

06

Получение компактного материала алюминий–углеродные нановолокна методом горячего прессования

© Т.С. Кольцова,¹ Ф.М. Шахов,² А.А. Возняковский,² А.И. Ляшков,² О.В. Толочко,¹
А.Г. Насибулин,³ А.И. Рудской,¹ В.Г. Михайлов¹

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

³ Аалто университет,
FIN-02150 Эспоо, Финляндия
e-mail: annelet@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 19 марта 2014 г.)

Представлены результаты исследования компактных материалов алюминий–углеродные нановолокна, полученные методом горячего прессования. Показано влияние содержания углерода и температуры компактирования на твердость компактного композиционного материала алюминий–углеродные нановолокна, которая возрастает от 30 до 57 НВ в диапазоне изменения концентрации углеродных нановолокон от 0 до 1.5 wt.%. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено изменение химического состояния элементов композита. Наблюдается переход углеродных нановолокон в аморфную модификацию при температуре 980°C, соответствующей падению твердости. Установлены образование карбида алюминия Al_4C_3 и монотонное увеличение его количества в интервале температур горячего прессования от 720 до 1370°C.

Введение

Металлические композиционные материалы, армированные керамическими наночастицами и углеродными наноструктурами, нашли обширные применения в аэрокосмической, автомобильной и транспортной промышленности.

Алюминий и его сплавы являются наиболее используемыми цветными конструкционными материалами. В связи с этим алюминиевые порошки были первыми использованы в качестве матрицы для армирования углеродными нанотрубками (УНТ). Одна из первых работ, посвященных системе Al-УНТ, была опубликована в 1998 г. [1].

Методы порошковой металлургии широко используются для создания наноконпозиционных материалов системы алюминий–углеродные наноструктуры. Основная технологическая цепочка получения материалов системы металл-УНТ подразумевает: во-первых, смешение порошка матрицы с УНТ и, во-вторых, компактирование, например, путем горячего или холодного прессования [2,3] или спеканием в плазме [4] или экструзией [5] и др. Компактирование порошка обычно связано с повышенными температурами прессования. Однако высокая температура ставит под угрозу достигнутые на стадии перемешивания преимущества. Это приводит к необходимости сокращения времени спекания и/или уменьшения температуры спекания, чтобы не допустить агломерацию УНТ и рост зерна матрицы, либо необходимости дополнительной обработки давлением для разбивания таких агломератов. Для повышения механических свойств также необходимо добиваться высокой

плотности композита и хорошей связи материала матрицы с углеродными наноструктурами. Горячее прессование позволяет производить композиты высокой плотности (> 95%). Углеродные наноструктуры при этом могут препятствовать росту зерен матрицы, в связи с этим гомогенное распределение углеродных нанотрубок в исходном порошке является определяющим фактором для повышения свойств компактного материала. Под действием высокого давления и высокой температуры возможно протекание химической реакции между УНТ и металлической матрицей. Это может значительно повлиять на свойства композита [6].

Метод создания порошкового композиционного материала алюминий–углеродные нановолокна (УНВ) был представлен нами в работе [7]. Показано, что равномерная дисперсия углеродных структур достигается путем синтеза нановолокон из газовой фазы непосредственно на поверхности матричных металлических частиц при добавлении 0.02 wt.% никелевого катализатора.

В настоящей работе исследуется возможность получения компактных материалов с высокими механическими свойствами методом горячего прессования из композиционных порошков алюминий–УНВ, изучены их структура и твердость.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исходного материала был использован порошок алюминия марки ПА-4 по ГОСТ 6058-73 с размером частиц менее $63 \mu m$ и чистотой 99.5 wt.%, на поверхности которого были выращены УНВ. По данным производителя в качестве примесей порошок содержит

менее 0.35, 0.4 и 0.02 wt.% железа, кремния и меди соответственно. Синтез углеродных нановолокон проводился методом газофазного синтеза (CVD). Катализатором роста углеродных наноструктур являлся никель, который был нанесен на поверхность алюминиевого порошка из раствора нитрата с последующими термической обработкой и восстановлением в водороде при температуре 550°C. Концентрация никеля составляла 0.02 wt% от массы алюминия. Полученный композиционный материал представляет собой алюминиевые микрочастицы с равномерно распределенными углеродными волокнами по поверхности. Методика приготовления порошка детально описана в работе [7].

Горячее прессование проводилось на гидравлическом прессе ДА0040 усилием 9.8 MN в камере высокого давления типа „усеченная полусфера“ при давлении 5 ± 0.5 GPa при варьировании температуры. Предварительно из всех порошков различного состава изготавливались прочные таблетки диаметром 10 mm и высотой ~ 4 mm при давлении 600 MPa в пресс-форме типа „поршень–цилиндр“ (piston-cylinder), изготовленной из инструментальной стали HRC 62-64. Затем таблетка помещалась в контейнер высокого давления между двух графитовых таблеток в цилиндрический графитовый нагреватель. Нагрев контейнера высокого давления осуществлялся пропусканием переменного электрического тока (0.3–0.8 kA) при напряжении 3–6 V в режиме стабилизации электрической мощности. Регистрация электрического тока в процессе прессования позволяет судить об изменении электрического сопротивления образца в процессе его нагрева. Точность стабилизации электрической мощности $\pm 5\%$. Температура внутри контейнера определялась по калибровочной зависимости „мощность–температура“, а также по фазовому переходу графит–алмаз в присутствии никель–марганцевого катализатора [8,9]. Точность определения температуры составляет $\pm 50^\circ\text{C}$.

Испытания на твердость проводились методом Бригелля (НВ) твердосплавным шариком диаметром 5 mm при нагрузке 98 N (универсальный твердомер Zwick/Roell ZHU 250). Исследование структуры материалов проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (SEM, Leo DSM 982 Gemini и JEOL JSM-7500F). Исследования фазового состава проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Thermo Scientific K-alpha. Ионное травление поверхности образцов проводилось до тех пор, пока содержание элементов в зависимости от глубины стравливания не становилось постоянным.

Результаты эксперимента

Прессование образцов проводилось при температурах 480, 720, 980 и 1370°C при давлении 5 GPa. Зависимость температуры плавления алюминия от давления описывается формулой [10]: $T_{\text{melt}}(p) = T_{\text{melt}}(p_0) + dT/dp$, где $T_{\text{melt}}(p_0) = 660^\circ\text{C}$, а $dT/dp = 64.1$ K/GPa, т.е. при давлении 5 GPa температура плавления алюминия $\sim 980^\circ\text{C}$.

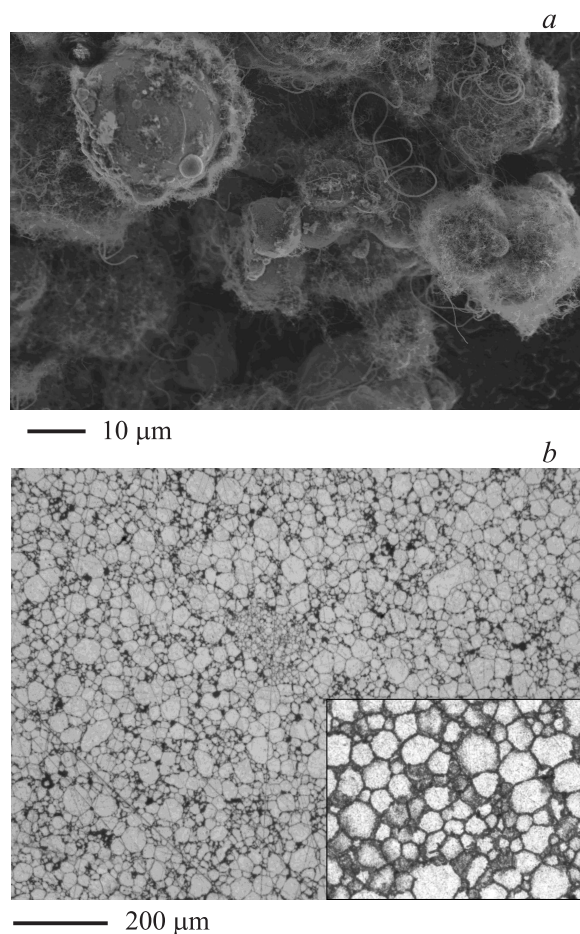


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) исходного композиционного порошка Al-UHV (a) и типичная микроструктура образцов после компактирования (b).

На рис. 1, a представлены фотографии микроструктуры исходного композиционного порошка и типичная микроструктура образцов после компактирования. Изучение структуры показало во всех случаях фактическое отсутствие пористости после горячего прессования, все образцы имели плотность более 98% от теоретической. Микроструктура образцов представляет собой равноосные зерна алюминия формой, близкой к шестигранной (рис. 1, b), разделенные углеродсодержащими прослойками толщиной менее 1 μm . Энергодисперсионный анализ показал отсутствие углерода внутри зерна при содержании кислорода менее 2 wt.%, а также следов меди и железа.

Для определения влияния добавок углерода на химическое состояние материала образцы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 2 приведены обзорный фотоэлектронный спектр и спектр Ni2p поверхности образца, спрессованного при 720°C и содержании углерода 1 wt.%. Несмотря на то что в исходном порошке содержалось 0.02 wt% никеля, после горячего прессования в РФЭС-спектрах никель не наблюдается (рис. 2, b).

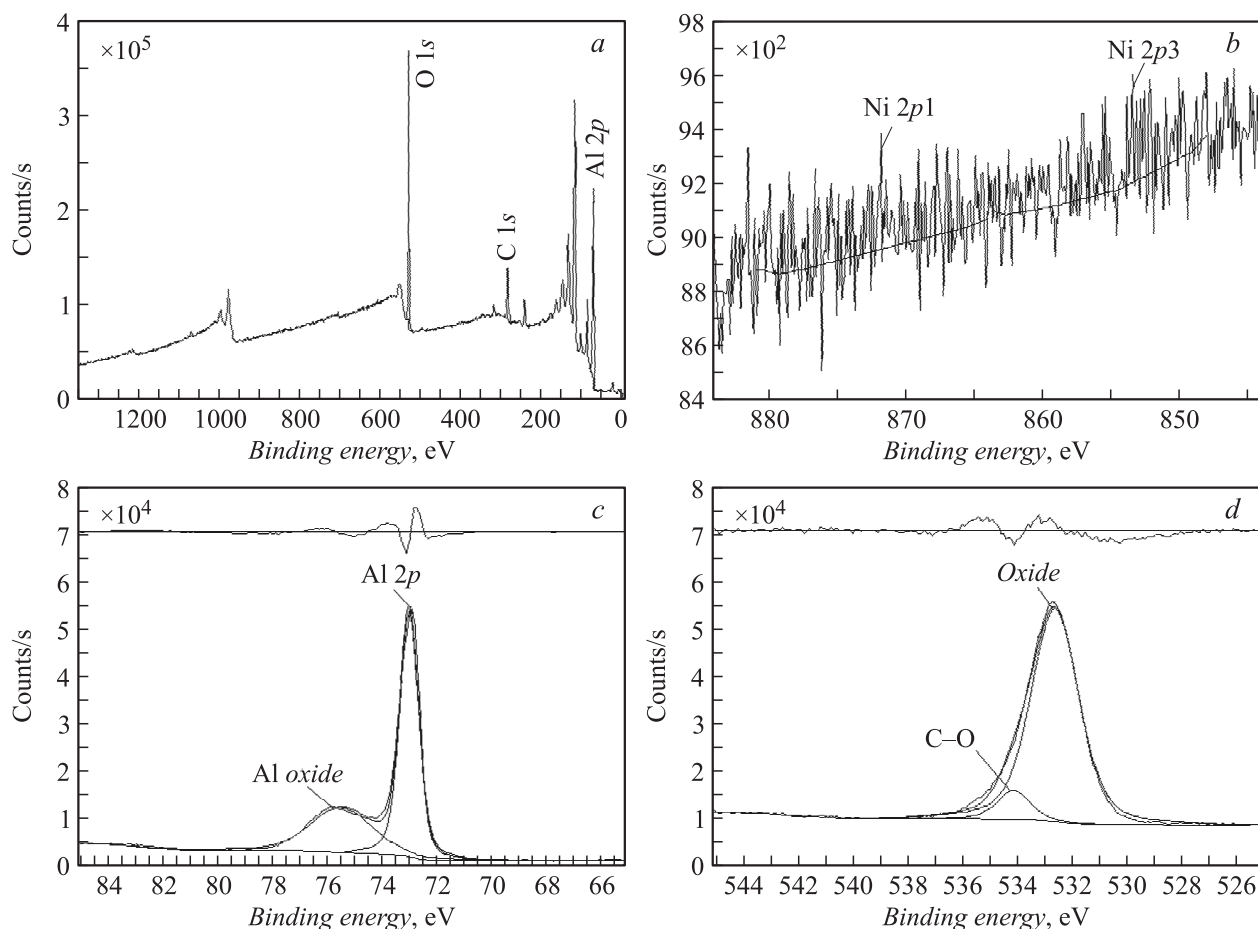


Рис. 2. Фотоэлектронный обзорный спектр поверхности образца (a) и спектры Ni2p1 (b), Al2p2 (c) и O1s (d) (компактирование при 720°C, содержание углерода 1 wt.%).

Алюминий содержится в форме металлического алюминия и в виде оксида Al_2O_3 (рис. 2, c). Среднее содержание кислорода варьирует от 2.7 до 3.5 wt.% и возрастает с увеличением количества углерода. Кислород находится преимущественно в форме оксида алюминия (рис. 2, d). Атомное соотношение Al:O составляет 2.0:3.2. Кроме того, в структуре образца присутствуют C–O-группы, характерные для поверхностных слоев углеродных нановолокон [11,12].

Спектр углерода был изучен более подробно в связи с его значительным содержанием в образце и большой вероятностью образования карбида алюминия (рис. 3).

Из рис. 3, a видно, что в РФЭС-спектрах C1s наблюдается пик в области 284.8 eV, свидетельствующий, что углерод находится в sp^2 -гибридизации, типичной для плоских сеток графита, графена и нанотрубок [13]. В области 286 eV зафиксирован пик, соответствующий C–O-группы углеродных нановолокон (УНВ). Образование карбида алюминия происходит уже при температуре 720°C и содержании УНВ в количестве 1 wt.%, о чем свидетельствует наличие компоненты с энергией связи 281.0–282.5 eV [14,15]. С увеличением температуры прессования количество карбида алюминия возрастает, а площадь пика составляет 1531, 1823 и 2364 eV после

прессования при температурах 720, 980 и 1370°C соответственно.

Отметим, что РФЭС-спектр образца, спрессованного при 980°C, значительно отличается (рис. 3, c) — наблюдается уширение и увеличение асимметрии пика, вызванные образованием новых связей, вероятно, образованием аморфной составляющей sp^3 (285.5 eV) [16] и карбоксильной группы (288.2 eV) [17]. Этот факт может свидетельствовать о разрушении углеродных волокон с образованием новых связей при 980°C (при 5 GPa). Отметим также, что образцы с содержанием 1, 1.5 и 2% УНВ при прессовании при 980°C имели особенность в поведении тока нагрева, что свидетельствует об изменении электросопротивления образца в ходе эксперимента, а наиболее значительные изменения сопротивления образца происходят при фазовых превращениях или происходящих химических реакциях. При более высокой температуре присутствия C–O-группы и аморфной составляющей не наблюдается (рис. 3, d). Возможно, при повышении температуры углерод в алюминиевом образце графитизируется.

На рис. 4 показана зависимость твердости композиционного материала от содержания углерода и температуры горячего прессования. Можно отметить, что при со-

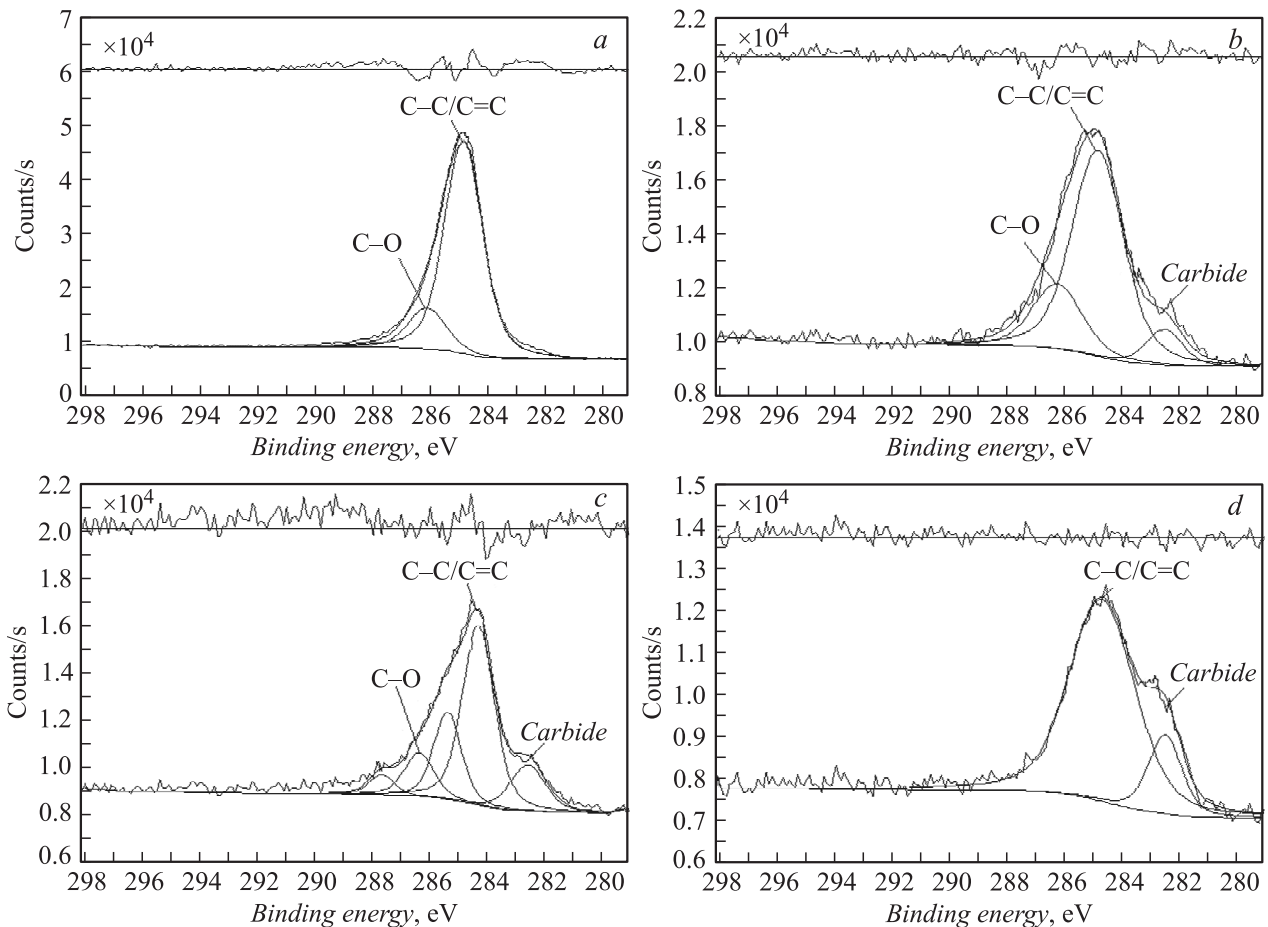


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры C1s образцов с 1 mass.% УНВ, скомпактированных при 480 (a), 720 (b), 980 (c) и 1370°C (d).

держании УНВ 1 wt.% твердость материала существенно увеличивается, некоторый рост твердости продолжается при увеличении содержания углеродных нановолокон

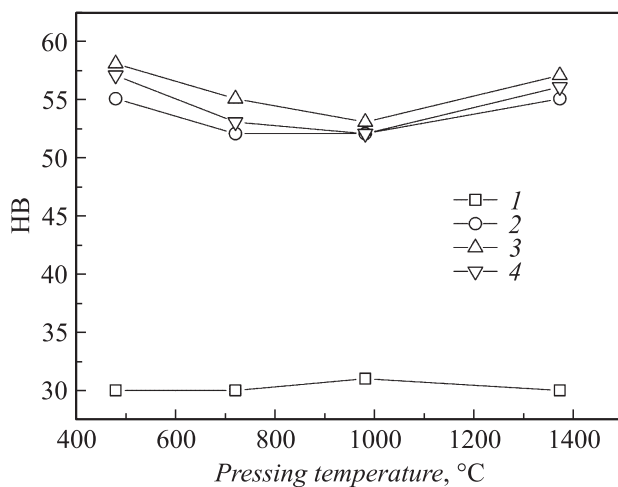


Рис. 4. Изменение твердости образцов от температуры прессования: 1 — чистый Al, 2 — Al-1% УНВ, 3 — Al-1.5% УНВ, 4 — Al-2% УНВ.

до 1.5 wt.%. Среднее увеличение твердости при этом достигает 80%. Дальнейшее повышение содержания УНВ (до 2 wt.%) не оказывает значительного влияния на твердость материала. Значение твердости изменяется в пределах погрешности эксперимента и даже показывает тенденцию к снижению.

Можно отметить некоторое снижение твердости для углеродсодержащих образцов при температурах прессования от 480 к 720 и 980°C (рис. 4), что объясняется последовательным разрушением углеродных наноструктур. Такого снижения не наблюдается для образцов алюминиевого порошка без добавок углеродных наноструктур.

Образцы, изготовленные методом горячего прессования при высоком давлении 5 GPa, имеют более высокие значения твердости как для чистого алюминия, так и для алюминия с 1 wt.% УНВ по сравнению с образцами, полученными нами ранее методом холодного прессования при 600 MPa и спеканием в атмосфере аргона, твердость которых составляла от 22 до 30 HV [7]. Это объясняется уменьшением пористости, улучшением связи между зёрнами алюминия, увеличением количества кислорода и углерода при горячем прессовании в графитовой пресс-форме.

Сравнение с литературными данными по алюминиевым сплавам показывает, что значения твердости соответствуют твердости дуралюминия после термической обработки [18], что позволяет предположить возможность их использования в качестве высокопрочных конструкционных материалов.

Заключение

В настоящей работе рассмотрена возможность получения компактных образцов из композиционного порошка алюминий/УНВ методом горячего прессования при давлении 5 ГПа и температурах 480–1370°C. Получены образцы компактного материала на основе алюминия при содержании углеродных нановолокон 1, 1.5, 2 wt.%. В процессе компактирования композиционного материала происходит образование карбида алюминия при увеличении температуры выше 780°C. Образование карбида алюминия Al_4C_3 и монотонное увеличение его количества наблюдается в интервале температур горячего прессования от 720 до 1370°C. Твердость образцов в зависимости от содержания УНВ в диапазоне от 0 до 1.5 wt.% возрастает от 30 до 57 НВ. Дальнейшее увеличение количества углеродных нановолокон (до 2 wt.%) не ведет к дальнейшему повышению твердости. Также наблюдается некоторое падение твердости при температуре прессования 980°C, связанное с переходом УНВ в аморфную модификацию, о чем свидетельствуют данные РФЭС и изменение электросопротивления образцов в ходе их изготовления.

Работа поддержана грантами РФФИ (12-08-00174-а, 12-03-00421-а, 14-08-31660/14). Выполнена в СПбГПУ по договору № 14.Z50.31.0018 с Минобрнауки РФ о выделении гранта Правительства РФ.

Список литературы

- [1] Kuzumaki T., Miyazawa K., Ichinose H., Ito K. // J. Mater. Res. 1998. Vol. 13. P. 2445–2449.
- [2] Xu C.L., Wei B.Q., Ma R.Z., Liang J., Ma X.K., Wu D.H. // Carbon. 1999. Vol. 37. P. 855–858.
- [3] Zhong R., Cong H., Hou P. // Carbon. 2003. Vol. 41. P. 848–851.
- [4] Kwon H., Estili M., Takagi K., Miyazaki T., Kawasaki A. // Carbon. 2009. Vol. 47. P. 570–577.
- [5] Choi H.J., Kwon G.B., Lee G.Y., Bae D.H. // Scr. Mater. 2008. Vol. 59. P. 360–363.
- [6] Bakshi et al. // Inter. Mater. Rev. 2010. Vol. 55. N 1. P. 41–64.
- [7] Rudskoy A.I., Tolochko O.V., Kol'tsova T.S., Nasibulin A.G. // Metal Sci. Heat Treatment. 2014. Vol. 55. P. 564–568.
- [8] Кидалов С.В., Шахов Ф.М., Давиденко В.М., Яшин В.А., Богомазов И.Е., Вуль А.Я. // ФГТ. 2008. Т. 50. Вып. 5. С. 940–944.
- [9] Кидалов С.В., Шахов Ф.М., Давиденко В.М., Яшин В.А., Богомазов И.Е., Вуль А.Я. // Письма в ЖТФ. 2008 Т. 34. Вып. 15. С. 16–21.
- [10] Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [11] Lee S.H., Teshima K., Jang I.Y., Yubuta K., Kim Y.J., Kim Y.A., Shishido T., Endo M., Oishi S. // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 2295–2297.
- [12] Борман В.Д., Варшавский В.Я., Кванин А.Л., Лебединский Ю.Ю., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И. // Композиты и наноструктуры. 2011. N 3. С. 24–34.
- [13] Okpalugo T.I.T., Papakonstantinou P., Murphy H., McLaughlin J., Brown N.M.D. // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 153–161.
- [14] Lebeuf M., Coulombe M.-A., Allard B., Soucy G. Light metals. Ed. by Stephan J. Lindsay. Published by John Wiley and Sons, 2011. P. 1097–1102.
- [15] Kim I.-Y et al. // Wear. 2009. Vol. 267. P. 593–598.
- [16] Chu P.K., Li L. // Mater. Chem. Phys. 2006. Vol. 96. P. 253–277.
- [17] Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984. 25 с.
- [18] Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение). Справочник / Под общ. ред. И.Н. Фридляндера. Киев: Коминтех, 2005. 315 с.