

PACS numbers: 61.72.Ff, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 81.05.Ni, 81.40.Lm, 81.65.Lp, 82.60.-s

Исследование влияния углеродных наночастиц на структуру и упрочнение алюминиевых композитов

Е. И. Демченко, А. П. Стовпченко

*Национальная металлургическая академия Украины,
просп. Гагарина, 4,
49000 Днепрпетровск, Украина*

В работе исследованы: фазовый состав, микроструктура и твёрдость литого композиционного материала с алюминиевой матрицей, упрочнённой углеродными нанотрубками. Представлены результаты термодинамических расчетов равновесия возможных реакций между компонентами системы. Изучены некоторые особенности пластической деформации.

В роботі досліджено фазовий склад, мікроструктуру та твердість литого композиційного матеріалу з алюмінієвою матрицею, яку зміцнено вуглецевими нанотрубками. Наведено результати термодинамічних розрахунків рівноваги можливих реакцій між компонентами системи. Вивчено деякі особливості пластичної деформації.

The phase composition, microstructure, and hardness of cast composite with aluminium matrix reinforced with carbon nanotubes are studied. Results of thermodynamical calculations of equilibrium reactions between components of system are presented. Some salient features of plastic deformation are investigated.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки (УНТ), алюминий, композит, пластическая деформация; упрочнение.

(Получено 12 ноября 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования структуры и механических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) активно ведутся с момента их открытия в последнем десятилетии конца прошлого века. Теоретические и экспериментальные данные [1, 2] говорят об их уникальных свойствах. Так УНТ обладают высоким модулем Юнга (одностенные от 1 до 5 ТПа,

многостенные — 1,8 ТПа) при достаточно большом относительном удлинении (достигающим 16%). Поэтому сегодня в разных странах ведутся работы по получению композиционных материалов различного состава и назначения упрочняемых УНТ.

Опыт введения УНТ в технически чистые пластичные металлы представлен авторами работы [3], авторами которой с помощью методов порошковой металлургии был создан композит с медной матрицей и 1% УНТ в качестве упрочнителя. Измерения механических свойств показали прирост твердости до 45% без значительной потери пластичности.

Для системы Mg–УНТ [4] выполнен поиск оптимальной концентрации последних в интервале содержания 0,3–2,0% об. Максимальное значение модуля Юнга композита было достигнуто при содержании 1,3% об. УНТ. Также отмечено уменьшение размера зерна на 1,25%, в сравнении с исходным Mg.

В работе [5] приведены результаты экспериментов по вводу УНТ в Al. При этом УНТ были покрыты фтористой солью циркония и композит получали методами порошковой металлургии. В этом случае материал также отличается повышенным модулем Юнга в сравнении с Al.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Известно [6], что для обеспечения длительного эффекта упрочнения, особенно при повышенных температурах, частицы упрочняющей фазы должны удовлетворять следующим требованиям:

- слабая растворимость в матрице;
- малая скорость диффузии ее компонентов в матрице;
- малая поверхностная энергия границы раздела между частицей и матрицей;
- малая упругость паров при высокой температуре;
- отсутствие взаимодействия частиц с матрицей во избежание образования соединений;
- отсутствие полиморфных превращений, хотя бы в пределах температуры эксплуатации;
- высокая температура плавления;
- низкая склонность к коагуляции при высоких температурах;
- большая теплота образования.

Анализ свойств УНТ, приводимых в литературе, показывает, что они удовлетворяют большинству этих требований. В то же время, поскольку исследование и применение экзогенных УНТ в металло-матричных композитах началось относительно недавно, данные об их свойствах неполные и противоречивые. Поэтому, с нашей точки зрения, представляет интерес теоретический анализ вероятного поведения их в алюминиевой матрице.

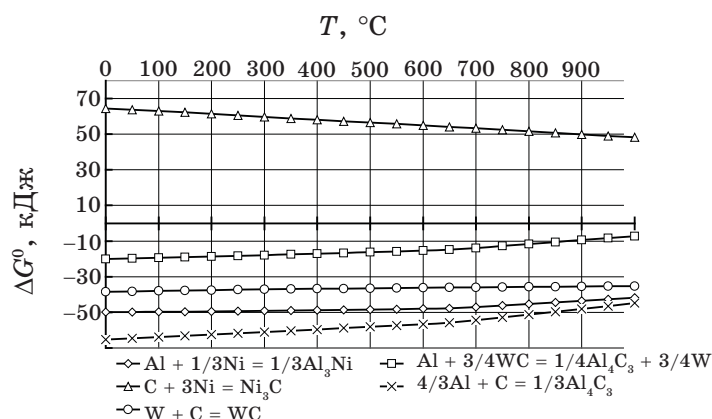


Рис. 1. Термодинамический расчет равновесия возможных реакций.

Ввод нанотрубок в алюминиевые сплавы сопряжен с рядом проблем, среди которых следует отметить разность плотностей Al — $2,7 \text{ г/см}^3$, УНТ — $1,8 \text{ г/см}^3$, в результате чего последние при введении в расплав всплывают на поверхность и вероятность химического взаимодействия углерода и алюминия. Образование карбидов за счёт замещения атомов углерода УНТ, во-первых, может вызывать понижение их механических свойств, вплоть до разрушения и, во-вторых, охрупчивание композита в целом. С аналогичной проблемой столкнулись авторы работы [7], обнаружив образование Al_4C_3 во время нагрева при появлении жидкой фазы алюминий-матричного композита упрочнённых УНТ.

Одним из оригинальных решений сразу двух этих проблем может стать, на наш взгляд, нанесение на УНТ защитных покрытий из металлов с высокой удельной плотностью. При выборе металлов для покрытия учитывали, что в количестве, вносимом покрытием заданной толщины, они не должны образовывать нежелательных соединений с алюминием, переходя в твердый раствор. Толщина же покрытия, должна быть достаточной для предотвращения взаимодействия УНТ с алюминиевым расплавом в период между их вводом в жидкую фазу и кристаллизацией. В качестве металла покрытия предварительно был выбран вольфрам.

Для подтверждения сделанных нами предположений произвели расчёт свободной энергии Гиббса вероятных соединений, а также анализ диаграмм состояния систем Al–C–W и Al–C–Ni (последний, как будет показано ниже, присутствует в использованных нами УНТ).

Результаты термодинамических расчетов равновесия возможных реакций между компонентами выбранных систем приведены на рис. 1. Из всех рассмотренных соединений в температурном интервале получения алюминиевых композитов наименее стабильным

является карбид никеля (Ni_3C). Вероятные соединения в системе можно расположить в следующий ряд по уменьшению энергии образования: Ni_3C , Al_4C_3 (реакция замещения карбида вольфрама алюминием), WC , Al_3Ni и Al_4C_3 .

Анализ известных диаграмм состояния двухкомпонентных сплавов в рассмотренных системах в целом подтверждает данные термодинамических расчетов. Так, по диаграмме состояния $\text{Al}-\text{C}$ растворимость углерода в жидком алюминии невелика и составляет 0,32% при температуре 1227°C, снижаясь до 0,10% при 827°C. В то же время, в системе существует устойчивый карбид Al_4C_3 [8], выделяющийся при вводе углерода в количестве, превышающем предел его растворимости в жидком алюминии. Следовательно, существует реальная опасность растворения вводимых в расплав нанотрубок с образованием карбида алюминия.

На диаграмме состояния $\text{Al}-\text{W}$ при 660°C наблюдается перитектическое превращение $\text{Ж} + \text{WAl}_{12} \rightarrow \text{Al}$. При этом жидкость содержит 0,06% W, а максимальная растворимость в твёрдом состоянии находится между 0,16 и 0,20% W, уменьшаясь до 0,12% W при 527°C и 0,07% W при 427°C [9]. При контакте вольфрама с расплавом алюминия при температуре 830°C в жидком состоянии образуется интерметаллическое соединение WAl_6 , которое при температуре 697°C претерпевает превращение с образованием WAl_{12} , требующее присоединения еще 6 атомов алюминия. Наличие такого фазового перехода может замедлять растворение пленки W на поверхности УНТ алюминием и способствовать ее сохранности в расплаве.

Анализ диаграммы состояния системы $\text{Al}-\text{Ni}$ показал, что никель, вносимый в столь малой концентрации, должен весь войти в твёрдый раствор, не образуя больших интерметаллидов NiAl_3 . Также является слабым модификатором Al.

Результаты теоретического анализа стабильности соединений и анализа диаграмм рассмотренных систем были приняты во внимание при постановке эксперимента по получению алюминиевого композита с упрочнением УНТ с покрытием.

3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для эксперимента использовали УНТ, полученные методом каталитического разложения CO на никелевом катализаторе без его дополнительной отмывки. Поэтому в структуре покрываемых УНТ присутствовало некоторое количество Ni. Наличие наночастиц никеля в УНТ обеспечивало дополнительное повышение их насыпной массы. С целью защиты УНТ от взаимодействия с агрессивными компонентами расплава и повышения общей плотности было нанесено тонкое покрытие из W и WC. Покрытие получали методом химического восстановления из раствора. На дифрактограмме (рис. 2)

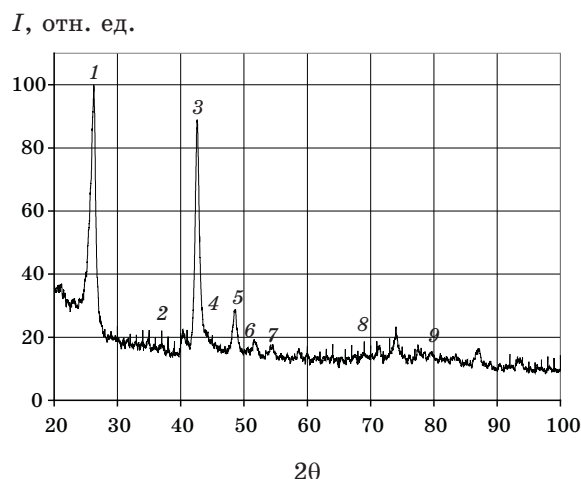


Рис. 2. Дифрактограмма УНТ, покрытых Ni и W.

ТАБЛИЦА. Расшифровка дифрактограммы УНТ, покрытых Ni и W.

№ пика	2θ	d/n	Фаза	hkl	$I, \%$
1	26,25	3,39	C	002	100
2	40,39	2,23	W	110	22
3	42,60	2,12	C	100	89
4	48,59	1,87	WC	101	29
5	51,67	1,77	Ni	200	19
6	54,43	1,68	C	004	17
7	58,66	1,57	W	200	16
8	74,21	1,28	WC	111	21
9	87,11	1,11	C	006	16

показаны фазы, обнаруженные при рентгенофазовом анализе образцов УНТ. Как и ожидали, в фазовом составе покрытых УНТ обнаружены пики никеля, вольфрама и его карбида, относительная интенсивность которых приведена в табл.

Для изготовления композита взяли алюминий технической чистоты марки А0 (Al не менее 99,0%) и 2% об. УНТ. Выплавку проводили в индукционной печи при температуре 830°C. Расплав после ввода УНТ выдерживали 3 мин для обеспечения равномерного распределения частиц УНТ. Благодаря токам Фуко внутри индуктора перемешивание происходило очень интенсивно. Отливку производили в стальной кокиль.

С целью выявления образования в системе химических соединений (возможность которого показывают рассмотренные диаграммы

состояния) сняли на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3». Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе 'NU 2E'.

В силу малых размеров опытного образца единственным доступным методом определения механических свойств было измерение микротвёрдости на ПМТ-3 (нагрузка на индентор 0,250 кгс) и твёрдости по Виккерсу ТП-7Р-1 (нагрузка на индентор 30 кгс).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расшифровка дифрактограммы опытного образца, общий вид которой представлен на рис. 3, показала, что в системе присутствует только α -твёрдый раствор алюминия [10]. Интерметаллидных фаз, карбидов и самих УНТ, в силу малой концентраций, явно выявить не удалось. В то же время, в микроструктуре полученного сплава (рис. 4), заметно выделение мелких (до 1 мкм), расположенных в поле (не по границам) зерна интерметаллидных фаз, образование которых может быть только результатом взаимодействия алюминия и покрытия нанотрубок, что косвенно свидетельствует о равномерном распределении УНТ по всему объёму слитка.

Схематически система Al–УНТ–покрытие представлена на рис. 5, где 1 — поле твёрдого раствора, 2 — покрытие, 3 — УНТ, 4 — переходная зона, состоящая из интерметаллидов переменной концентрации.

Микротвёрдость α -твёрдого раствора сплава Al–2% об. УНТ составила $H_{\mu} = 283$ МПа. Твёрдость при нагрузке 30 кгс составила $HV = 40$ МПа (для исходного отожженного А0 $HV = 15$ МПа). Следует отметить, что при измерении твёрдости отпечаток индентора за-

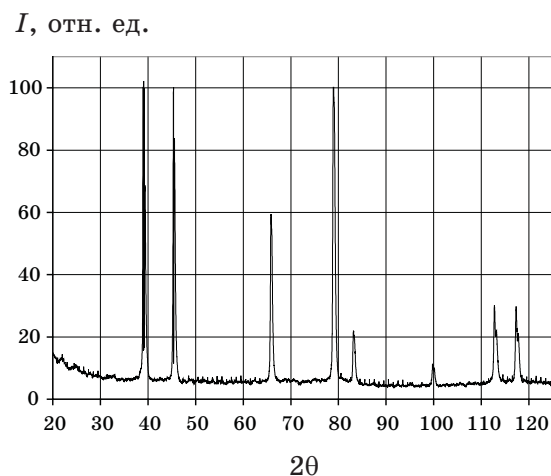


Рис. 3. Дифрактограмма опытного сплава Al–2% об. УНТ (Ni, W).

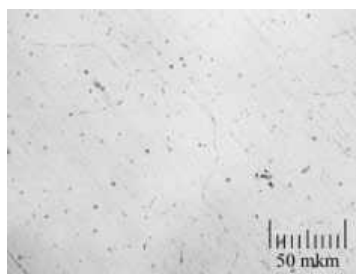


Рис. 4. Микроструктура сплава Al–УНТ (Ni, W); $\times 400$.

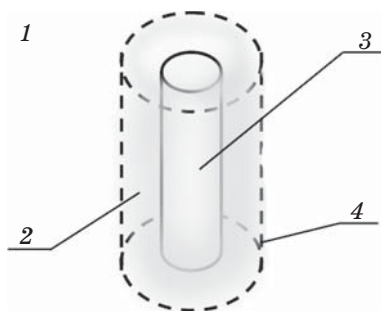


Рис. 5. Модель системы Al–УНТ–покрытие.

дел все структурные составляющие композита, что проиллюстрировано фотографией микроструктуры (рис. 6).

Числа твёрдости и морфология следа от укола могут характеризовать упругие свойства [11, 12], сопротивление малым или большим пластическим деформациям, сопротивление материала к разрушению. Так как большинство материалов в конструкциях эксплуатируются в упругой области, исследование характеристик и стадий пластической деформации является важным и даёт некоторые сведения о механизме происходящих явлений.

Одной из возможностей в изучении пластической деформации является метод линий скольжения, который заключается в микроскопическом анализе полированной поверхности образцов, на которой в результате деформации появляются «линии» и «полосы» скольжения. Метод даёт общую информацию о структуре поверхности и, косвенно, о движении дислокаций в приповерхностных слоях, которое имеет некоторые специфические особенности.

На образце А0 около отпечатка индентора линии скольжения (рис. 7, б) имеют преобладающую ширину 10 мкм (минимум 2 мкм, максимум 17 мкм). На образце с введенными УНТ также выявлено волокнистые линии скольжения на поверхности (рис. 6 и 7, а) и линии их пересечения, соединяющие параллельные полосы (ширина полос

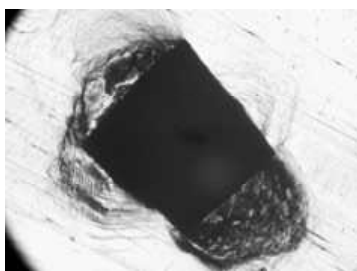


Рис. 6. Микроструктура отпечатка индентора на поверхности сплава Al-УНТ (Ni, W); $\times 64$.

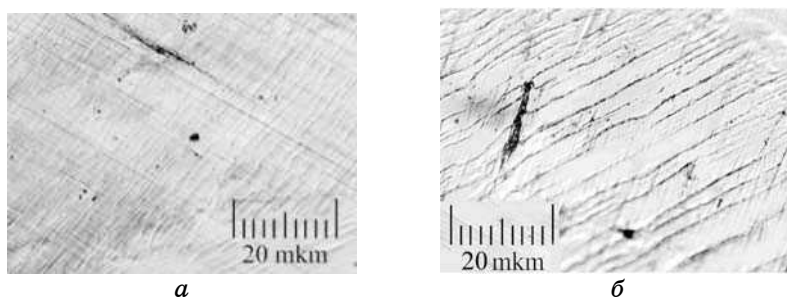


Рис. 7. Микроструктура, выявляющая полосы скольжения: (а) Al-2% об. УНТ, (б) — Al0; $\times 400$.

составляет от 2 до 10 мкм с преобладающей шириной в 5 мкм).

Образование таких линий может быть результатом поперечного скольжения винтовых дислокаций, что характерно для стадии множественного скольжения пластической деформации.

Движущиеся дислокации, обошедшие барьеры, переходят на свободные плоскости и скользят в них вплоть до выхода на поверхность. Однако, с одной стороны, не все дислокации могут обойти барьеры, а с другой, — не в каждой новой плоскости на пути есть преграды. Для алюминия, по данным [13], преимущественным является направление скольжения $\langle 110 \rangle$ в плоскости $\{111\}$. Видимую фрагментацию полос скольжения можно объяснить барьерным действием частичек нанотрубок, содержанием примесных атомов и их сегрегацией в α -твёрдом растворе. В результате, на отдельных участках полос (прежде всего, в преимущественном направлении) может происходить увеличение плотности линий скольжения, а на других нет, что и проявляется фрагментацией полос, наблюдаемых в структуре металла образцов с вводом УНТ.

Перспективным видится возможность введения УНТ в промышленные многофазные сплавы, исследование влияния на структуру, фазовое взаимодействие и механические свойства.

5. ВЫВОДЫ

1. Аналитически показана возможность изменения условий межфазного взаимодействия на границе между алюминиевой матрицей и упрочняющей экзогенной фазой УНТ за счет использования покрытий.
2. Анализ диаграмм состояния и величины свободной энергии Гиббса вероятных соединений в бинарных системах Al–C, Al–Ni, Al–W, C–W, C–Ni.
3. Покрытия из тяжёлых металлов на УНТ позволяет решить проблему различности плотностей матрицы и УНТ.
4. Твёрдость алюмоматричного композита при введении УНТ на 37,5%, чем исходного алюминия, что является подтверждением упрочняющего воздействия последних.
5. УНТ располагаются преимущественно в наиболее ретикулярных плоскостях.
6. Методом линий скольжения с использованием оптической микроскопии показано отличие особенностей пластической деформации технически чистого алюминия и с вводом УНТ с покрытием.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Lin, H. L. Chang, C. M. Hsu et al., *Diamond and Related Materials*, **12**: 1851 (2003).
2. Y. Xue, W. Wu, O. Jacobs et al., *Polymer Testing*, **25**: 221 (2006).
3. P. Quanga, Y. G. Jeong, S. C. Yoon et al., *Journal of Materials Processing Technology*, **187–188**: 318 (2007).
4. C. S. Goh, J. Wei, L. C. Lee et al., *Composites Science and Technology*, **68**: 1432 (2008).
5. R. George, K. T. Kashyap, R. Rahul et al., *Scripta Materialia*, **53**: 1159 (2005).
6. *Порошковая металлургия. Спечённые и композиционные материалы* (Ред. В. Шатт) (Москва: Металлургия: 1983).
7. C. F. Deng, X. X. Zhang, D. Z. Wang et al., *Materials Letters*, **61**: 3221 (2007).
8. *Диаграммы двойных металлических систем* (Ред. Н. П. Лякишев) (Москва: Машиностроение: 1996), т. 1.
9. Л. Ф. Мондолфо, *Структура и свойства алюминиевых сплавов* (Москва: Металлургия: 1979).
10. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
11. В. С. Золотаревский, *Механические свойства металлов* (Москва: Металлургия: 1983).
12. А. И. Гусев, *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства* (Екатеринбург: Уро РАН: 1998).
13. Г. И. Бельченко, С. И. Губенко, *Основы металлографии и пластической деформации стали* (Киев–Донецк: Вища школа: 1987).