

УДК 620.187.3

Е.А. Лукина¹, Д.В. Зайцев¹, В.А. Романенко¹**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34

Данная статья посвящена исследованию структурно-фазового состояния и свойств композиционного материала на основе сплава системы Al–Mg–Si с различным содержанием углеродных нанотрубок – от 0,2 до 1,0% (по массе), полученного методом порошковой металлургии. Микроструктура композиционного материала исследована с помощью оптического микроскопа, а также просвечивающей электронной микроскопии, включая высокоразрешающие методы. Фазовый состав материала исследован с применением рентгеноструктурного и локального рентгеноспектрального анализов.

Ключевые слова: композиционный материал, углеродные нанотрубки, механические свойства, структура, микроскопия.

Е.А. Lukina¹, D.V. Zaitsev¹, V.A. Romanenko¹**STRUCTURE AND PROPERTIES OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON ALUMINUM ALLOY WITH THE ADDITION OF CARBON NANOTUBES**

This article is devoted to the analysis of the structural-phase state and properties of the composite material based on the Al–Mg–Si system alloy with different from 0,2 to 1,0% content of carbon nanotubes (CNT), obtained by powder metallurgy. The microstructure of the composite material was examined by means of an optical microscope and transmission electron microscopy, including high-resolution methods. The phase composition of the material was studied by means of X-ray diffraction and local X-ray spectral analysis.

Keywords: composite material, carbon nanotube, mechanical properties, structure, microscopy.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Современные тенденции развития конструкционных материалов требуют повышения прочностных свойств при достаточной степени пластичности материала [1]. Благодаря способности реализовывать высокий уровень прочности и одновременно пластичности, композиционные материалы широко применяются во многих областях высокотехнологичных отраслей [2]. Кроме хорошо зарекомендовавших себя полимерных композиционных материалов, актуальны также композиты на базе металлической матрицы, армированной волокнами и наночастицами [3–8]. Создание композиций «металл–углеродные нанотрубки (УНТ)» с высокой удельной прочностью является приоритетной научно-технической задачей [9]. При этом использование в качестве матрицы алюминия и его сплавов может привести к появлению нового, сверхлегкого и прочного конструкционного материала [9, 10]. Самыми распространенными технологиями введения УНТ в металлическую матрицу являются технологии порошковой металлургии,

а также плазменные технологии. При жидкофазном методе модифицирования прямое введение нанотрубок в расплав осложнено рядом причин: частицы легко агломерируют, задерживаются оксидной пленкой на поверхности расплава, всплывают на поверхность из-за разности плотностей: 2,7 г/см³ Al, 1,8 г/см³ УНТ. Вследствие этого происходит химическое взаимодействие углерода и алюминия с образованием карбидов, что может вызывать снижение механических свойств вплоть до разрушения, а также охрупчивание композита в целом. Существует ряд мер, предпринимаемых для улучшения адгезии нанотрубок, – например, модифицирование серебряными наночастицами или применение покрытий, таких как W или WC [11]. В некоторых работах [12, 13] также сообщается о том, что небольшие количества карбида алюминия или кремния, находящиеся в виде наноразмерных прослоек на границе УНТ с матрицей, могут способствовать улучшению адгезии нанотрубок к алюминию. Для установления механизмов упрочнения нанокомпозитов

Химический состав исходного порошка алюминиевого сплава

Химический состав	Содержание элементов, % (по массе)			
	Al	Si	Mg	Fe
Расчетный	Основа	0,95	0,95	0,35
Фактический	Основа	1,03	0,973	0,348

применяют современные методы исследования структуры – начиная от оптических методов и заканчивая методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ).

Работ, посвященных исследованию микроструктуры и свойств композитов «металл–УНТ» в зависимости от концентрации УНТ, крайне мало. В работе [14] исследованы композиты с алюминиевой матрицей, полученные методом интенсивной пластической деформации при концентрациях УНТ до 2% (по массе). Показано, что наиболее высокой микротвердостью обладает композит при концентрации 1,5% (по массе) УНТ.

Вообще, задача введения и однородного распределения УНТ в металлической матрице является основополагающей при получении качественного композиционного материала. Для наиболее эффективного введения нанодобавок в металлическую матрицу используют различные специальные технологии – метод порошковой металлургии, ультразвуковое и электромагнитное замешивание, механоактивация и др. [15].

Целью данной работы является исследование структурно-фазового состояния и свойств композиционного материала на основе сплава системы Al–Mg–Si с различным содержанием углеродных нанотрубок – от 0,2 до 1,0% (по массе), полученного методом порошковой металлургии.

Материалы и методы

Исследования проводили на образцах композиционного материала на основе алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si следующего состава, % (по массе): Al–0,95Si–0,95Mg–0,35Fe – чистого и с добавлением углеродных нанотрубок.

Установлено, что химический состав порошка соответствует расчетному. Для получения композиционного материала применяли следующую технологическую схему: смешивание УНТ и алюминиевого порошка → прессование для получения заготовки → оточка заготовки → экструзия в виде прутка. Для исследований выбраны следующие концентрации УНТ в алюминиевом порошке, % (по массе): 0,2; 0,5 и 1,0.

Прессование и последующую экструзию проводили при температуре $350 \pm 5^\circ\text{C}$, что соответствует технологическому режиму изготовления полуфабрикатов из алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Si. Скорость прессования 5–7 мм/с. Температура оснастки составляла $300\text{--}500^\circ\text{C}$.

Прутки из композиционного материала подвергали термообработке по режиму: закалка в

воде после выдержки при температуре $550 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение заданного времени и последующее искусственное старение при $175 \pm 5^\circ\text{C}$ в соответствии с промышленным режимом старения для сплавов системы Al–Mg–Si.

Из полученных прутков вырезали заготовки для проведения структурных исследований с целью определения дальнейших параметров корректировки технологического процесса. Проведено также исследование механических свойств (σ_b , $\sigma_{0,2}$, δ) прутков.

Исследования структуры композиционного материала проводили методом оптической микроскопии с применением металлографического комплекса Leica DMIRM, методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа Tecnai F20 S-TWIN и энергодисперсионного анализатора X-Max80, методом растровой электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV. Рентгеноструктурный фазовый анализ порошковых образцов УНТ проводили на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2500. Регистрация дифрактограмм проведена в монокроматическом $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в геометрии Брэгга–Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы HighScore+ и базы данных PDF-2 2014. На дифрактограммах шкалы приведены зависимости интенсивности от углового положения 2θ .

Результаты и обсуждение

Результаты механических испытаний чистого материала и композиционного материала с различным содержанием УНТ представлены в табл. 2.

Установлено, что прутки из алюминиевого порошка без добавки нанотрубок и с добавками УНТ обладают средним уровнем прочности и высокими характеристиками относительного удлинения. При этом прочностные характеристики композитов стабильно выше при различных концентрациях УНТ.

Термическая обработка (старение) чистого материала приводит к увеличению в ~2,5 раза предела прочности и в 3,5 раза предела текучести, снижая при этом пластичность с 26 до 6,6%. Этот процесс идет за счет распада твердого раствора при старении с образованием упрочняющей фазы Mg_2Si , характерной для сплавов системы Al–Mg–Si.

Введение УНТ и дальнейшая термообработка повышают уровень механических характеристик, в том числе значение пластичности. Наиболее высокие механические характеристики присущи

Таблица 2

Физико-механические свойства прессованных прутков

Состав порошка (УНТ – в % (по массе))	Модуль упругости E , ГПа	Предел прочности при растяжении σ_b , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение δ , %
Чистый Al	68	125	80	26,0
Чистый Al (т/о)*	68	300	285	6,6
Al+0,2 УНТ без т/о	68	175	110	18,0
Al+0,2 УНТ + т/о	68	290	260	5,0
Al+0,5 УНТ без т/о	69	155	100	25,0
Al+0,5 УНТ + т/о	69	360	345	10,0
Al+1,0 УНТ без т/о	68	155	90	22,0
Al+1,0 УНТ + т/о	68	345	320	10,0

* Термообработка.

композиционному материалу с содержанием 0,5% (по массе) УНТ. Для выявления причин изменения механических свойств проведено исследование структурно-фазового состояния материала прутков.

Исследование структуры и фазового состава прессованных заготовок

Исследование микроструктуры и фазового состава прессованных заготовок из композиционного материала проводили методами оптической металлографии, рентгеноструктурного анализа, а также методами просвечивающей электронной микроскопии и качественного рентгеноспектрального микроанализа. На рис. 1 приведена микроструктура образца из чистого порошка алюминиевого сплава после экструзии.

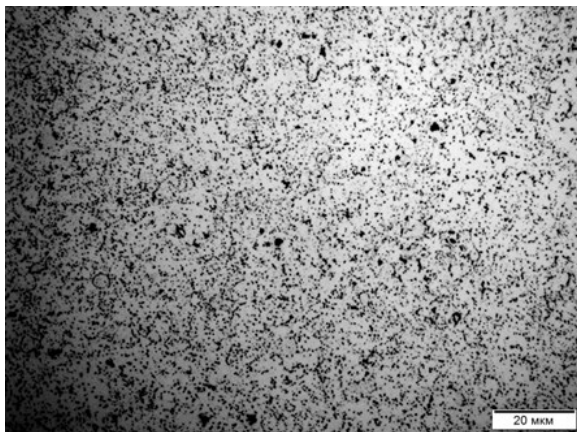


Рис. 1. Структура образца из порошка алюминиевого сплава без добавления углеродных нанотрубок

Исследование структуры и морфологии углеродных нанотрубок

Проведена оценка морфологических особенностей и качества нанотрубок (рис. 2).

В образце с углеродными нанотрубками крупные жгуты состоят из более мелких, параллельных друг другу жгутов размером не более 2 мкм. Внутри жгута наблюдаются участки хаотически распределенных единичных жгутов размером не более 0,1 мкм. Данные участки представляют собой сечения краев крупных жгутов.

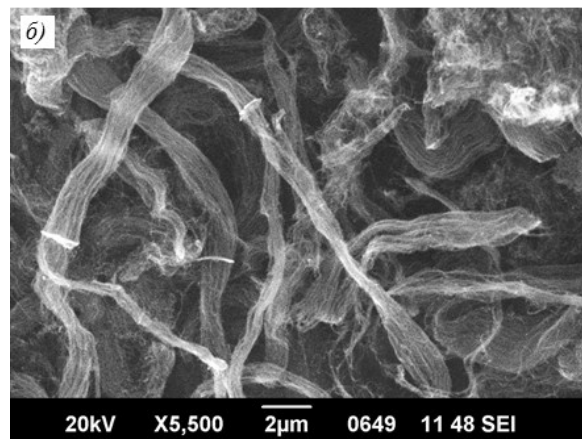
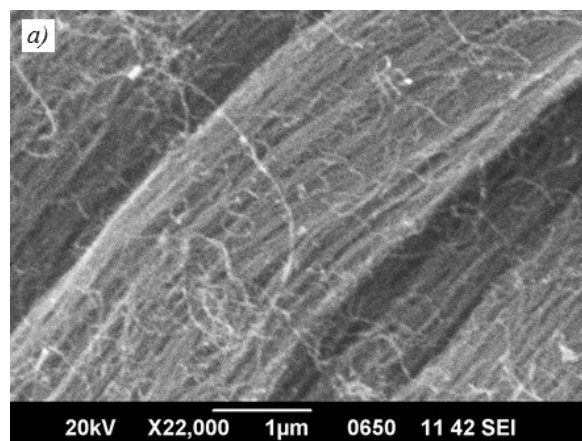


Рис. 2. Изображение жгутов из углеродных нанотрубок (результаты получены А.Н. Раевских)

Исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Светлопольные исследования методом ПЭМ нанотрубок показали, что в составе материала имеются как скопления в виде переплетенных «лент» шириной до 1,5 мкм, так и отдельные нанотрубки, не связанные друг с другом (рис. 3, а). На темнопольных снимках, полученных в электронах, формирующих дифракционное кольцо, соответствующее металлическим включениям, наблюдается незначительное количество частиц

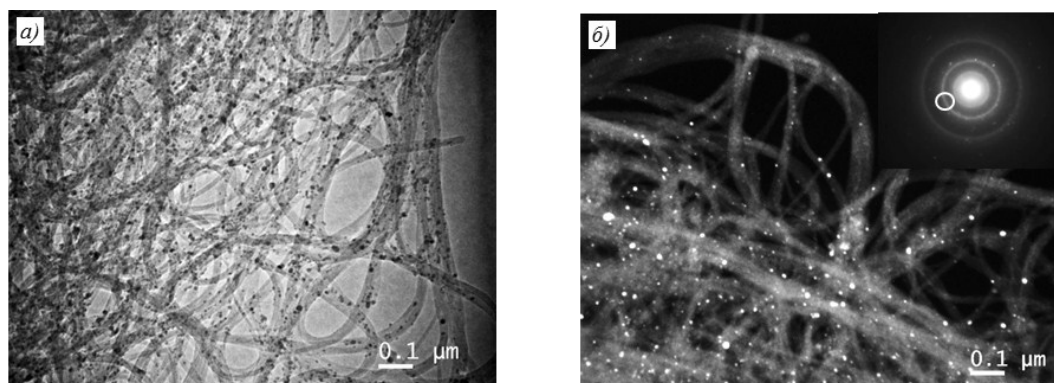


Рис. 3. Исследование нанотрубок методами просвечивающей электронной микроскопии:

а – изображение нанотрубок; *б* – частицы катализатора на поверхности нанотрубок

катализатора (рис. 3, *б*). На дифракционной картине наблюдается неравномерное распределение интенсивности электронов в области кольца, формируемого при дифракции электронов на фуллероидных структурах, что свидетельствует о преимущественной ориентировке УНТ внутри скоплений. Внешний диаметр нанотрубок находится в диапазоне от 4 до 18 нм и в среднем составляет 9,5 нм.

Исследование нанотрубок показало, что имеются скопления в виде плотных жгутов размером от 10–30 нм до 200 нм. При этом отдельные нанотрубки практически не встречаются. Наблюдаемые единичные нанотрубки имеют размер от 2,5 до 8 нм. Определить средний внешний диаметр не представляется возможным, так как по причине малого количества отдельных нанотрубок не удалось выполнить 100 замеров.

На поверхности УНТ наблюдаются круглые включения катализатора размерами от 2 до 10 нм со средним размером 5 нм. На дифракционной картине также наблюдаются отдельные рефлексы от кристаллических включений. На рис. 4 приведена микроструктура образцов материала с различным содержанием УНТ в продольном и поперечном направлениях.

В структуре наблюдаются включения темного цвета, представляющие собой агломераты нанотрубок, которые равномерно распределены по всему объему материала. Чем меньше содержание УНТ, тем более равномерно распределены частицы. В структуре композиционного материала наблюдаются ямки, причиной возникновения которых могут служить крупные агломераты УНТ. Волокна основного материала вблизи границы включений деформированы и огибают их. Исследование микроструктуры образцов, содержащих 0,5 и 1% (по массе) нанотрубок, показало, что нанотрубки распределяются неравномерно, в основном образуя по границам волокон крупные агломераты.

Проведен рентгеновский фазовый анализ образца, изготовленного из порошка алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si с добавлением

1% (по массе) нанотрубок. Рентгеновскую съемку проводили с осевого и продольного направлений (рис. 5). Для этого подготавливали поперечные и продольные шлифы с их последующим травлением. Рентгенограммы, полученные с соответствующих поверхностей шлифа, представлены на рис. 6 и 7. Рентгенофазовый анализ показал, что в структуре материала присутствует фаза Mg_2Si с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой.

Исследования микроструктуры образцов композиционного материала сплава системы Al–Mg–Si с добавлением 0,2% (по массе) УНТ проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. Снимки получены в режиме параллельного сканирующего луча с применением светлопольного детектора, а также проведен элементный анализ с локальностью 2 нм с применением энергодисперсионного анализатора. Проведено сравнение структуры композита образцов, армированных нанотрубками разных производителей.

Исследуемый композиционный материал имеет волокнистое строение. Внутри волокон и на их границах наблюдаются включения (дисперсоиды) размером не более 200 нм. Часть включений имеет кристаллографическую огранку, а часть – морфологически не определена и имеет вид комковатых включений. По результатам рентгеноспектрального микроанализа в состав ограненных частиц входят Mg, Si и Fe, причем железосодержащие частицы меньше по размеру и местами образуют с более крупными частицами конгломераты (рис. 8). Комковатые включения присутствуют как внутри волокон, так и на границах, в их состав входит помимо примесных элементов углерод. Кроме того, на границах волокон присутствуют включения вытянутой формы, также содержащие углерод. Наблюдаемые включения являются агломератами из УНТ, а также отдельными УНТ, диаметр которых составляет от 2 нм.

На снимке высокого разрешения, полученном в области стыка зерен алюминиевой матрицы,

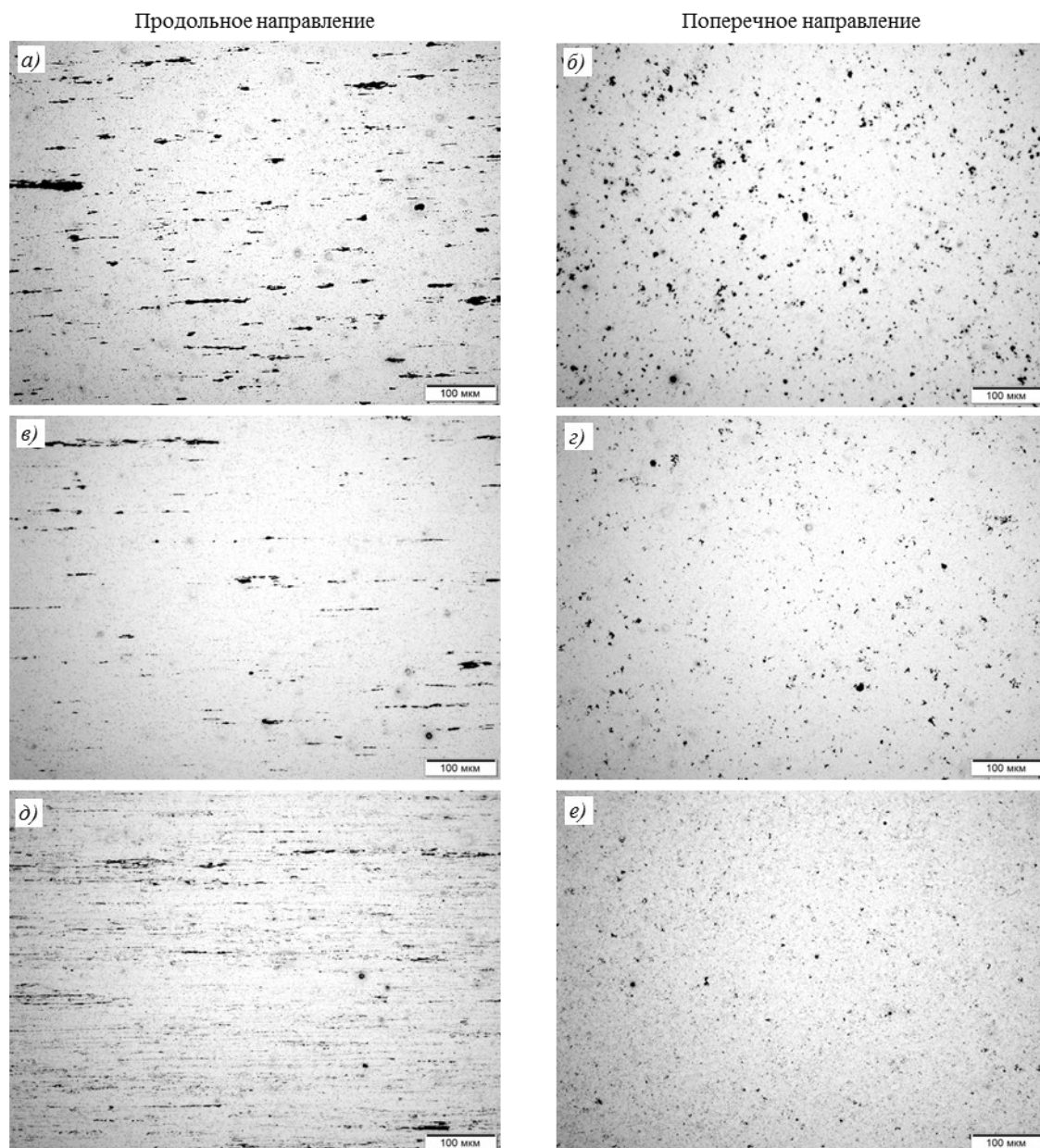


Рис. 4. Структура ($\times 200$) образцов из композитов системы Al–Mg–Si, вырезанных в продольном и поперечном направлениях, с содержанием углеродных нанотрубок 1 (а, б); 0,5 (в, г) и 0,2% (по массе) (д, е) – данные представлены Н.А. Лонской

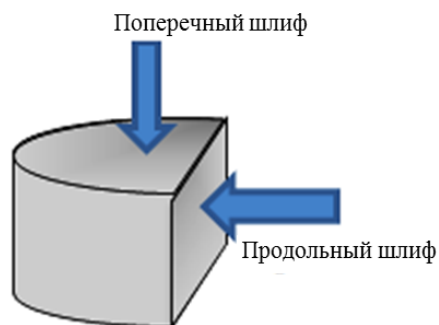


Рис. 5. Схема подготовки образца из алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si

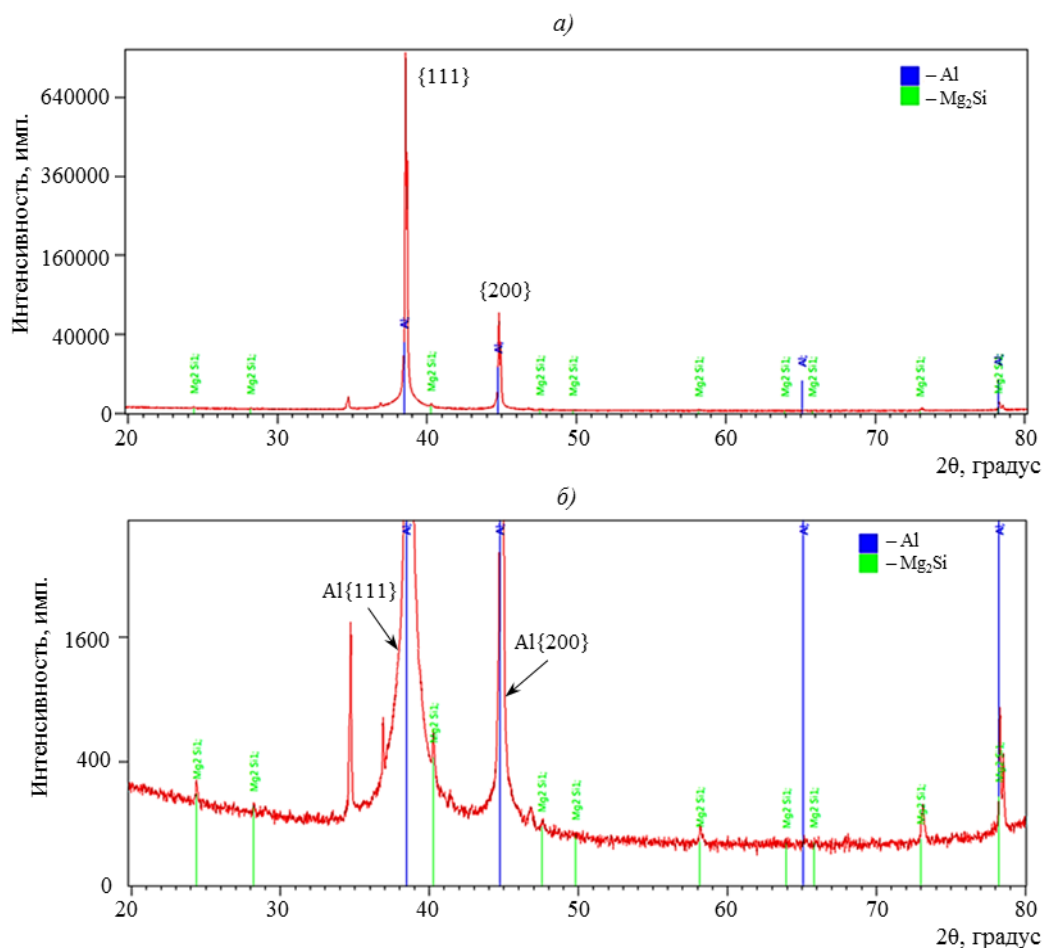


Рис. 6. Рентгеновский дифракционный спектр с осевого направления (рентгеноструктурный анализ проведен П.Н. Медведевым):
 а – общий вид; б – фон спектра (увеличенный участок основания спектра)

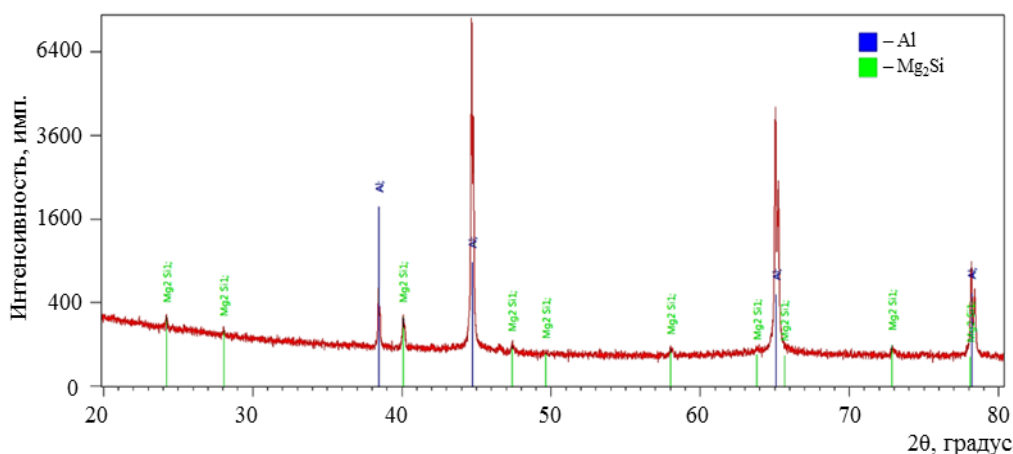


Рис. 7. Рентгеновский дифракционный спектр с продольного направления (рентгеноструктурный анализ проведен П.Н. Медведевым)

образующих высокоугловую границу, наблюдаются фрагменты кристаллической структуры с межплоскостными расстояниями, соответствующими (018) карбида алюминия Al_4C_3 (рис. 9). Данная

фаза является рентгеноаморфной, поскольку имеет малые размеры и количество ее невелико. В данном случае для исследования карбидной фазы применены методы ВРПЭМ.

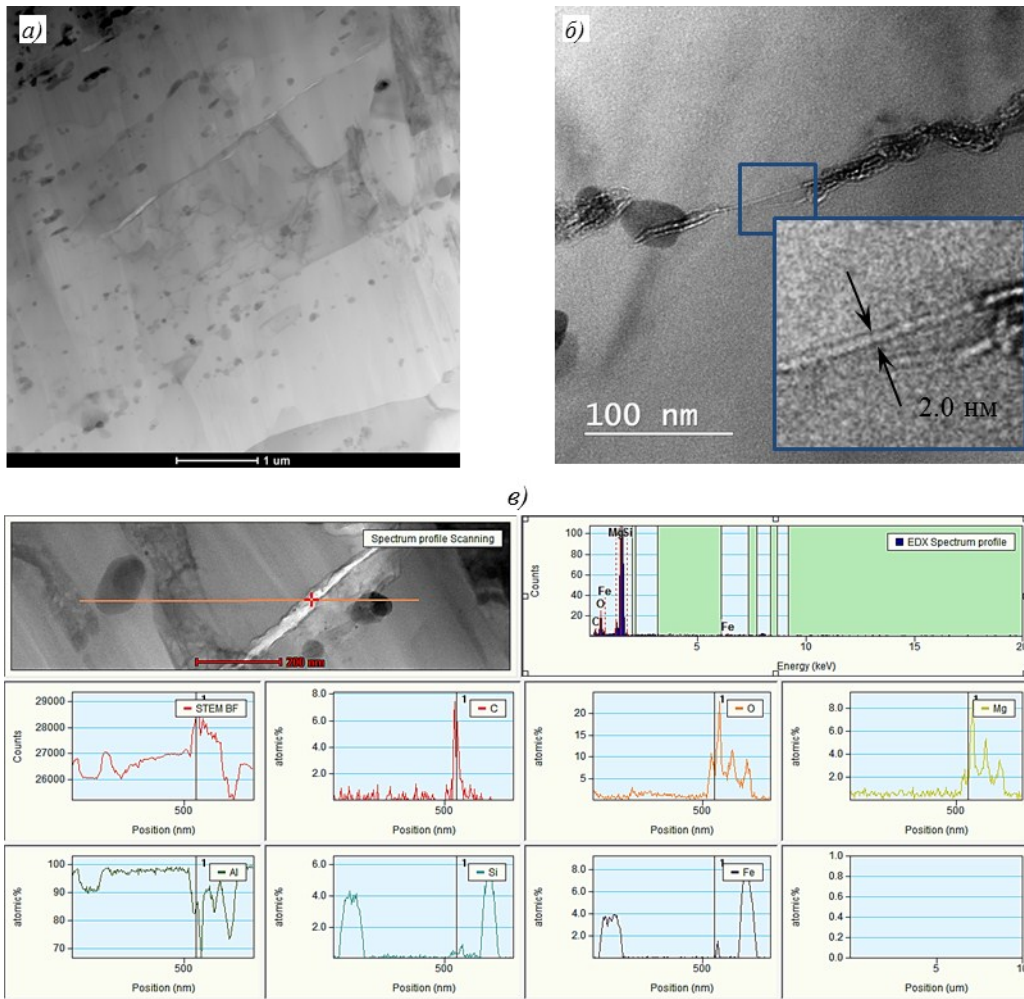


Рис. 8. Структура композиционного материала:
a – светлопольное изображение с дисперсоидами; *б* – отдельная углеродная нанотрубка на границе волокна;
в – результаты энергодисперсионного микроанализа

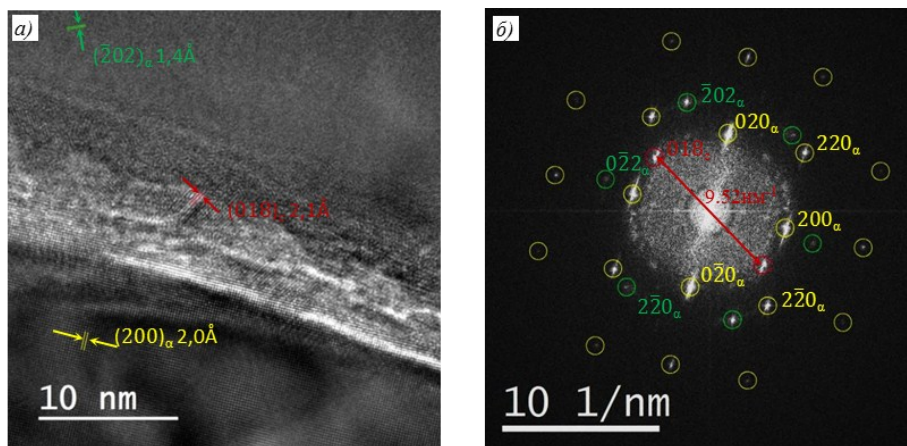


Рис. 9. Углеродные нанотрубки на высокоугловой границе:
a – карбид алюминия на стыке зерен с ориентировками $\langle 001 \rangle$ (нижняя часть снимка) и близкой к $\langle 111 \rangle$ (верхняя часть снимка); *б* – картина Фурье с расшифровкой наиболее интенсивных рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям на снимке

Заключения

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что структура материала имеет

волокнистый характер. Нанотрубки склонны к агломерированию. Крупные (до нескольких микрометров) агломераты располагаются в основном по

границам волокон, там же располагаются и фрагменты отдельных нанотрубок.

Рентгенофазовый анализ показал, что в структуре материала присутствует фаза Mg_2Si с ГЦК-решеткой, а по данным локального рентгеноспектрального микроанализа, проведенного на просвечивающем электронном микроскопе, в сплаве также наблюдаются включения фазы с содержанием Fe и Si. Параметры процесса термообработки не приводят к активному образованию новых фаз в материале при исследуемых концентрациях УНТ, однако методами ВРПЭМ на границах зерен наряду с отдельными нанотрубками обнаружены тонкие прослойки карбидной фазы. Присутствие подобных тонких пластин улучшает адгезию между фазами и матрицей и облегчает процесс передачи нагрузки через межфазные напряжения сдвига от матрицы к волокнам. Ограниченное образование таких карбидных прослоек на межфазных

границах благоприятно влияет на упрочнение композиционного материала.

По результатам исследования микроструктуры установлено, что композиционный материал имеет волокнистое строение, армирующие УНТ располагаются по границам волокон в виде агломератов и отдельных нанотрубок.

Наиболее равномерное распределение УНТ в материале характерно для композиционного материала с содержанием 0,2% (по массе) УНТ.

Установлено, что армирование алюминиевого порошка сплава системы Al–Mg–Si углеродными нанотрубками приводит к упрочнению композиционного материала до 20% с сохранением пластических характеристик на высоком уровне. Это обусловлено равномерным распределением УНТ в композиционном материале с образованием на межфазных границах тонких прослоек карбида алюминия Al_4C_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Гуняев Г.М. Современные разработки в области нанокompозитов // Сб. тез. докл. II Междунар. форума по нанотехнологиям «Роснанотех 09/Rusnanotech 09». М., 2009. С. 282.
4. Каблов Е.Н., Щеганов Б.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н., Чибиркин В.В. и др. Свойства и применение высоконаполненного металломатричного композиционного материала Al–SiC // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2011. №3–1. С. 56–59.
5. Серпова В.М., Шавнев А.А., Соляев Ю.О., Прокофьев М.В., Рабинский Л.Н. Исследование границ раздела в металлическом композиционном материале на основе алюминиевого сплава, армированного волокнами оксида алюминия // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №8 (44). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-5-5.
6. Ломов С.Б. Новые поколения конструкционных металлических композиционных материалов на основе алюминиевого сплава, армированного непрерывными и дискретными волокнами Al_2O_3 (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №12 (48). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-3-3.
7. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №3 (39). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7.
8. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. Физико-механические свойства нанокompозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №5 (41). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-8-8.
9. Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review // International Materials Reviews. 2013. Vol. 55. No. 1. P. 41–64.
10. Смирнов Е.В., Жданов А.В. Влияние углеродных нанотрубок на свойства алюминиевых компонентов // Молодежный научный форум: Технические и математические науки: электр. сб. ст. по материалам XXIII студ. междунар. науч.-практ. конф. 2015. №4 (23). С. 115–122. URL: [https://nauchforum.ru/archive/MNF_tech/4\(23\).pdf](https://nauchforum.ru/archive/MNF_tech/4(23).pdf) (дата обращения: 13.08.2019).
11. Модифицированные углеродные продукты и их применение: пат. 2402584C2 Рос. Федерация; заявл. 15.03.05; опубл. 27.10.10.
12. Kwon H., Park D.H., Silvain J.F., Kawasaki A. Investigation of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composite Materials // Composites Science and Technology. 2010. Vol. 70. Issue 3. P. 546–550.
13. Bakshi S.R., Agarwal A. An Analysis of the Factors Affecting Strengthening in Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composites // Carbon. 2011. Vol. 49. Issue 2. P. 533–544.
14. Phuong D.D., Trinh P.V., An N.V. et al. Effects of carbon nanotube content and annealing temperature on the hardness of CNT reinforced aluminum nanocomposites processed by the high pressure torsion technique // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 613. P. 68–73.
15. Borgonovo C., Makhlof M.M. The synthesis of die-castable nano-particle reinforced aluminum matrix composite materials by in-situ gas-liquid reaction // Proceedings of High Tech Die Casting. Vicenza, 2012. P. 1285.