

УДК 621.762

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОДОБАВКАМИ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ИХ ДЕКОРИРОВАНИИ НАНОЧАСТИЦАМИ КАРБИДА ТИТАНА

А. В. Аборкин^{1,*}, Д. М. Бабин¹, А. И. Залеснов¹, А. М. Объедков², К. В. Кремлев²,
член-корреспондент РАН М. И. Алымов³

Поступило 30.04.2019 г.

Методом порошковой металлургии получены объёмные композиционные материалы на основе алюминиевого сплава АМг2, упрочнённого 0,05 мас.% многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) и МУНТ, декорированных наночастицами TiC. Представлены результаты сравнительного анализа структурно-фазового состава и свойств порошковых композитов. Установлено, что использование МУНТ-гибридного наполнителя способствует повышению условного предела текучести при сжатии композиционного материала по сравнению алюмоматричным композитом, наполненным МУНТ.

Ключевые слова: МУНТ-гибридные наноструктуры, алюмоматричные композиты, шаровый размол, механические свойства.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652488140-43>

Одной из наиболее важных проблем повышения прочности композиционных материалов, наполненных многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), является обеспечение межфазной связи между металлической матрицей и МУНТ, которая определяет эффективность переноса нагрузки от матрицы к армирующему наполнителю в виде МУНТ.

Повышение прочности композитов на основе алюминия и его сплавов за счёт улучшения межфазной передачи нагрузки возможно посредством образования *in-situ* Al₄C₃ на границе матрица-наполнитель [1–3]. Однако проблема такого подхода связана с трудностью контроля степени реакции образования фазы Al₄C₃, а также её склонности к гидролизу [4].

Другим вариантом является предварительная обработка МУНТ для создания на их поверхности керамических наночастиц или покрытий [5–7],

которые могут быть использованы в качестве граничной фазы с развитой поверхностью для улучшения взаимодействия с матричным материалом [8].

В настоящей работе экспериментально показана возможность повышения механических свойств композиционного материала на основе сплава алюминия, упрочнённого микродобавками гибридного материала на основе МУНТ, за счёт декорирования поверхности МУНТ наночастицами TiC. Представлены результаты сравнительного анализа структурно-фазового состава и свойств порошковых композитов на основе алюминиевого сплава.

Спеканием под давлением при температуре 450 °С были синтезированы четыре серии образцов. Первая серия образцов получена консолидацией исходного матричного сплава АМг2 в виде гранул диаметром 1–2 мм. Вторая серия образцов — компакты порошкового матричного материала после обработки в планетарной мельнице. Композиционные образцы, наполненные микродобавками 0,05 вес.% МУНТ или МУНТ, декорированными наночастицами TiC, составляли третью и четвертую серии соответственно. При этом механическая обработка в планетарной мельнице (Активатор 4М) шихты для образцов последних трёх серий выполнена при одних и тех же технологических условиях. Механически синтезированный порошок, во всех

¹ Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, Нижний Новгород

³ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

* E-mail: aborkin@vlsu.ru

случаях, представлял собой частицы матричного материала неправильной формы со средним размером ~ 100 мкм. МУНТ были получены по методике, описанной в работе [9]. Синтез МУНТ-гибридных структур проводился на основе исходных МУНТ с использованием технологии MOCVD, на лабораторной установке оригинальной конструкции согласно [7]. В качестве прекурсора использовали бис(циклопентадиенил)титан дихлорид. На рис. 1 представлены ПЭМ- и ПЭМВР-изображения (JEM-2010) МУНТ, декорированных наночастицами TiC.

На рис. 1 видны участки исходных МУНТ, не подвергнутых декорированию, с внешним диаметром ~ 70 нм. На остальной поверхности МУНТ расположены наночастицы TiC размером ~ 10 – 30 нм, которые образуют сплошное или близкое к сплошному покрытие, формируя тем самым МУНТ-гибридные структуры.

Анализ структурно-фазового состава (D8 ADVANCE) порошков после обработки в планетарной мельнице и сопоставление с данными, полученными на исходных гранулах матричного сплава, показал отсутствие образования новых фаз. При этом, отмечено уширение дифракционных пиков после обработки в планетарной шаровой мельнице по сравнению с исходными гранулами, что свидетельствует об уменьшении размера зерна в процессе механической обработки, вызванного интенсивным пластическим воздействием мелющих тел на обрабатываемый материал. После консолидации также не фиксировали появление новых дифракционных пиков. Однако изотермическая

выдержка инициировала процессы роста зерна, что вело к уменьшению ширины пиков брэгговской дифракции. При этом расчёт размеров зерна, выполненный с помощью зависимости Селякова–Шеррера, показывает, что синтезированные образцы имеют микрокристаллическую структуру.

Измерения плотности консолидированных образцов с помощью метода гидростатического взвешивания показали, что консолидированные образцы имеют малую остаточную пористость (см. рис. 2а). Например, для образцов I и II серии (без наполнителя) остаточная пористость не превышала 2%. В то же время, относительная плотность образцов III и IV серии была выше плотности беспористого матричного материала на 3 и 4% соответственно.

При измерении микротвёрдости образцов (см. рис. 2б) установлено, что средняя микротвёрдость образцов I серии составила 55 HV. Механическая обработка гранул матричного материала в планетарной мельнице и последующая консолидация (II серия) позволили повысить твёрдость компактов в $\sim 1,8$ раза до 97 HV. Введение в матричный материал 0,05 вес.% МУНТ и обработка в тех же условиях, что образцов второй серии, привело к повышению микротвёрдости на 15%. Для образцов IV серии, в которых в качестве наполнителя использовали МУНТ-гибридные структуры, отмечено снижение микротвёрдости на $\sim 7\%$ по сравнению с образцами, наполненными исходными МУНТ. По всей видимости, это связано с уменьшением объёмной доли наполнителя из-за наличия наночастиц TiC, плотность которых в $\sim 1,9$ раза выше, чем исходных

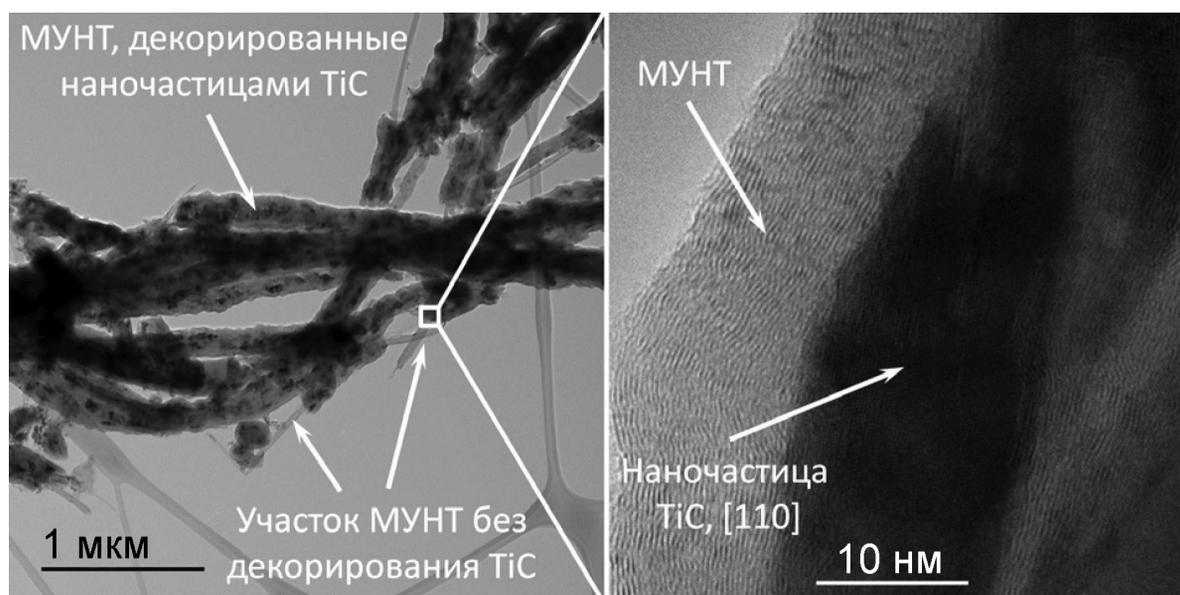


Рис. 1. ПЭМ- и ПЭМВР-изображения МУНТ, декорированных наночастицами TiC

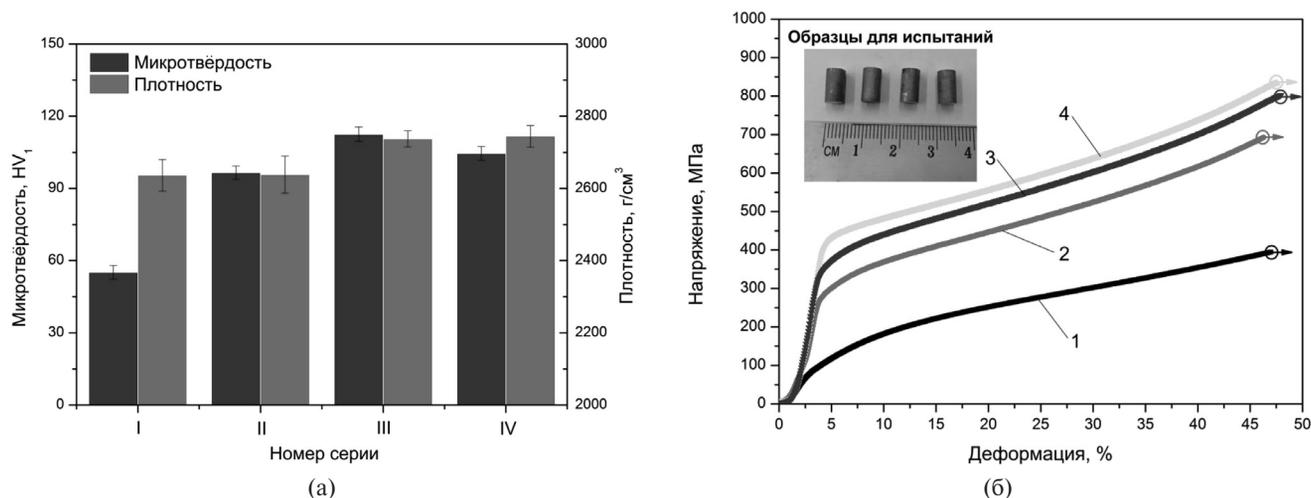


Рис. 2. Микротвёрдость, плотность (а) и диаграммы деформации (б) консолидированных образцов

МУНТ. Отмеченное повышение микротвёрдости образцов, полученных консолидацией механически синтезированных порошков, связано с уменьшением размера зерна (эффект Холла–Петча).

На рис. 2б приведены типичные диаграммы деформации образцов различных серий, полученные в ходе испытаний на сжатие. Из представленных на рис. 2б данных видно, что условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) при сжатии увеличивается с 80 МПа (образцы I серии, полученные консолидацией исходных гранул АМг2) до 420 МПа (образцы IV серии, упрочненные 0,05 вес.% МУНТ-гибридных структур). При этом механическая обработка исходных гранул ведет к повышению $\sigma_{0,2}$ в более чем в 3 раза (до 270 МПа). Введение 0,05 вес.% МУНТ (образцы III серии) повышает $\sigma_{0,2}$ на 18% до 330 МПа по сравнению с матричным материалом, подвергнутым механической обработке в планетарной мельнице (образцы II серии), в то время как использование наполнителя в виде МУНТ, декорированных наночастицами TiC (образцы IV серии), увеличивает $\sigma_{0,2}$ на 35%.

Стоит отметить, что увеличение прочности не вело к падению пластичности композиционных образцов, по крайней мере при испытании на сжатие до степени деформации 50%.

Как известно, основными механизмами, способствующими улучшению механических свойств порошковых композитов, являются: твёрдорастворное и зернограничное упрочнение, а также in-situ образование упрочняющей фазы. Кроме того, при наполнении матричного материала МУНТ возможно упрочнение матрицы за счёт увеличения числа дислокаций на межфазных границах в результате несоответствия коэффициентов линейного расширения матрицы и МУНТ, а также увеличение упроч-

нения за счёт переноса нагрузки с матричного материала на МУНТ.

Учитывая идентичность условий процессов синтеза и последующей консолидации порошков для образцов II–IV серии, в первом приближении можно оценить вклад в упрочнение за счёт наполнителя как разности условных пределов текучести образцов, наполненных МУНТ или МУНТ, декорированных TiC, и образцов на основе порошкового матричного материала после обработки в планетарной мельнице. Так, для образцов III серии повышение условного предела текучести, обусловленное влиянием наполнителя (МУНТ), не превысило 4%. В то же время для композитов, наполненных МУНТ, декорированными TiC, повышение $\sigma_{0,2}$ составило 15%.

Представленные данные свидетельствуют о перспективности использования микродобавок МУНТ-гибридных наноструктур в качестве упрочняющих наполнителей алюминиевых композитов. Однако определение преобладающего механизма упрочнения остается открытой темой обсуждения.

Источник финансирования. Исследование проведено при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта 18–79–10227.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kwon H., Estili M., Takagi K., Miyazaki T., Kawasaki A. Combination of Hot Extrusion and Spark Plasma Sintering for Producing Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composites // Carbon. 2009. V. 47. P. 570–577.
2. Zhou W., Yamaguchi T., Kikuchi K., Nomura N., Kawasaki A. Effectively Enhanced Load Transfer by Interfacial Reactions in Multi-Walled Carbon Nanotube Reinforced Al Matrix Composites // Acta Materialia. 2017. V. 125. P. 369–376.

3. *Chen B., Shen J., Ye X., Imai H., Umeda J., Takahashi M., Kondoh K.* Solid-state Interfacial Reaction and Load Transfer Efficiency in Carbon Nanotubes (CNTs)-Reinforced Aluminum Matrix Composites // *Carbon*. 2017. V. 114. P. 198–208.
4. *Yan L., Tan Z., Ji G., Li Z., Fan G., Schryvers D., Shan A., Zhang D.* A Quantitative Method to Characterize the Al₄C₃-formed Interfacial Reaction: The Case Study of MWCNT/Al Composites // *Materials Characterization*. 2016. V. 112. P. 213–218.
5. *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.* Газофазный синтез нового функционального гибридного материала на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных ограниченными нанокристаллами алюминия // *Письма ЖТФ*. 2018. Т. 44(19). С. 24–31.
6. *Аборкин А.В., Хорьков К.С., Обьедков А.М., Кремлев К.В., Изобелло А.Ю., Волочко А.Т., Алымов М.И.* Эволюция многостенных углеродных нанотрубок и гибридных наноструктур на их основе в процессе получения алюмоматричных композиционных материалов // *Письма ЖТФ*. 2019. Т. 45(2). С. 22–25.
7. *Кремлев К.В., Обьедков А.М., Кетков С.Ю., Каверин Б.С., Семенов Н.М., Гусев С.А., Татарский Д.А., Юнин П.А.* Пиролитическое осаждение наноструктурированных покрытий карбида титана на поверхность многостенных углеродных нанотрубок // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42(10). С. 40–46.
8. *Estili M., Kawasaki A.* Engineering strong intergraphene shear resistance in multi-walled carbon nanotubes and dramatic tensile improvements // *Adv. Mater.* 2010. V. 22(5). P. 607–610.
9. *Обьедков А.М., Каверин Б.С., Егоров В.А., Семенов Н.М., Кетков С.Ю., Домрачев Г.А., Кремлев К.В., Гусев С.А., Переvezенцев В.Н., Москвичев А.Н., Москвичев А.А., Родионов А.С.* Макроцилиндры на основе радиально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок // *Письма о материалах*. 2012. Т. 2. С. 152–156.

CHANGES IN THE MECHANICAL PROPERTIES OF POWDERED ALUMINUM MATRIX COMPOSITES MODIFIED WITH MICRO ADDITIVE HYBRID MATERIALS BASED ON MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES DECORATED WITH TITANIUM CARBIDE NANOPARTICLES

A. V. Aborkin¹, D. M. Babin¹, A. I. Zalesnov¹, A. M. Ob'yedkov², K. V. Kremlev²

Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov³

¹ *Vladimir State University, Vladimir, Russian Federation*

² *Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhniy Novgorod, Russian Federation*

³ *Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

Received April 30, 2019

The method of powder metallurgy produced bulk composite materials based on aluminum alloy AMg₂, strengthened with 0.05 wt.% MWCNT and MWCNT, decorated with TiC nanoparticles. The results of a comparative analysis of the structure-phase composition and properties of powder composites are presented. It has been established that the use of MWCNT-hybrid filler contributes to an increase in the conditional yield strength during compression of a composite material compared with an aluminum-matrix composite filled with MWCNT.

Keywords: MWCNT-hybrid nanostructures, alumomatrix composite, ball mill.