиц порошка алюминия // Металловедение и термическая обработка. 2013. №10. С. 53–57.
5. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины [Physical quantities]: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 стр.
6. Hosford W.F. Mechanical Behavior of Materials. Cambridge University Press, 2005. 447 P.
7. Kelly A., Tyson W.R. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum // J. Mech. Phys. Solids. 1965. Vol. 13 (6). 339–350.

8. Choi H.J., Kwon G.B., Lee G.Y., Bae D.H. Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites // *Scripta Mater.* 2008. Vol. 59, P. 360–363.

9. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебн. пособие. М.: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.

10. Беляев А.И. Бочвар О.С., Буйнов Н.Н. [и др.] *Металловедение алюминия и его сплавов*: Спр. изд. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Metallurgy, 1983.

11. Coleman J.N., Cadek M., Blake R., Nicolosi V., Ryan K.P., Belton C., Fonseca A., Nagy J.B., Gunko Y.K., Blau W.J. High-performance nanotubereinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase. // *Adv. Funct. Mater.* 2004. Vol. 14. P. 791–798.

12. Rudskoy A.I., Koltsova T.S., Shakhov F.M., Tolochko O.V., Mikhailov V.G. Effect of hot pressing modes on the structure and properties of an “aluminum – Carbon nanofibers” composite material // *Metal Science and Heat Treatment.* 2015. Vol. 56 (9–10). P. 525–530.

13. Tham L.M., Gupta M., Cheng L. Effect of limited matrixreinforcement interfacial reaction on enhancing the mechanical properties of aluminum–silicon carbide composites. // *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 3243–53.

14. Pérez-Bustamante R., Gómez-Esparza C.D., Estrada-Guel I., Miki-Yoshida M., Licea-Jiménez L., Pérez-García S.A., Martínez-Sánchez R. Microstructural and mechanical characterization of Al–MWCNT composites produced by mechanical milling // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. Vol. 502. P. 159–163.

REFERENCES

1. Agarwal A., Bakshi S.R., Lahir D. Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites. CRC Press Taylor & Francis Group. 2011. 295 p.

2. So D.S., Lee I.H., Bae G.J., Bak W.J., R&D and market trend of carbon nanotube devices. *Prospect. Ind. Chem.* 2007. Vol. 10. P. 58–66.

3. Qin C., Shi X., Bai S.Q., Chen L.D., Wang L.J. High temperature electrical and thermal properties of the bulk carbon nanotube prepared by SPS. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol 420, P. 208–211.

4. Rudskoy A.I., Tolochko O.V., Koltsova T.S., Nasibulin A.G. Sintez uglerodnykh nanovolokon na poverkhnosti chastits poroshka alyuminiya. [Synthesis of carbon nanofibers on the surface of particles of aluminum powder]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka.* 2013. №10. S. 53–57. (rus.)

5. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskiy A.M. Fizicheskiye velichiny [Physical quantities]. Spravochnik / Pod red. Grigoryeva I.S., Meylikhova Ye.Z. M.: Energoatomizdat, 1991. 1232 s. (rus.)

6. Hosford W.F. Mechanical Behavior of Materifls. Cambridge University Press, 2005. 447 p.

7. Kelly A., Tyson W.R. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. *J. Mech. Phys. Solids.* 1965. Vol. 13 (6), P. 339–350.

8. Choi H.J., Kwon G.B., Lee G.Y., Bae D.H. Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 59. P. 360–363.

9. Rakov E.G. Nanotrubki i fullereny [Nanotubes and fullerenes]: Uchebn. Posobiye. M.: Universitetskaya kniga, Logos, 2006. 376 s. (rus.)

10. Belyayev A.I. Bochvar O.S., Buynov N.N. [i dr.]. *Metallovedeniye alyuminiya i yego splovov* [Metallurgy of aluminum and its alloys]: Spr. izd. 2-ye izd. pererab. i dop./ A.I. Belyayev. M.: Metallurgiya, 1983. (rus.)

11. Coleman J.N., Cadek M., Blake R., Nicolosi V., Ryan K.P., Belton C., Fonseca A., Nagy J.B., Gunko Y.K., Blau W.J. High-performance nanotubereinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase. *Adv. Funct. Mater.* 2004. Vol. 14. P. 791–798.

12. Rudskoy A.I., Koltsova T.S., Shakhov F.M., Tolochko O.V., Mikhailov V.G. Effect of hot pressing modes on the structure and properties of an “aluminum – Carbon nanofibers” composite material. *Metal Science and Heat Treatmen.* 2015. № 56 (9–10). S. 525–530.

13. Tham L.M., Gupta M., Cheng L. Effect of limited matrixreinforcement interfacial reaction on enhancing the mechanical properties of aluminum–silicon carbide composites. *Acta Mater.* 2001. Vol. 4. P. 3243–53.

14. Pérez-Bustamante R., Gómez-Esparza C.D., Estrada-Guel I., Miki-Yoshida M., Licea-Jiménez L., Pérez-García S.A., Martínez-Sánchez R. Microstructural and mechanical characterization of Al–MWCNT composites produced by mechanical milling. *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. Vol. 502. P. 159–163.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/AUTHORS

СКВОРЦОВА Александра Николаевна – аспирант Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

E-mail: hlobystic@mail.ru

SKVORTSOVA Aleksandra N. – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

E-mail: hlobystic@mail.ru

ЛЫЧЕВА Кристина Александровна – лаборант Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

E-mail: k.lycheva@yandex.ru

LYCHEVA Kristina A. – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

E-mail: k.lycheva@yandex.ru

ВОЗНЯКОВСКИЙ Алексей Александрович – старший лаборант Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе РАН.

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

E-mail: alexey_inform@mail.ru

VOZNYAKOVSKII Aleksei A. – Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences.

26, Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia.

E-mail: alexey_inform@mail.ru

КОЛЬЦОВА Татьяна Сергеевна – кандидат технических наук инженер Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

E-mail: annelet@yandex.ru

KOLTSOVA Tatiana S. – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

E-mail: annelet@yandex.ru