

06.1;06.5;08.1

Теоретическое и экспериментальное изучение механических характеристик границы раздела гетерочастиц Al/SiC и композиционных материалов на их основе

© Д.Г. Квашнин¹, М.К. Кутжанов¹, Ш. Кортэ¹, Е.М. Приходько², А.Т. Матвеев¹, П.Б. Сорокин^{1,3}, Д.В. Штанский¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

² Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва, Россия

E-mail: dgkvasninin@phystech.edu

Поступило в Редакцию 16 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 16 декабря 2019 г.

Принято к публикации 10 января 2020 г.

Проведено экспериментально-теоретическое исследование новых гетерочастиц Al/SiC. Предсказано, что благодаря появлению прочной границы раздела Al и SiC композиционный материал на их основе должен иметь существенно большую прочность на растяжение, чем у чистого Al. Теоретические прогнозы подтверждены в эксперименте. В частности, показано, что введение nano-SiC в концентрации 10 wt.% в матрицу алюминия приводит к увеличению предела прочности композита при комнатной температуре до 317 МПа.

Ключевые слова: DFT, граница раздела, гетерочастицы, механические свойства.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.07.49219.18155

Улучшение прочностных характеристик композитных материалов (КМ) на основе легких металлов является одной из приоритетных задач современного материаловедения. Композиты на основе Al (Al-КМ) вызывают большой интерес в качестве перспективных материалов для различных структурных приложений [1,2]. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что благодаря своим механическим свойствам низкоразмерные наноструктуры, такие, например, как наноструктуры BN, могут служить превосходными упрочняющими добавками в Al-КМ [3–5]. Тип упрочняющей фазы и ее равномерное распределение по объему являются критическими параметрами с точки зрения достижения высокой прочности материала. Имеются данные о том, что помимо различных наноструктур BN, действующих как упрочняющие фазы в КМ на основе Al, дополнительный вклад в упрочнение материала вносят образующиеся промежуточные фазы, такие как AlN и AlB₂ [6–8]. Например, был достигнут высокий уровень механических свойств Al-КМ (прочность на растяжение свыше 380 МПа при комнатной температуре) за счет одновременного упрочнения фазами h-BN, AlB₂ и AlN [9]. Перспективным материалом в качестве армирующей добавки также является карбид кремния (SiC). Высокие механические характеристики SiC [10] и его химическая стабильность позволяют говорить о перспективности его применения в качестве упрочняющей добавки для создания металлокерамических композитов. Благодаря близким к алюминию параметрам ячейки SiC является превосходным материалом для создания идеальной границы раздела с Al-матрицей. Анализ проведенных

исследований показал, что размер частиц SiC, их концентрация, а также температурные режимы изготовления композитов Al/SiC определяют их механические свойства [11].

Была проведена теоретическая оценка механических свойств КМ на основе Al/SiC. Поскольку средний размер экспериментально получаемых наночастиц составляет более 50 nm, для исследования свойств гетерогенных наночастиц было выбрано приближение, в котором граница раздела наночастицы была заменена границей раздела между двумя поверхностями соответствующего состава. Данная идеализированная модель позволяет оценить механические свойства КМ и при этом существенно увеличить скорость квантово-механического расчета.

На рис. 1, а приведена атомная модель границы раздела между алюминием и карбидом кремния. Рассматриваемая система состояла из 18 атомов алюминия и 24 атомов углерода и кремния в составе SiC. В работе были рассмотрены две возможные границы раздела: между алюминием и углеродом, а также между алюминием и кремнием.

Оценка энергии связывания на границе раздела была проведена согласно следующей формуле: $E_{bind} = E_{A/B} - E_A - E_B$, где $E_{A/B}$, E_A и E_B — полные энергии границы раздела между слоями A и B, изолированного слоя A и изолированного слоя B соответственно.

Полученное значение энергии связывания составило $-236.6 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, что на порядок больше энергии связывания на границах раздела между легкими металлами и низкоразмерными материалами, такими как графен и

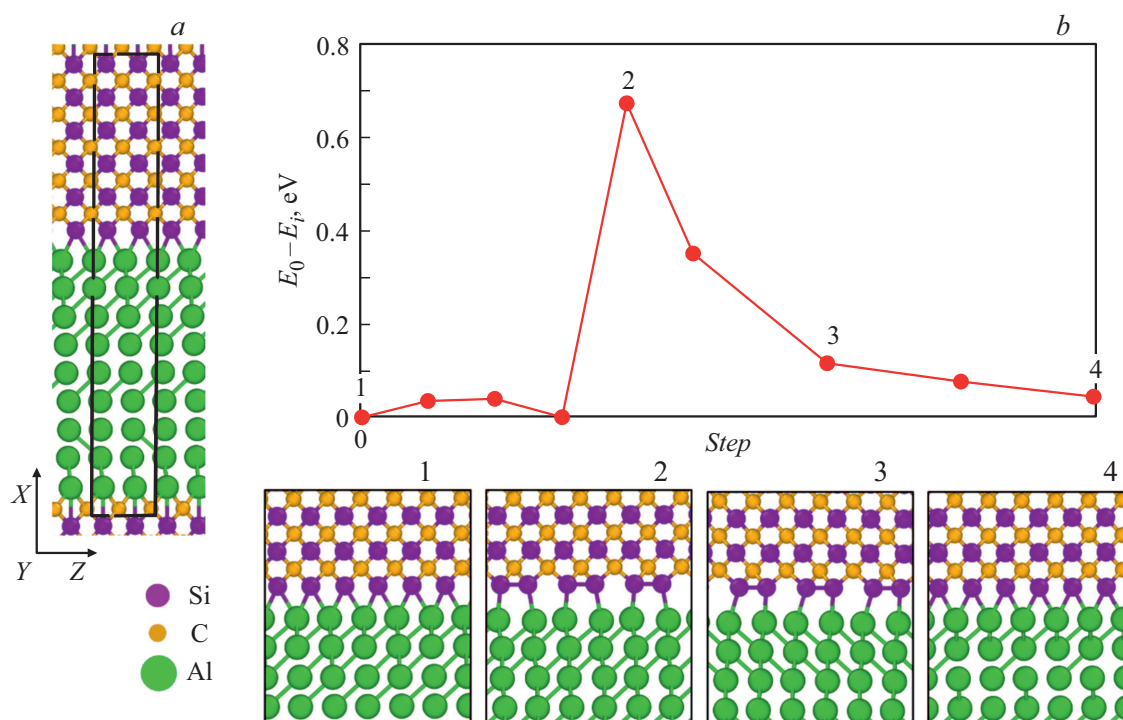


Рис. 1. *a* — атомная структура границы раздела Al/SiC (обозначение типов атомов дано на рисунке). Прямоугольником выделена рассматриваемая элементарная ячейка. *b* — зависимость относительной энергии границы раздела от величины смещения области Al относительно SiC. На вставках внизу приведены соответствующие атомные структуры.

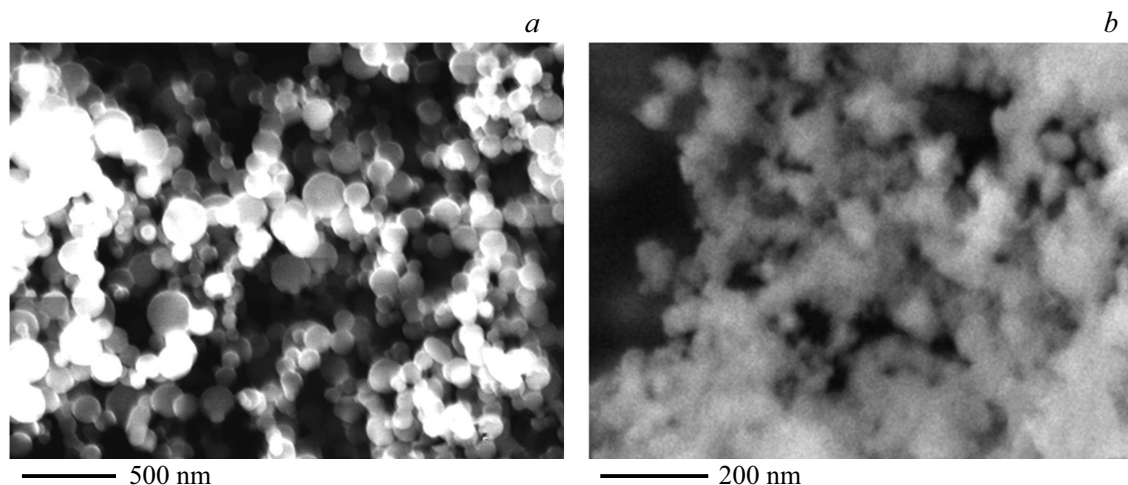


Рис. 2. СЭМ-изображения исходных порошков: nano-Al (*a*) и nano-SiC (*b*).

h-BN [3,4,12], Это свидетельствует об образовании химической связи на границе раздела и позволяет предполагать хорошую смачиваемость составляющих композита.

Для рассмотренной модели границы раздела была определена критическая величина напряжения сдвига τ_c , являющаяся одним из наиболее важных параметров в различных макроскопических моделях композитов [3,13].

На рис. 1, *b* показано изменение относительной энергии системы при сдвиге области Al относительно SiC. При сдвиге одной области относительно другой происхо-

дит резкое увеличение энергии системы, вызванное тем, что в ходе сдвига атомы кремния изменяют свое положение и становятся непосредственно над атомами алюминия (шаг 2 на рис. 1, *b*). Такая атомная конфигурация является энергетически невыгодной. В результате этого величина критического напряжения сдвига определяется высотой энергетического барьера и составляет ~ 24 ГПа. После его преодоления атомы кремния возвращаются в прежние положения в соседней элементарной ячейке алюминия (шаг 4 на рис. 1, *b*). Рассчитанное значение τ_c

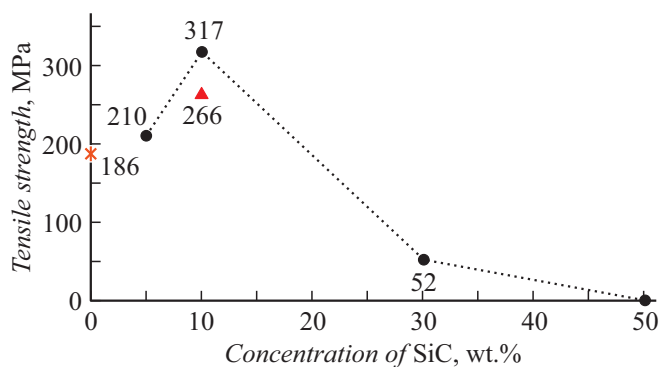


Рис. 3. Прочность на растяжение при комнатной температуре образцов из чистого nano-Al (крестик), нанокompозита Al/SiC с плазменной обработкой (кружки) и нанокompозита Al/SiC (10 wt.%) без плазменной обработки (треугольник).

превышает ранее полученные данные для КМ на основе Al/h-BN и Mg/h-BN (20–50 МПа [3,12]) и сопоставимо с данными для гипотетического КМ на основе Al и нанолент графена или нитрида бора [4].

Теоретические данные подтверждаются результатами экспериментальных исследований. Был проведен синтез гетерогенных наночастиц Al/SiC. Алюминиевый порошок, состоящий из наночастиц с гранулометрическим распределением в диапазоне 50–200 nm (RSS-NANO, Россия), и нанопорошок β -SiC со средним размером частиц 50 nm (Yuanchenke Ji, Китай) были использованы для производства композитов Al/SiC. Полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения обоих материалов представлены на рис. 2.

На рис. 3 представлены значения предельной прочности на растяжение для шести групп образцов: композита nano-Al/SiC с содержанием SiC 5, 10, 30 и 50 wt.% с плазменной обработкой и двух образцов сравнения — композита nano-Al/SiC с 10 wt.% SiC без плазменной обработки и образца nano-Al без SiC с плазменной обработкой. Прочность на растяжение композита Al/SiC с 5 wt.% наночастиц SiC составляет 210 МПа. При 10 wt.% SiC предел прочности достигает максимального значения 317 МПа. Дальнейшее увеличение содержания SiC до 30 и 50 wt.% приводит к резкому снижению прочности на растяжение.

Для выявления вклада плазменной обработки был получен образец nano-Al с концентрацией SiC 10 wt.% без плазменной обработки. Этот образец имеет предел прочности 266 МПа. Это означает, что плазменная обработка привела к повышению прочности композита на растяжение почти на 20%, что связано с увеличением смачиваемости SiC алюминием. Это вызвано тем, что в процессе плазменной обработки происходит очистка поверхности наночастиц SiC от адсорбированных газов под действием высокой температуры и ультрафиолетового излучения, генерируемого плазмой. Увеличение концентрации SiC с 10 wt.% до 30 и 50 wt.% привело к падению значения прочности на растяжение, что связано

с нарушением сплошности алюминиевой матрицы при высоких концентрациях нанопорошка SiC.

Все расчеты проводились с помощью программного пакета VASP [14,15], основанного на теории функционала электронной плотности, с использованием базиса присоединенных плоских волн [16]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 350 eV. Аналогичная методика была использована ранее в работах по исследованию границы раздела графен/металлическая подложка [17,18]. Для обеспечения достаточной точности был выбран набор k -точек $4 \times 4 \times 1$ в зоне Бриллюэна исследуемой сверхъячейки. Рассматриваемая система содержала по одной элементарной ячейке Al и SiC вдоль осей Y и Z (рис. 1, a) и по четыре и три элементарных ячейки для областей Al и SiC вдоль оси X . Разница в параметрах ячейки составила не более 5%. Для оценки критической величины напряжения сдвига после оптимизации атомной геометрии границы раздела область SiC перемещалась равномерно с шагом 0.2 Å вдоль двух периодических осей (X и Y) сверхъячейки, при этом на каждом шаге вычислялась полная энергия системы. При оптимизации геометрии некоторые атомы области SiC были зафиксированы в одном из трех возможных направлений. Затем численно оценивались максимальная сила вдоль направления сдвига и соответствующее ей механическое напряжение.

Синтез осуществлялся следующим образом. Смеси прекурсоров нанопорошков Al и SiC с содержанием SiC от 0 до 50 wt.% готовились с использованием шаровой мельницы Emax (Retsch GmbH, Германия) с размольной гарнитурой из ZrO_2 . Для предотвращения окисления алюминия размол проводился в атмосфере Ar. Однородные смеси были получены после размол в течение 20 min при постоянной частоте вращения барабана 800 rpm. Полученные смеси прекурсоров Al/SiC были обработаны в микроволновой аргоновой плазме с помощью прямоугольного волновода с использованием моды H10. Мощность магнетрона составляла 2 kW. Давление в реакторе поддерживалось на уровне 25 mbar при расходе Ar (чистота 99.999%) 700 cm³/min. Смеси прекурсоров подавались в плазму со скоростью примерно 100 mg/min. Время пребывания частиц в горячей температурной зоне в диапазоне около 1000–3000 K составляло приблизительно 30–50 ms.

Полученные после плазменной обработки гетеро-частицы Al/SiC использовались для спекания композиционных материалов с помощью установки искрового плазменного спекания Labox 650 (Sinter Land Inc., Япония). Вакуумное спекание проводилось в графитовой пресс-форме при давлении 27.5 МПа и температуре спекания 630°C с изотермической выдержкой при температуре спекания 10 min.

Измерения прочности на растяжение проводились при комнатной температуре на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X (Shimadzu Corporation, Япония) с максимальным усилием 20 kN. Все образцы

нагружались со скоростью деформации $6.6 \cdot 10^{-5}$ м/с до полного разрушения.

Таким образом, проведено теоретическое и экспериментальное исследование механических свойств новых гетерочастиц с границей раздела Al/SiC и композиционных материалов на их основе. Теоретические оценки показали, что при соединении Al и SiC происходит образование прочной границы раздела. Рассчитанная величина критического напряжения сдвига гетероструктуры Al/SiC составляет ~ 24 ГПа, что позволяет предполагать хорошие механические свойства композита. Экспериментально показано, что введение нано-SiC в концентрации 10 wt.% в матрицу алюминия увеличивает ее механические характеристики на 70%. Также показано, что плазменная обработка способствует повышению прочности композита за счет очистки поверхности наночастиц SiC.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 11.937.2017.ПЧ) в части определения механических свойств Al/SiC и Российского фонда фундаментальных исследований (договор 18-58-00019/19) в части получения гетерогенных наночастиц в водородной СВЧ-плазме. Ш. Корте благодарит Министерство образования и науки РФ (программа повышения конкурентоспособности НИТУ „МИСиС“, грант № К2А-2018-037).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Casati R., Vedani M. // *Metals*. 2014. V. 4. N 1. P. 65–83.
- [2] Prasad S.V., Asthana R.A. // *Tribol. Lett.* 2004. V. 17. N 3. P. 445–453.
- [3] Krasheninnikov A.V., Berseneva N., Kvashnin D.G., Enkovaara J., Björkman T., Sorokin P., Shtansky D., Nieminen R.M., Golberg D. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. N 46. P. 26894–26901.
- [4] Kvashnin D.G., Ghorbani-Asl M., Shtansky D.V., Golberg D., Krasheninnikov A.V., Sorokin P.B. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. N 48. P. 20080–20089.
- [5] Shtansky D.V., Firestein K.L., Golberg D.V. // *Nanoscale*. 2018. V. 10. N 37. P. 17477–17493.
- [6] Lahiri D., Hadjikhani A., Zhang C., Xing T., Li L.H., Chen Y., Agarwal A. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. V. 574. P. 149–156.
- [7] Nautiyal P., Gupta A., Seal S., Boesl B., Agarwal A. // *Acta Mater.* 2017. V. 126. P. 124–131.
- [8] Firestein K.L., Corthay S., Steinman A.E., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Golberg D., Shtansky D.V. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 681. P. 1–9.
- [9] Steinman A.E., Corthay S., Firestein K.L., Kvashnin D.G., Kovalskii A.M., Matveev A.T., Sorokin P.B., Golberg D.V., Shtansky D.V. // *Mater. Design*. 2018. V. 141. P. 88–98.
- [10] de Jong M., Chen W., Angsten T., Jain A., Notestine R., Gamst A., Sluiter M., Ande C.K., van der Zwaag S., Plata J.J., Toher C., Curtarolo S., Ceder G., Persson K.A., Asta M. // *Sci. Data*. 2015. V. 2. N 1. P. 1–13.
- [11] Das D.K., Mishra P.C., Singh S., Thakur R.K. // *Int. J. Mech. Mater. Eng.* 2014. V. 9. N 1. P. 12.
- [12] Kvashnin D.G., Krasheninnikov A.V., Shtansky D., Sorokin P.B., Golberg D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 18. N 2. P. 965–969.
- [13] Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. // *Int. Mater. Rev.* 2010. V. 55. N 1. P. 41–64.
- [14] Kresse G., Furthmüller J. // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 16. P. 11169–11186.
- [15] Kresse G., Furthmüller J. // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. N 1. P. 15–50.
- [16] Blöchl P.E. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. N 24. P. 17953–17979.
- [17] Busse C., Lazić P., Djemour R., Coraux J., Gerber T., Atodiresei N., Caciuc V., Brako R., N'Diaye A.T., Blügel S., Zegenhagen J., Michely T. // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. N 3. P. 036101.
- [18] Standop S., Lehtinen O., Herbig C., Lewes-Malandrakis G., Craes F., Kotakoski J., Michely T., Krasheninnikov A.V., Busse C. // *Nano Lett.* 2013. V. 13. N 5. P. 1948–1955.