

МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

А.Н. Скворцова¹, К.А. Лычева¹, А.А. Возняковский²,
Т.С. Кольцова^{1*}, Т.В. Ларионова¹

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая, 29,
Санкт-Петербург, 195251, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, Россия

*e-mail: annelet@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрены механизмы упрочнения металлической матрицы углеродными наноструктурами. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных для образцов на основе алюминия и меди. Показано, что упрочнение композитов, в основном происходит за счет уменьшения размера зерна. Как для медных образцов, так и для алюминиевых, при условии отсутствия карбидной фазы, результаты хорошо описываются соотношением Холла-Петча. При образовании карбида на поверхности раздела фаз алюминий – углеродное волокно, упрочнение происходит по механизму образования новой фазы Al_4C_3 .

1. Введение

Одной из основных целей введения углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) в металлическую матрицу является ее упрочнение. [1]. Исследованию способов получения, структуры, свойств композиционных материалов, содержащих углеродные нанотрубки и другие углеродные упорядоченные структуры, посвящено множество статей, и их число продолжает расти [1].

Большинство работ по получению композиционных материалов на основе меди и алюминия, упрочненных углеродными наноструктурами (УНС), выполнено методами порошковой металлургии. Основными технологическими этапами являются: смешение УНС с порошком матрицы путем совместного помола и компактирование путем прессования и спекания и/или холодного изостатического прессования, горячего изостатического прессования, спекания в плазменном разряде. При этом дисперсия УНС и пористость являются двумя основными факторами, которые влияют на механические свойства композита металл-УНТ. Например, агломерация углеродных структур приводит к значительному снижению свойств материала, так как наноструктуры выступают в роли концентраторов напряжений.

В работе [2] приведены данные по механическим свойствам металлических материалов, упрочненных УНТ. Например, для композитов алюминий – 2 об.% УНТ, предел прочности композитов варьируется от 150 до 520 МПа, в зависимости от метода приготовления образцов. Одной из причин такого разброса значений является то, что различные методы обработки приводят к изменению микроструктуры и распределения УНТ и, следовательно, различной степени упрочнения.

В представленной работе рассматриваются свойства и механизмы упрочнения композиционных материалов на основе алюминия в зависимости от методов компактирования и на основе меди, в зависимости от структуры углерода (УНВ/графит).

2. Материал и методики исследований

Для создания равномерного распределения углеродных наноструктур в матрице, композиционный порошковый материал был получен методом газофазного синтеза углеродных нановолокон непосредственно на медных и алюминиевых микрочастицах [3, 4]. Компактирование композиционного материала на основе меди проводили методом холодного одноосного прессования при давлении 750 МПа с последующим спеканием в среде водорода при температуре 950 °С в течение 1 часа. Компакты алюминий – 1 масс.% УНВ получали 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 в контейнере высокого давления в цилиндрическом графитовом нагревателе. Нагрев контейнера осуществлялся пропусканием переменного электрического тока при напряжении 3–6 В, в режиме стабилизации электрической мощности. Температура прессования составила 720 и 980 °С. Зависимость температуры плавления алюминия от давления описывается формулой [5]: $dT/dP = 6.41 \cdot 10^{-2} \text{ [K/МПа]}$, т.е. при давлении 5 ГПа температура плавления алюминия ~980 °С.

В Таблице 1 приведены значения среднего размера зерна (по результатам металлографического анализа), твердости и теплопроводности компактов [4, 6].

Таблица 1. 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 и спекание (400 МПа, 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
Cu	холодное прессование и спекание (750 Мпа, 950 °С).	35	10
Cu-5 % УНВ	холодное прессование и спекание (750 Мпа, 950 °С).	59	4
Cu-5 % графит	холодное прессование и спекание (750 Мпа, 950 °С).	38	8

В литературе приведен ряд моделей, описывающих механизмы упрочнения материалов системы металл – углеродные нанотрубки, позволяющих спрогнозировать прочность композиционных материалов.

3. Упрочнение по модели «замедления сдвига»

В случае, когда упрочнение композита происходит только за счет волокнистого наполнителя, то нагрузка передается через межфазные напряжения сдвига от матрицы к волокнам. При этом большое значение имеет геометрия волокна. Напряжение в волокне

варьирует от нуля на концах до максимума в центре. Чем длиннее волокно, тем больше сила, которая может быть приложена к нему и, следовательно, более эффективным является использование свойств волокна. Критическая длина волокна может быть определена следующим образом [7]:

$$l_c = \sigma_f d / 2\tau_m, \quad (1)$$

где τ_m – прочность на сдвиг матрицы ($=\sigma_m/2$) и σ_f – прочность УНВ.

Для расчета по представленной модели, примем для углеродных нановолокон $\sigma_f = 3000$ МПа [8], $d = 50$ нм. Для алюминиевой матрицы $\sigma_m = 88,3$ МПа [9], и для меди $\sigma_m = 250$ МПа [10]. Критическая длина УНВ (l_c) составляет 1700 нм для алюминиевой матрицы и 600 нм для медной. В исследуемых композитах как для алюминиевой, так и для медной матрицы средняя длина волокон составляет 2 мкм, что больше значений критической длины. В случае, когда $l > l_c$, прочность композитов может быть рассчитана по модели, предложенной Кузимаки [11]:

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

где l_c – критическая длина волокна, V_f – объемная фракция УНТ, l и d – средняя длина и диаметр УНТ, σ_m – прочность матрицы.

При содержании в алюминиевом образце 1,2 об.% (1 масс.%) углеродных нановолокон, рассчитанный предел прочности композиционного материала составляет 112 МПа, что на 30 % выше, чем у чистого алюминия. Данное значение близко к полученным нами экспериментальным результатам для образцов, компактированных холодным прессованием с последующим спеканием, при пересчете твердости на предел прочности.

Для медного композита при содержании 20 об.% (5 масс.%) углеродных нановолокон, по результатам расчета предел прочности композиционного материала составляет 710 МПа, что примерно в 2 раза выше экспериментальных данных. Таким образом, данная модель не подходит для композита на основе меди.

4. Упрочнение за счет уменьшения размера зерна

Очень важный и общий механизм упрочнения, который упускается многими учеными, исследующих металл-УНТ композиты, является упрочнение за счет уменьшения размера зерна. Наличие углеродных нанотрубок в матрице может привести к измельчению зерна несколькими способами. Нанотрубки увеличивают наклеп и теплопроводность и действуют в качестве второй фазы, что приводит к увеличению скорости образования зародышей при рекристаллизационных процессах, и уменьшению размера зерна. Углеродная фаза препятствует росту зерна в процессе спекания или высокотемпературного отжига, что может являться первоочередной причиной упрочнения. Некоторые авторы отмечают эффект измельчения зерна в УНТ композитах [12].

Зависимость изменения предела текучести от размера зерна d для поликристаллического материала может быть спрогнозирована соотношением Холла-Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (3)$$

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

Для чистого алюминия, скомпактированного горячим прессованием, а также для композита Al-УНВ с содержанием 1 масс.% УНВ, скомпактированного как холодным прессованием с последующим спеканием, так и горячим прессованием (720 °С, 5 ГПа)

зависимость твердости от размера зерна хорошо описывается соотношением Холла-Петча (Рис. 1), что позволяет сделать предположение о преимущественном влиянии размера зерна на твердость исследованных материалов. Однако отметим, что данный механизм не подходит для образца, полученного при более высокой температуре прессования (980 °С, 5 ГПа), этот случай будет обсуждаться более подробно ниже.

Несмотря на различную структуру углерода в композиционном материале на основе меди, полученные в работе экспериментальные результаты также хорошо описываются соотношением Холла-Петча (Рис. 1), что подтверждает преимущественное влияние размера зерна на твердость данных материалов.

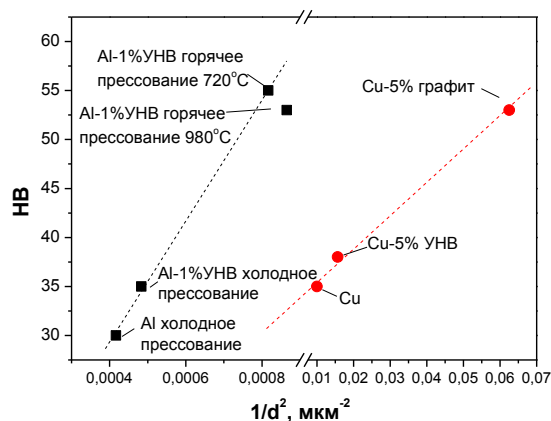


Рис. 1. Соотношение Холла-Петча для образцов Al-УНВ и Cu-С.

5. Упрочнение по механизму образования новой фазы

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.

Медь не является карбидообразующим элементом и растворение углерода в медной матрице незначительно (до 0,04 ат.% при температуре 1100 °С). При исследовании алюминиевой матрицы, напротив, в литературе отмечают, появление карбида (например, [13]).

Исследование химического состояния углерода в образцах Al-УНВ проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты РФЭС приведены на Рис. 2. На спектрах наблюдается наличие пиков, соответствующих связям С-С и С-ОН, типичных для углеродных волокон. После горячего прессования при температуре 980 °С происходит образование карбида алюминия, о чем свидетельствует наличие компоненты с энергией связи 281,0-282,5 эВ [14].

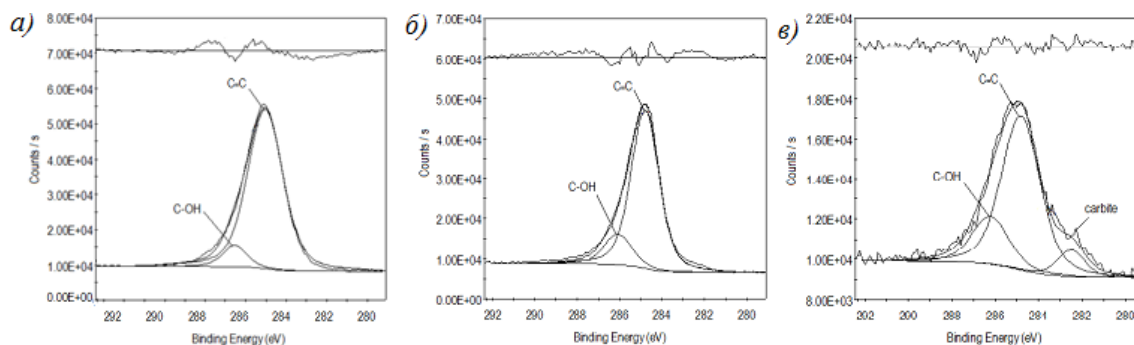


Рис. 2. РФЭС - спектры композиционного материала Al-1 масс.% УНВ после холодного (а) и горячего прессования при 720 (б) и 980 °С (в).

Модель упрочнения композита в присутствии межфазного слоя была предложена Колеманом и соавторами. В соответствии с данной моделью прочность композита может быть рассчитана следующим образом [15]:

$$\sigma_C = (1 + 2b/D) [\sigma_{Shear} l/D - (1 + 2b/D) \sigma_m] V_f + \sigma_m, \quad (4)$$

где σ_{Shear} – прочность на сдвиг на поверхности раздела, b – толщина интерфейса, D – диаметр УНТ. Это соотношение может быть применено для композитов, армированных УНТ, когда взаимодействие между нанотрубками и матрицей приводит к образованию карбида. В этом 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 сказано ранее, на образцах, полученных при горячем прессовании при температуре 980°C, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было обнаружено образование карбида алюминия (Al_4C_3). В работе [16] приводятся данные по композиту Al-1%УНТ, полученному при горячем прессовании с последующей экструзией. Авторами также было отмечено присутствие карбидной фазы, предел прочности композита составил 191.5 МПа, что близко по значению к полученным нами данным для композита, спрессованного при 980 °С. Рассчитанный предел прочности данного композита по предложенной модели [15] составляет 188 МПа. Таким образом, в случае образования карбидной фазы упрочнение композита происходит по механизму образования новой фазы.

6. Выводы

Таким образом, при рассмотрении различия структуры и свойств материалов на основе меди и алюминия, упрочненных углеродными нановолокнами, показано, что при передаче нагрузки через межфазные напряжения сдвига от матрицы к волокнам позволяют расчетное повышение прочность алюминиевого композита составит 30%, что соответствует значениям, полученным при холодном прессовании композита, с последующем спеканием. При этом данная модель не подходит для композита на основе меди. Как для холодного, так и горячего прессования алюминиевых образцов, при условии отсутствия карбидной фазы, так и в случае медных образцов, упрочненных углеродом, результаты хорошо описываются соотношением Холла-Петча, что позволяет сделать предположение о преимущественном влиянии размера зерна на твердость исследованных материалов. Компактирование материала Al-УНВ 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 .

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации по программе поддержки ведущих научных школ РФ, грант № НШ-6413.2014.8

Литература

- [1] S.R. Bakshi, D. Lahiri A. Agarwal // *International Materials Reviews* **55**(1) (2010) 41.
- [2] A. Agarwal, S.R. Bakshi, D. Lahiri, *Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites* (CRC Press, 2011).
- [3] A.I. Rudskoy, O.V. Tolochko, T.S. Kol'tsova, A.G. Nasibulin // *Metal Science and Heat Treatment* **55** (2014) 564.
- [4] L.I. Nasibulina, T.S. Koltsova, T. Joentakanen, A.G. Nasibulin, O.V. Tolochko, J.E.M. Malm, M.J. Karppinen, E.I. Kauppinen // *Carbon* **48**(15) (2010) 4559.

- [5] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский, *Физические величины* (Энергоатомиздат, М., 1991).
- [6] A.I. Rudskoy, T.S. Koltsova, F.M. Shakhov, O.V. Tolochko, V.G. Mikhailov // *Metal Science and Heat Treatment* **56(9-10)** (2015) 525.
- [7] W.F. Hosford, *Mechanical Behavior of Materials* (Cambridge University Press 2005).
- [8] Э.Г. Раков, *Нанотрубки и фуллерены* (Логос, М., 2006).
- [9] А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов, И.Н. Фридляндер, А.Ф. Белов, *Металловедение алюминия и его сплавов. Справочник* («Металлургия», М., 1983).
- [10] Ю.Н. Райков, Г.В. Ашихмин, В.П. Полухин, А.С. Гуляев, *Медные сплавы. Марки. Свойства. Применение.* (Справочник ОАО «Институт цветметобработка», 2011).
- [11] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito // *Journal of Materials Research* **13** (1998) 2445.
- [12] D. Lahiri, S.R. Bakshi, A.K. Keshri, Y. Liu, A. Agarwal // *Materials Science & Engineering A* **523** (2009) 263.
- [13] L.M. Tham, M. Gupta, L. Cheng // *Acta Materialia* **49** (2001) 3243.
- [14] I.Y. Kim, J.H. Lee, G.S. Lee, S.H. Baika, Y.J. Kimb, Y.-Z. Lee // *Wear* **267** (2009) 593.
- [15] J.N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, V. Nicolosi, K.P. Ryan, C. Belton, A. Fonseca, J.B. Nagy, Y.K. Gunko, W.J. Blau // *Advanced Functional Materials* **14** (2004) 791.
- [16] R. Pérez-Bustamante, C.D. Gómez-Esparza, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida, L. Licea-Jiménez, S.A. Pérez-García, R. Martínez-Sánchez // *Materials Science & Engineering A* **502** (2009) 159.

STRENGTHENING MECHANISMS AND PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS WITH CARBON NANOFIBRES

A.N. Skvortsova¹, K.A. Lycheva¹, A.A. Voznyakovskii²,

T.S. Koltsova^{1*}, T.V. Larionova¹

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya 29, St.Petersburg, 195251, Russia

²Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, Polytechnicheskaya 26,

St. Petersburg, 194021, Russia

*e-mail: annelet@yandex.ru

Abstract. Possible mechanisms of metal matrix strengthening caused by carbon nanostructures additions are considered. The experimental and calculated data have been compared. It is shown that the strengthening of the composite mainly resulted from the metal matrix grain refinement. The results are well consistent with Hall-Petch ratio as for copper-based composites so for aluminum-based ones if there is no carbide phase formed. When Al₄C₃ carbide phase formed the strengthening is caused by the new phase formation.

Acknowledgement

This work was supported by the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the program Support of Leading Scientific Schools, grant number NS-6413.2014.8.

References

- [1] S.R. Bakshi, D. Lahiri A. Agarwal // *International Materials Reviews* **55(1)** (2010) 41.
- [2] A. Agarwal, S.R. Bakshi, D. Lahiri, *Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites* (CRC Press, 2011).
- [3] A.I. Rudskoy, O.V. Tolochko, T.S. Kol'tsova, A.G. Nasibulin // *Metal Science and Heat Treatment* **55** (2014) 564.
- [4] L.I. Nasibulina, T.S. Koltsova, T. Joentakanen, A.G. Nasibulin, O.V. Tolochko, J.E.M. Malm, M.J. Karppinen, E.I. Kauppinen // *Carbon* **48(15)** (2010) 4559.
- [5] A.P. Babichev, N.A. Grandma, A.M. Bratkovsky, *Physical quantities* (Energoatomizdat, M., 1991).
- [6] A.I. Rudskoy, T.S. Koltsova, F.M. Shakhov, O.V. Tolochko, V.G. Mikhailov // *Metal Science and Heat Treatment* **56(9-10)** (2015) 525.
- [7] W.F. Hosford, *Mechanical Behavior of Materials* (Cambridge University Press 2005).
- [8] E.G. Rakov, *Nanotubes and fullerenes*. (Logos, Moscow, 2006).
- [9] A.I. Belyaev, O. Bochvar, N.N. Bujnov, I.N. Friedlander, A.F. Belov, *Metallurgy of Aluminum and its Alloys. Handbook* ("Metallurgy", Moscow, 1983).
- [10] J.N. Raykov, G.V. Ashihmin, V.P. Poluhin, A.S. Gulyaev, *Copper Alloys. Stamps. Properties. Application*. (Handbook of "Institute Tsvetmetobrabotka", 2011).
- [11] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito // *Journal of Materials Research* **13** (1998) 2445.
- [12] D. Lahiri, S.R. Bakshi, A.K. Keshri, Y. Liu, A. Agarwal // *Materials Science & Engineering A* **523** (2009) 263.
- [13] L.M. Tham, M. Gupta, L. Cheng // *Acta Materialia* **49** (2001) 3243.
- [14] I.Y. Kim, J.H. Lee, G.S. Lee, S.H. Baika, Y.J. Kimb, Y.-Z. Lee // *Wear* **267** (2009) 593.
- [15] J.N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, V. Nicolosi, K.P. Ryan, C. Belton, A. Fonseca, J.B. Nagy, Y.K. Gunko, W.J. Blau // *Advanced Functional Materials* **14** (2004) 791.
- [16] R. Pérez-Bustamante, C.D. Gómez-Esparza, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida, L. Licea-Jiménez, S.A. Pérez-García, R. Martínez-Sánchez // *Materials Science & Engineering A* **502** (2009) 159.