

06

Эволюция многостенных углеродных нанотрубок и гибридных наноструктур на их основе в процессе получения алюмоматричных композиционных материалов

© А.В. Аборкин¹, К.С. Хорьков¹, А.М. Объедков², К.В. Кремлев², А.Ю. Изобелло³,
А.Т. Волочко³, М.И. Алымов⁴

¹ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

³ Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

⁴ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: aborkin@vlsu.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2018 г.

Методом порошковой металлургии получены композиционные материалы на основе алюминиевого сплава АМг2, упрочненные 0.05 wt.% многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и Al/МУНТ. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света изучена эволюция МУНТ и МУНТ-гибридных наноструктур на различных стадиях получения порошковых композитов. Установлено, что для МУНТ-гибридного наполнителя характерны меньшее повреждение и образование фазы Al_4C_3 при изотермической выдержке в ходе консолидации, чем в случае исходных МУНТ.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.02.47217.17556

В течение двух последних десятилетий в мировой научно-технической литературе опубликованы результаты большого количества исследований, направленных на разработку алюмоматричных композитов, упрочненных многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), которые могут найти применение в авиа- и автомобилестроении. При этом обработка порошковой смеси в шаровых мельницах является одним из наиболее часто используемых методов получения композиционных порошков для последующей консолидации различными методами.

К основным проблемам, с которыми столкнулось большинство исследователей при получении алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных МУНТ, следует отнести, с одной стороны, агломерирование МУНТ, а с другой — уменьшение их длины и разрушение sp^2 -связи C—C при высокоэнергетическом воздействии мелющих тел [1]. Еще одна проблема состоит в слабой связи между МУНТ и матрицей. При этом для механической блокировки МУНТ в матричном материале, способствующей увеличению сопротивления разрушению композита при действии растягивающих напряжений, необходимо наличие развитой геометрии на наружной поверхности МУНТ для эффективного переноса и распределения нагрузки [2,3]. С другой стороны, развитая геометрия может появиться лишь в случае дефектов на поверхности МУНТ, наличие которых способствует химическому взаимодействию с матричным материалом и образованию интерфейса из

Al_4C_3 [4], снижающего пластичность композиционного материала [5].

Одним из методов контроля повреждения МУНТ при обработке в высокоэнергетической мельнице, оценки равномерности распределения наполнителя и степени образования фазы Al_4C_3 является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света [6,7].

Цель настоящей работы состоит в исследовании и сравнительном анализе эволюции МУНТ и МУНТ-гибридных наноструктур на различных стадиях процесса получения композиционных материалов на основе алюминия методом порошковой металлургии.

Исходная шихта представляла собой гранулы глобулярной формы диаметром 1–2 мм из алюминиевого сплава АМг2 с добавлением 0.05 wt.% МУНТ или Al/МУНТ. Синтез МУНТ проводился с использованием технологии MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition) на лабораторной установке оригинальной конструкции. Осаждение наночастиц алюминия на поверхность МУНТ осуществлялось в горизонтальном кварцевом реакторе с постоянной откачкой продуктов пиролиза. В качестве прекурсора использовался триизобутилалюминий [8]. Механическая обработка исходной шихты была проведена в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6) [9]. Консолидация полученного порошка выполнена методом спекания под давлением при температуре 450°C, давлении 600 МПа и времени выдержки под давлением 30 min.

На рис. 1 представлены полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения

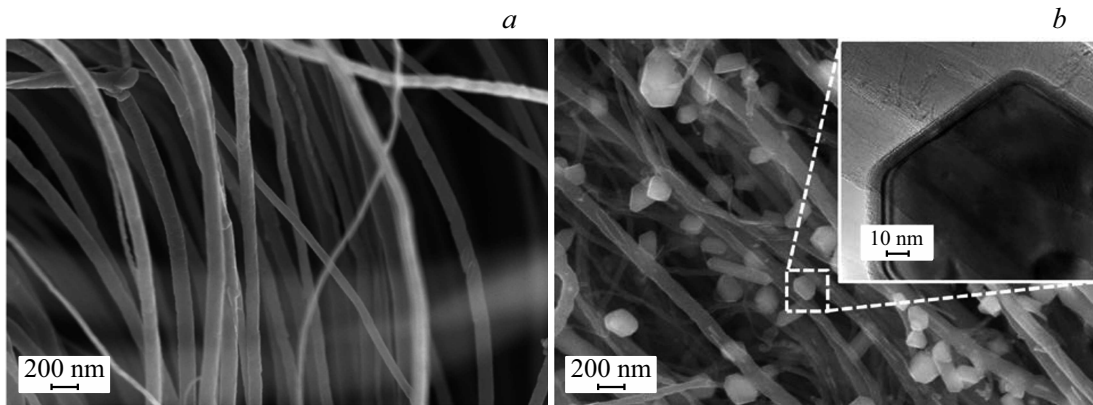


Рис. 1. СЭМ-изображения МУНТ (а) и Al/МУНТ (b).

(Carl Zeiss SUPRA 50 VP) исходных МУНТ (а) и МУНТ-гибридных наноструктур (b), а также полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения изображение (Carl Zeiss LIBRA 200МС) Al/МУНТ (вставка на рис. 1, b).

Из рис. 1, а видно, что исходные МУНТ довольно однородны (внешний диаметр ~ 70 nm). Изучение МУНТ-гибридных наноструктур (рис. 1, b) показало, что наночастицы алюминия на поверхности МУНТ дистанционно разделены и не имеют склонности к образованию агломератов или кластеров [8].

Гранулометрический, структурно-фазовый состав и морфология механически синтезированных композиционных порошков охарактеризованы в работе [10].

На рис. 2 представлены типичные спектры КР (NTEGRA Spectra), полученные для исходных наполнителей (кривые 1 и 2), механически синтезированных композиционных порошков (кривые 3 и 4) и консолидированных образцов (кривые 5 и 6).

На спектрах КР наполнителей отчетливо фиксируются D -, G - и $2D$ -полосы углерода, расположенные при 1365, 1580 и 2720 cm^{-1} . Соотношение интенсивностей D - и G -полос, характеризующее степень дефектности исходных наполнителей, составляет $I_D/I_G \sim 0.25$ и ~ 0.26 для МУНТ и Al/МУНТ соответственно.

Для спектров КР композиционных порошков характерно повышение интенсивности D -полосы, свидетельствующее о повреждении МУНТ и Al/МУНТ, вызванном высокоэнергетическим воздействием мелющих тел. При этом соотношения I_D/I_G увеличиваются до ~ 0.95 и ~ 0.91 соответственно. Также происходит значительное уменьшение интенсивности $2D$ -полосы. Кроме того, можно отметить наличие плато при 600–900 cm^{-1} [11].

Анализ спектров КР консолидированных образцов показывает наличие четко выраженных пиков Al_4C_3 , расположенных при 857 и 452 cm^{-1} . Таким образом, в процессе изотермической выдержки при консолидации происходит образование кристаллической фазы Al_4C_3 в образцах, упрочненных как МУНТ, так и Al/МУНТ.

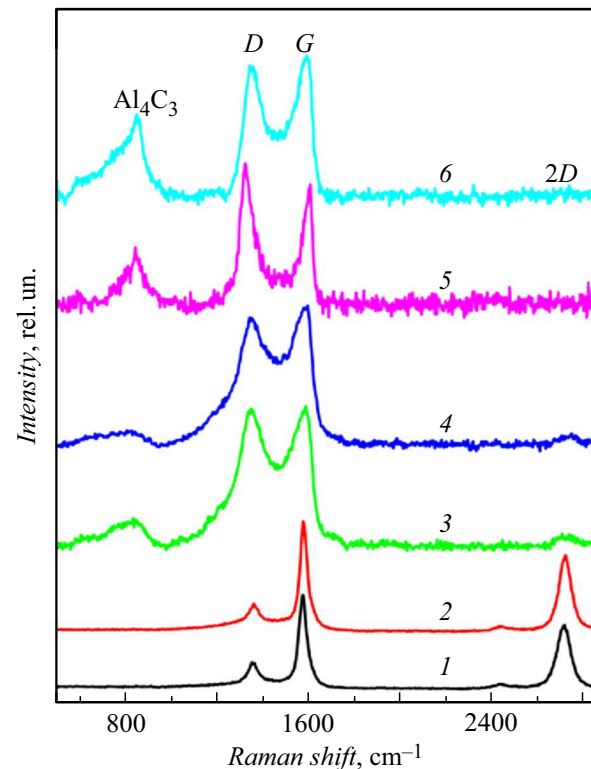


Рис. 2. Результаты спектроскопии КР света. Цифрами обозначены спектры: 1 — МУНТ, 2 — Al/МУНТ, 3 — порошок $\text{AMg2} + 0.05$ wt.% МУНТ, 4 — порошок $\text{AMg2} + 0.05$ wt.% Al/МУНТ, 5 — консолидированный образец $\text{AMg2} + 0.05$ wt.% МУНТ, 6 — консолидированный образец $\text{AMg2} + 0.05$ wt.% Al/МУНТ.

Оценка равномерности распределения наполнителя в матричном материале, степени его поврежденности и доли образования фазы Al_4C_3 проводилась с помощью линейного микрокартирования на консолидированных образцах. На рис. 3 показаны типичные результаты, иллюстрирующие отношение интенсивностей КР-пиков по длине участка микрокартирования.

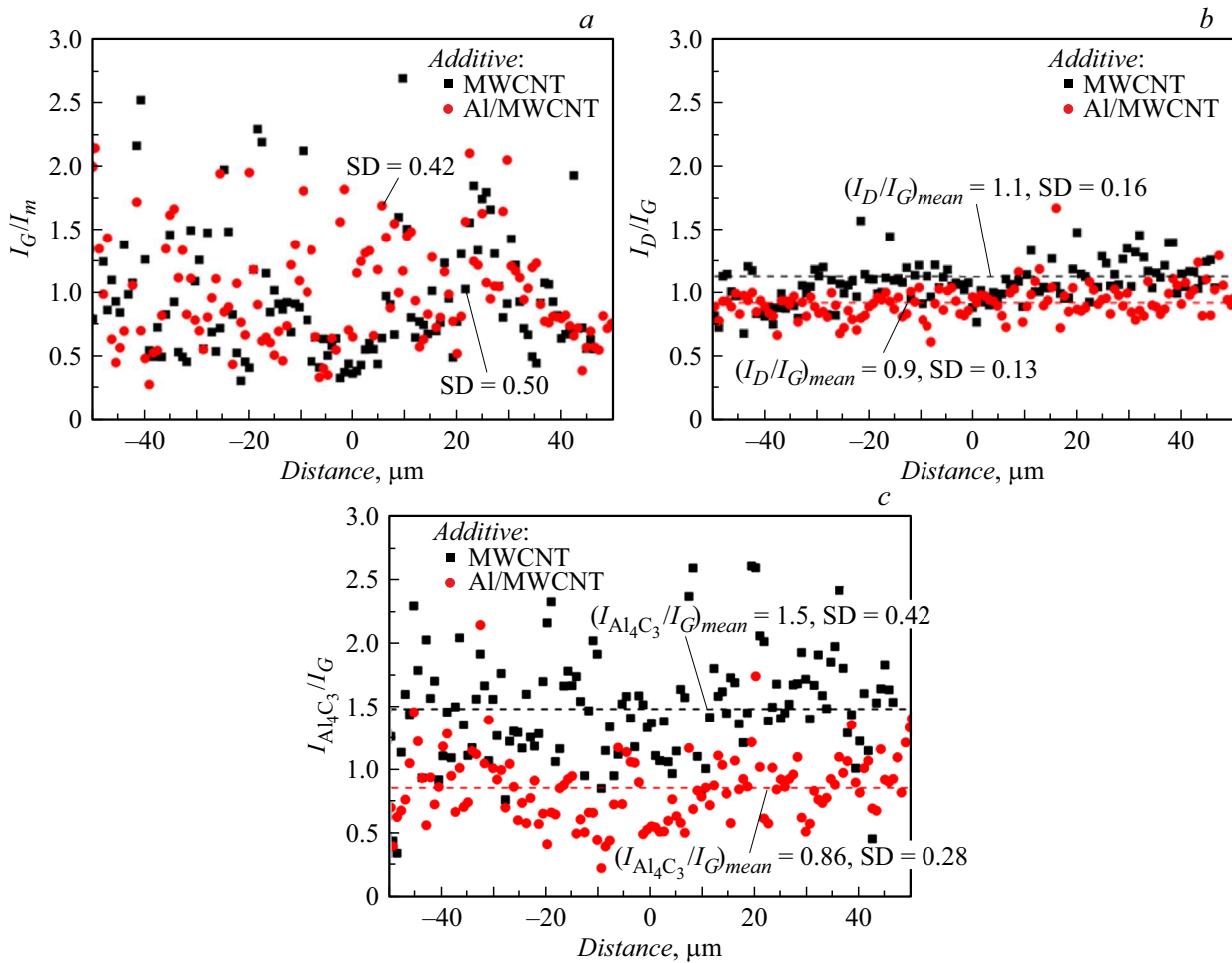


Рис. 3. Результаты микрокартирования, характеризующие равномерность распределения (а) и степень повреждения (б) наполнителя, а также долю образования фазы Al_4C_3 (с).

Сравнение отношений интенсивности G-пика к интенсивности фона матричного материала I_m для консолидированных образцов, упрочненных МУНТ и Al/МУНТ, характеризующих равномерность распределения наполнителя в матричном материале, показывает незначительное различие между изучаемыми образцами (рис. 3, а). Оценку поврежденности наполнителя после консолидации можно провести по данным, представленным на рис. 3, б. Из этого рисунка видно, что распределение довольно равномерное, среднее значение I_D/I_G составляет ~ 1.1 и ~ 0.9 для наполнителей МУНТ и Al/МУНТ соответственно. Можно отметить увеличение на 15% отношения I_D/I_G для консолидированных образцов, упрочненных МУНТ, по сравнению с таковым для некомпактного состояния, в то время как для составов, содержащих Al/МУНТ, среднее значение I_D/I_G в компактном и некомпактном состоянии остается неизменным, т.е. в процессе консолидации композиционного порошка, содержащего МУНТ, происходит дополнительное повреждение наполнителя, что связано с образованием кристаллической фазы Al_4C_3 при изотермической выдержке.

Далее было проведено сопоставление доли фазы Al_4C_3 и идеально гексагонального графита (рис. 3, с), т.е. сравнение отношения интенсивностей линий $I_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ (857 cm^{-1}) и I_G . Сравнительный анализ показывает, что для консолидированных образцов, упрочненных Al/МУНТ, образование фазы Al_4C_3 происходит в меньшей степени, чем для образцов, упрочненных МУНТ. Так, для композитов, упрочненных МУНТ, среднее значение $I_{\text{Al}_4\text{C}_3}/I_G$ составило 1.5 при стандартном отклонении $\text{SD} = 0.42$, в то время как для композитов, содержащих Al/МУНТ, данное соотношение равно 0.86 при $\text{SD} = 0.28$. Таким образом, для объемных композитов, упрочненных Al/МУНТ, образование фазы Al_4C_3 при изотермической выдержке происходит в меньшей степени, что должно положительно сказаться на пластичности материала. Большую долю фазы Al_4C_3 в композитах, упрочненных МУНТ, чем в образцах, содержащих Al/МУНТ, как следует из представленных выше данных, можно объяснить меньшей степенью повреждения Al/МУНТ, а следовательно, и меньшим количеством дефектных участков, являющихся локальными зонами образования Al_4C_3 . Кроме того, частицы Al на по-

верхности МУНТ-гибридного наполнителя уменьшают площадь контакта МУНТ с матричным материалом, выступая в роли интерфейса, что также локально ингибирует реакцию между матрицей и МУНТ.

Таким образом, суммарный анализ результатов показывает перспективность использования МУНТ-гибридных наноструктур в качестве упрочняющих наполнителей алюминиевых композитов, позволяющих снизить повреждаемость МУНТ, а также, что не менее важно, открывает возможность регулирования межфазной связи алюминиевая матрица–наполнитель за счет направленного создания интерфейса.

Исследование проведено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 17-58-04048 Бел_мол_а, № 18-33-00776 мол_а и частично в рамках выполнения госзадания ИМХ РАН, тема 45.8 (рег. № АААА-А16-116122110057-9).

Список литературы

- [1] *Chen B., Shen J., Ye X., Jia L., Li S., Umeda J., Takahashi M., Kondoh K.* // *Acta Mater.* 2017. V. 140. P. 317–325.
- [2] *Zhou W., Yamamoto G., Fan Y., Kwon H., Hashida T., Kawasaki A.* // *Carbon.* 2016. V. 106. P. 37–47.
- [3] *Estili M., Kawasaki A.* // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 607–610.
- [4] *Ci L., Ryu Z., Jin-Phillipp N.Y., Rühle M.* // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 5367–5375.
- [5] *Li H., Kang J., He C., Zhao N., Liang C., Li B.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 577. P. 120–124.
- [6] *Stein J., Lenczowski B., Fréty N., Anglaret E.* // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 2264–2272.
- [7] *Stein J., Lenczowski B., Anglaret E., Fréty N.* // *Carbon.* 2014. V. 77. P. 44–52.
- [8] *Кремлев К.В., Обьедков А.М., Семенов Н.М., Каверин Б.С., Кетков С.Ю., Гусев С.А., Юнин П.А., Елкин А.И., Аборкин А.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. В. 19. С. 24–31.
- [9] *Аборкин А.В., Алымов М.И., Куреев А.В., Елкин А.И., Соболев А.В.* // *Рос. нанотехнологии.* 2017. № 7–8. С. 66–70.
- [10] *Aborkin A.V., Sobol'kov A.V., Kireev A.V., Volochko A.T., Izobello A.Yu., Sachkova N.V., Sytschev A.E.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 951. P. 012008.
- [11] *Аборкин А.В., Алымов М.И., Соболев А.В., Хорьков К.С., Бабин Д.М.* // *Металлы.* 2018. № 4. С. 27–35.