

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ульяновский государственный университет»

Бунаков Никита Андреевич

Особенности микроструктуры и физико-механических свойств
композиционного материала на основе алюминия с углеродными
нанотрубками, полученного с использованием искро-плазменного спекания

Специальность: 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Голованов В.Н.
профессор, доктор физ.-мат. наук

Ульяновск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Композиционные материалы, упрочненные наноразмерными частицами	15
1.1. Углеродные нанотрубки как перспективный материал для создания композитов с металлической матрицей.....	16
1.1.1. Физико-механические свойства углеродных нанотрубок	16
1.1.2. Основные методы синтеза углеродных нанотрубок	19
1.1.3. Функционализация углеродных нанотрубок	20
1.2. Межфазное взаимодействие компонентов композита	23
1.3. Технология, структура и свойства композиционных материалов на основе металлической матрицы, упрочненных углеродными нанотрубками.....	30
1.3.1. Обычное спекание.....	31
1.3.2. Горячее прессование.....	33
1.3.3. Искро-плазменное спекание	37
1.4. Механизмы и модели описания механических свойств систем «металлическая матрица – многостенные углеродные нанотрубки» ...	41
1.4.1. Модели расчета прочности	43
Выводы по главе 1.....	49
Глава 2. Материалы, оборудование и методики для получения и исследования алюмоматричных композитов, упрочненных многостенными углеродными нанотрубками.....	51
2.1. Материалы для получения композиционных материалов.....	51
2.1.1. Характеристика порошка алюминия	51
2.1.2. Характеристика многостенных углеродных нанотрубок	53
2.2. Особенности технологии введения углеродных нанотрубок в алюминиевую матрицу и получение композитов для исследований	56
2.2.1. Оборудование, применяемое при смешивании компонентов.....	59

2.2.2. Оборудование и технология спекания композиционных материалов	60
2.3. Методы исследования структуры и свойств композиционных материалов	62
2.3.1. Сканирующая электронная микроскопия	62
2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия	63
2.3.3. Рентгеноструктурный анализ	64
2.3.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света	64
2.3.5. Химический анализ	65
2.3.6. Измерение плотности	65
2.4. Методы оценки механических свойств композиционных материалов .	65
2.4.1. Измерение микротвердости по Виккерсу	65
2.4.2. Прочностные испытания на статическое растяжение	66
Выводы по главе 2	67
Глава 3. Исследование структурно-фазового состава применяемых многостенных углеродных нанотрубок	68
3.1. Исследование строения углеродных нанотрубок методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа	68
3.2. Исследование многостенных углеродных нанотрубок методами колебательной спектроскопии	72
Выводы по главе 3	73
Глава 4. Исследование влияния многостенных углеродных нанотрубок и технологических параметров на микроструктуру и свойства композиционных материалов на основе алюминия	75
4.1. Особенности распределения многостенных углеродных нанотрубок в порошке алюминия после совместного перемешивания	75
4.2. Исследование влияния искро-плазменного спекания на структурно-фазовый состав алюмоматричных композитов с многостенными углеродными нанотрубками	78
4.2.1. Микроструктура композитов после искро-плазменного спекания .	78

4.2.2. Влияние выдержки при спекании на микроструктуру композитов	97
Выводы по главе 4.....	103
Глава 5. Моделирование процесса искро-плазменного спекания	105
5.1. Макромасштабное моделирование процесса искро-плазменного спекания (моделирование установки спекания)	106
5.2. Микромасштабное моделирование	116
Выводы по главе 5.....	122
Глава 6. Исследование механических свойств композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных многостенными углеродными нанотрубками	124
6.1. Определение микротвердости композитов методом Виккерса	124
6.2. Определение прочностных характеристик композитов	125
6.3. Фрактографические исследования композитов	127
6.4. Описание механизма изменения прочностных свойств при введении многостенных углеродных нанотрубок в матрицу алюминия.....	130
Выводы по главе 6.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
Список сокращений и условных обозначений.....	140
Список использованных источников	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

По итогам заседания президиума Совета при Президенте Российской Федерации по стратегическому развитию и национальным проектам 24 декабря 2018 года утвержден паспорт национального проекта «Наука», одной из целей которого является обеспечение присутствия Российской Федерации в числе пяти ведущих стран мира, осуществляющих научные исследования и разработки в областях, определяемых приоритетами научно-технологического развития. Одним из направлений соответствующего развития РФ является переход к новым конструкционным материалам.

Наиболее экономически оправданный подход в разработке новых материалов заключается в поиске способов значительного улучшения потребительских характеристик уже хорошо освоенных в промышленности базовых материалов. Одним из эффективных способов является создание композиционных материалов (композитов) путем введения в матрицу упрочняющих дисперсных частиц или волокон. Для практического применения подобных материалов необходимы глубокие исследования их свойств и структурных изменений при введении различного рода добавок.

Сплавы на основе алюминия, обладая малой плотностью и высокой удельной прочностью, являются одними из наиболее используемых конструкционных материалов и находят свое применение во многих отраслях промышленности, таких как: авиационная, автомобильная, электротехническая, атомная и так далее [1-3].

Известны работы, в которых описаны значительные успехи в достижении заметного упрочнения алюминиевой матрицы дисперсными частицами и волокнами [2-4].

Наибольшее распространение получили алюмоматричные композиты, где в качестве упрочняющей фазы используются микро- и наноразмерные

частицы оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2), карбидов (SiC , B_4C , TiC), углеродные, борные волокна и так далее [5]

Среди наноразмерных упрочнителей особое место занимают многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Их уникальные свойства [6, 7] могут служить основой для появления материалов с высокой удельной прочностью, анизотропной тепло- и электропроводностью, и другими сочетаниями физико-механических свойств.

На сегодняшний день для создания композиционных материалов преимущественно используют методы порошковой металлургии ввиду возможности тонкого регулирования свойств, структуры, состава материалов за счет изменения типа и содержания упрочняющей фазы, а также широкого выбора и гибкой настройки технологических параметров. Особое место в подготовке композитов подобными методами (порошковой металлургии) занимает процесс спекания. В последнее десятилетие активно развивается метод искро-плазменного спекания (ИПС) порошковых материалов с высокой кинетикой процесса консолидации.

Поскольку МУНТ обладают высокой поверхностной энергией, возникают сложности их равномерного распределения в матрице. Основной задачей при совместной консолидации компонентов композита является получение объемных образцов с заданной структурой, фазовым составом, обладающих низкой пористостью и необходимыми свойствами. При этом необходимо исключить деструкцию МУНТ и образование карбидов, так как в зависимости от характера процесса получения композита МУНТ могут быть подвергнуты длительным выдержкам при высоких температурах, давлениях в контакте с расплавленным металлом, что может отрицательно повлиять на конечные свойства композиционного материала [8].

Использование методов порошковой металлургии позволит понять и освоить механизм введения заданного количества МУНТ в металлическую матрицу и исследовать распределение нанотрубок в структуре матрицы. Как ожидается, использование ИПС на стадии консолидации металлических

порошков с МУНТ позволит повысить интенсивность и уменьшить время спекания и таким образом уменьшить степень деструкции углеродных наноструктур (УНС). Однако могут проявиться эффекты локального повышения тепло- и электропроводности, приводящие к сильным локальным неоднородностям температур в процессе спекания и неоднородностям структуры готового материала.

Исследования композитов с углеродными наноструктурами, позволяющие выделить особенности формирования микроструктуры и свойств таких материалов для практического применения в авиационной, атомной промышленности, микроэлектронике и других наиболее важных отраслях науки и техники, представлены в ограниченном объеме.

Исходя из вышесказанного, актуальность настоящей диссертационной работы обусловлена необходимостью разработки и расширения фундаментальных основ технологии получения алюмоматричных композитов с МУНТ, что позволит создать подходы в разработке новых материалов, обладающих одновременно малой плотностью и высокой удельной прочностью, для многих отраслей промышленности.

Цели и задачи исследования

Цель диссертационной работы:

Установить особенности формирования микроструктуры и физико-механических свойств композиционных материалов на основе алюминия при введении в состав многостенных углеродных нанотрубок с последующим искро-плазменным спеканием для обоснования возможности создания новых промышленных материалов.

Для достижения поставленной цели решался ряд **задач**:

1. Разработать технологические подходы формирования композиционных материалов на основе алюминия с высокой плотностью и равномерным распределением многостенных углеродных нанотрубок методами порошковой металлургии.

2. Установить особенности искро-плазменного спекания алюминиевой матрицы в зависимости от технологических параметров и концентрации многостенных углеродных нанотрубок.

3. Исследовать межфазный контакт многостенных углеродных нанотрубок с алюминиевой матрицей и определить влияние технологических параметров на структурную сохранность нанотрубок.

4. Разработать физическую модель процесса искро-плазменного спекания, учитывая параметры установки искро-плазменного спекания и физические свойства компонентов композита.

5. Определить механические характеристики композиционных материалов в зависимости от типа и концентрации многостенных углеродных нанотрубок.

6. Установить взаимосвязь механических свойств с микроструктурными данными полученных алюмоматричных композиционных материалов.

Научная новизна

1. Обеспечено достижение высокой плотности алюмоматричного композита и равномерного распределения МУНТ путем использования обработки нанотрубок неорганическими кислотами и ИПС.

2. Установлено, что степень разрушения оксидной пленки на границах зерен алюминиевой матрицы и контактное взаимодействие алюминия с нанотрубками зависят от концентрации нанотрубок и от времени спекания.

3. Установлено, что функционализированные МУНТ (ФМУНТ), испытавшие взаимодействие с алюминиевой матрицей в жидкой фазе в процессе спекания, сохраняют свою структуру и имеют плотный межфазный контакт с матрицей.

4. Предложена физическая модель процесса ИПС, включающая свойства основных компонентов композита и использующая известные

уравнения тепло- и электропроводности. Модель позволяет оценить параметры процесса ИПС на макро- и микроскопических уровнях.

5. Показано, что при введении в алюминиевую матрицу ФМУНТ в интервале концентраций от 0 до 1 масс.% наибольшее упрочнение композита достигается при содержании 0,1 масс.%.

6. Установлено, что на прочностные свойства композитов при введении МУНТ преимущественно влияют степень агломерирования МУНТ и средний размер фрагментов оксида алюминия на границах зерен.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Экспериментально отработаны основные элементы технологии получения алюмоматричного композиционного материала с МУНТ, в ходе которой установлены условия равномерного введения в матрицу упрочнителя с сохранением его структуры, и определены оптимальные режимы спекания. Полученные результаты могут служить основой для дальнейших работ, нацеленных на создание технологического процесса получения промышленных изделий из композиционных материалов с углеродными наноразмерными упрочнителями.

2. Экспериментально обосновано, что для улучшения механических характеристик алюмоматричных композитов с МУНТ, получаемых методом ИПС, не требуется введение значительных количеств нанотрубок (оптимальная концентрация составляет порядка 0,1 масс. %).

3. Разработанная физическая модель процесса спекания может применяться для выбора технологических режимов и оценки результатов спекания методом ИПС. К тому же ввиду трудоемкости и дороговизны процесса ИПС модель позволит сократить количество экспериментов.

4. Результаты диссертационной работы используются ООО «ХитЛаб» при разработке металломатричных композиционных материалов и АНО «Центр развития ядерного инновационного кластера города Димитровграда Ульяновской области» в области ИПС материалов на

основе металлов в виде физической модели установки ИПС, что подтверждается справками о внедрении.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Функционализация нанотрубок (обработка кислотами), заключающаяся в присоединении к их поверхности полярных групп, позволяет достичь наилучшего распределения нанотрубок в алюминиевой матрице и последующее ИПС обеспечивает достижение относительной плотности композита (98,6 %).

2. С ростом концентрации МУНТ от 0 до 1 масс.% спекания наблюдается увеличение среднего размера фрагментов оксидного слоя (при постоянных температуре и времени) на границах зерен алюминиевой матрицы. С увеличением времени спекания при постоянной температуре наблюдается выраженное разрушение оксидной пленки и перемещение ее фрагментов в тело зерна.

3. МУНТ преимущественно располагаются по границам зерен алюминиевой матрицы с образованием межфазных локальных пор и пустот, средний размер которых уменьшается по мере уменьшения концентрации МУНТ. При ИПС ФМУНТ, испытавшие взаимодействие с Al в жидкой фазе, сохраняют свою структуру и имеют плотный межфазный контакт с матрицей. При таких же условиях большая часть исходных МУНТ претерпевает деструкцию с образованием карбида алюминия Al_4C_3 .

4. Физическая модель процесса ИПС, учитывающая свойства компонентов композита и основные уравнения тепло- и электропроводности, позволяет рассчитать значения основных технологических параметров ИПС и установить особенности протекания процессов спекания в локальных микрообъемах, содержащих частицы алюминия, фрагменты оксидного слоя и МУНТ.

5. При введении в алюминиевую матрицу ФМУНТ в количестве 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1 масс.% наибольшее упрочнение композита достигается при содержании 0,1 масс.%.

6. На прочностные свойства композитов при введении МУНТ влияют два основных фактора: 1) степень агломерирования МУНТ, 2) средний размер фрагментов оксида алюминия на границах зерен. Полученные результаты хорошо описываются существующими моделями Холла-Петча и Халпин-Цая.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных данных определяется использованием комплекса современных методов исследований, применением сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений и согласованностью с результатами исследований других авторов в области металломатричных композитов с УНС.

Основные результаты диссертации докладывались на различных международных и всероссийских конференциях:

1. XIII Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 2014.

2. XIV Всероссийская научно-техническая конференция «Приоритетные направления развития науки и технологий», Тула, 2014.

3. XVIII Всероссийская молодежная научная школа-семинар «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники», Ульяновск, 2015.

4. XIX Всероссийская молодежная научная школа-семинар «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники», Ульяновск, 2016.

5. Межотраслевая научно-техническая конференция «Реакторные материалы атомной энергетики», Екатеринбург, 2018.

Работы, опубликованные автором

По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, из них: 2 в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 1 статья, входящая в международную базу Scopus, 6 работ в прочих изданиях и 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Получены две справки о внедрении результатов диссертационного исследования. Личный вклад автора в публикациях – более 70 %.

Список научных трудов в журналах из перечней ВАК и Scopus/Web of Science, отражающих результаты диссертационного исследования:

1. Bunakov N.A., Kozlov D.V., Golovanov V.N., Klimov E.S., Grebchuk E.E., Efimov M.S., Kostishko B.B. Fabrication of multi-walled carbon nanotubes–aluminum matrix composite by powder metallurgy technique // Results in Physics. – 2016. – Vol. 6. – P. 231–232.

2. Бунаков Н.А., Козлов Д.В., Голованов В.Н. Исследование микроструктуры композиционного материала на основе алюминия с добавлением углеродных нанотрубок после искро-плазменного спекания // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – № 12.

3. Бунаков Н.А., Голованов В.Н., Козлов Д.В., Ефимов М.С., Белобров И.С., Адамович А.А. Исследование взаимосвязи микроструктуры и механических свойств композиционного материала “Алюминий-Многостенные углеродные нанотрубки”, полученного искро-плазменным спеканием // Инженерная физика. – 2020. – № 4. – С. 26–38.

4. Бунаков Н.А., Козлов Д.В., Голованов В.Н., Климов Е.С., Ефимов М.С. Композиционный материал на основе алюминия с добавлением многостенных углеродных нанотрубок: получение, структура, свойства // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2016. – № 2 (38). – С. 134–146.

5. Климов Е.С., М.В. Бузаева М.В., Давыдова О.А., Ваганова Е.С., Макарова И.А., Бунаков Н.А., Козлов Д.В. Разработка методик введения дисперсий многостенных углеродных нанотрубок в полимерную и

металлическую матрицы // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2018. – Т. 20. – № 4 (3).

6. Бунаков Н. А., Козлов Д. В., Голованов В. Н., Ефимов М. С., Белобров И. С., Адамович А. А., Сугак Д. Е. Микроструктурные особенности композиционного материала «Алюминий-Многостенные углеродные нанотрубки» после искро-плазменного спекания // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2019. – № 3 (51). – С. 120–131.

7. Климов Е.С., Бузаева М.В., Давыдова О.А., Макарова И.А., Светухин В.В., Козлов Д.В., Пчелинцева Е.С., Бунаков Н.А. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 8. – С. 1128–1132.

8. Климов Е.С., Давыдова О.А., Бузаева М.В., Макарова И.А., Козлов Д.В., Бунаков Н.А., Нищев К.Н., Панов А.А., Пыненков А.А. Изменение поверхности и некоторых технологических свойств углеродных нанотрубок при их модифицировании // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 3. – С. 109–113.

9. Климов Е.С., Макарова И.А., Бузаева М.В., Давыдова О.А., Ваганова Е.С., Исаев А.В., Козлов Д.В., Бунаков Н.А. Дисперсные системы с многостенными углеродными нанотрубками // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10. - № 2. – С. 5–14.

Личный вклад

Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии. Формулирование задач диссертации, разработка лабораторной технологии получения материалов, проведение экспериментальных исследований структуры и свойств,

моделирование, анализ результатов с формулировкой выводов сделаны автором самостоятельно.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы из 183 источников. Основной текст работы изложен на 159 страницах, включает 88 рисунков и 12 таблиц.

Глава 1. Композиционные материалы, упрочненные наноразмерными частицами

В современном мире широко и успешно используют металломатричные композиционные материалы, применяя их в различных областях науки и техники. При создании композитов используют металлические матрицы из сплавов алюминия, меди, железа, кобальта, титана, никеля и бериллия [9-15].

В качестве упрочняющей фазы металлических матриц в композиционных материалах применяют микрочастицы SiC , Al_2O_3 , TiB_2 , B_4C , TiC , Si_3N_4 и так далее. Когда упрочняющие частицы равномерно распределены, в композитном материале по сравнению с матрицей повышается ряд физических свойств: упругость, твердость, износостойкость и прочность при комнатной и повышенных температурах. Введение армирующих компонентов проводят твердофазными методами порошковой металлургии или с участием жидкой фазы, где упрочняющие частицы вводятся непосредственно (*ex-situ*) в твердую или жидкую матрицу соответственно. Кроме вышеназванных, есть группа композитных материалов, в которых металлические матрицы армируются упрочняющими частицами в результате химических реакций на месте (*in-situ*) [16]. Для таких композитных материалов характерны сильные внутренние связи и высокая термостойкость, что в результате обеспечивает их высокую прочность и значительное повышение других механических и специальных свойств.

На сегодняшний день отечественными и зарубежными учеными ведется значительное количество работ по созданию и исследованию наноструктурных композиционных материалов (нанокомпозитов), где в качестве наполнителей применяют наноразмерные дисперсные частицы (оксиды, карбиды, нитриды, наноалмазы и так далее) или волокна.

В нанокомпозитах, по сравнению с обычными, площадь поверхности частиц упрочнителя больше на порядок, соответственно, отношение

поверхности к объему для армирующей фазы также высоко. В связи с этим, свойства нанокompозитных материалов в значительной степени зависят от морфологии частиц упрочнителя и межкомпонентного взаимодействия на границе раздела фаз. Данные утверждения верны в случае, если геометрический размер частицы упрочняющей фазы менее 100 нм хотя бы в одном измерении.

Наибольший интерес для исследований представляют нанокompозиты с добавлением МУНТ в качестве упрочняющей фазы.

1.1. Углеродные нанотрубки как перспективный материал для создания композитов с металлической матрицей

1.1.1. Физико-механические свойства углеродных нанотрубок

Перспективным подходом создания композиционных материалов с низкой плотностью и высокой удельной прочностью является применение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве упрочняющей добавки (рисунок 1), что обусловлено их структурными особенностями и высокими физико-механическими характеристиками [18-21].

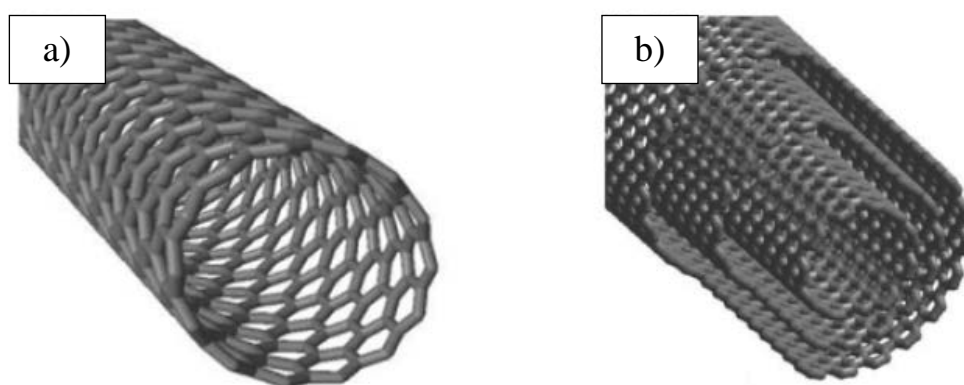


Рисунок 1 – Схематическое изображение одностенной (a) и многостенной (b) углеродных нанотрубок [17]

Теоретические и экспериментальные исследования механических свойств одностенных УНТ (ОУНТ) описывается в ряде работ [22-32].

Величина модуля упругости ОУНТ имеет широкий разброс – от 0,4 до 4,15 ТПа [26]. Эти результаты показали, что ОУНТ обладают хорошими упругими свойствами, подтвержденными позднее в работе [27]. В дальнейшем механические свойства УНТ подтверждались неоднократно [27-32].

Эксперименты по разрушению были проведены на пучках ОУНТ [33]. Среднее значение прочности на разрыв составило 30 ГПа с разбросом величины от 13 до 50 ГПа. Было установлено, что нагрузка приводила к расслоению пучка, при этом внутренние трубки пучка не разрушались, а скользили относительно внешних, которые подвергались разрушению.

В случае с МУНТ было установлено, что величина модуля упругости варьировалась от 620 до 1200 ГПа. Прочностные параметры изменялись в пределах от 10 до 66 ГПа [34, 35]. Во всех экспериментах наблюдалось движение внутренних трубок (слоев) относительно внешних (рисунок 2). Предполагалось, что разброс данных связан с различным содержанием в трубках структурных дефектов.

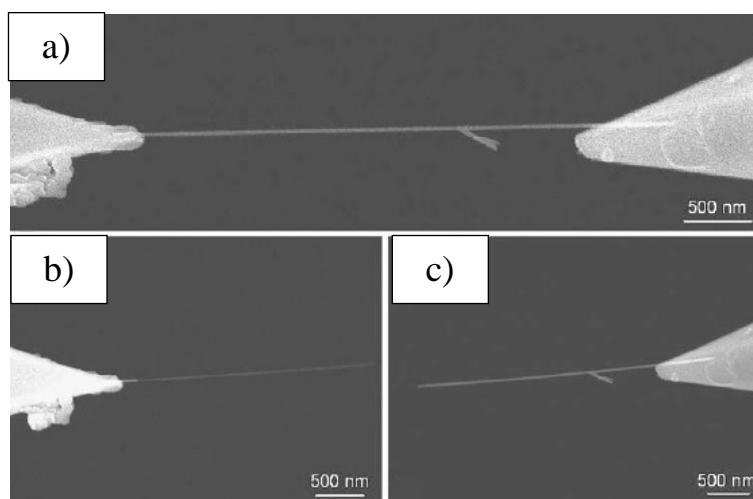


Рисунок 2 – Изображения испытаний МУНТ на растяжение: а) – МУНТ закреплены между двумя захватами; б) – фрагменты внутреннего; в) – внешнего слоя МУНТ после растяжения [34]

С точки зрения практического использования крайне важны низкие значения плотности: $\sim 1,4 \text{ г/см}^3$ для ОУНТ, $\sim 1,8 \text{ г/см}^3$ для МУНТ. Значение удельной прочности УНТ намного выше, чем у всех известных материалов [7].

Вследствие этого теплопроводность некоторых ОУНТ очень высока [36]. Коэффициент теплопроводности, полученный расчетным путем, при 100 К равен $37 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$. Данное значение приближается к коэффициенту теплопроводности алмаза ($41 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$ при 104 К). При нормальной температуре окружающей среды теплопроводность нанотрубок ниже этих значений, но тем не менее больше коэффициента теплопроводности алмаза и равна $6,6 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$. Измеренная при комнатной температуре теплопроводность МУНТ превысила $3 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$, то есть имеет порядок, близкий к характеристикам алмаза, но только в направлении, соответствующем оси трубки [7].

Экспериментально полученные значения теплопроводности УНТ заметно ниже расчетных: при нормальной температуре окружающей среды вдоль оси параллельно расположенных ОУНТ превышают $200 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, что примерно равно коэффициенту теплопроводности металлов. У материалов с беспорядочно расположенными УНТ данный коэффициент на порядок ниже [7].

Графен представляет собой полупроводник с нулевой шириной запрещенной зоны. При нормальной температуре окружающей среды графены имеют свойства металлов, так как электроны могут легко переходить из валентной зоны в зону проводимости. Однако они ведут себя как полупроводники из-за низкой плотности электронов на уровне Ферми (на три порядка меньше, чем у металлов). При складывании графеновых пластинок в трубки возникают граничные условия, обеспечивающие прохождение ограниченного количества волновых векторов в направлении, перпендикулярном оси УНТ. При пересечении этими векторами границы

зоны Бриллюэна и, следовательно, поверхности Ферми, УНТ становятся «металлами» [7].

Плотность тока у ОУНТ теоретически может достигать 10^9 (по некоторым данным – даже 10^{13}) А/см², что на порядки больше, чем у известных проводников и сверхпроводников. А экспериментально полученные значения плотности тока МУНТ без дефектов – 10^7 А/см², при использовании контактов из Au и Ga – $2 \cdot 10^8$ А/см². Электропроводность МУНТ зависит в основном от свойств их внешнего слоя [7].

1.1.2. Основные методы синтеза углеродных нанотрубок

Основные методы синтеза УНТ в современном мире – разрядно-дуговой метод и методы осаждения из жидких или газовых сред с использованием металлоорганических катализаторов [37, 38].

При разрядно-дуговом методе в токе инертного газа в плазме дугового разряда частицы углерода удаляются с графитового электрода и осаждаются в виде сотовых структур на поверхности катода. При этом получают в основном МУНТ.

Метод осаждения УНТ из жидких сред (например, ацетона, спирта) представляет собой разложение смеси углеродсодержащего соединения и катализатора (ацетаты железа, кобальта) в токе аргона при температурах 600 – 800 °С. В полученной саже с небольшим выходом возможно получение ОУНТ.

При получении нанотрубок из паровой фазы, иначе его называют метод CVD, углеводород (метан, этилен, ацетилен) пропускают над металлсодержащим катализатором при температурах 500 – 800 °С. Метод широко используется, но имеет несколько недостатков, в том числе необходимость поддержания высоких температур, а также низкий выход нанотрубок.

Одним из наиболее перспективных методов формирования структур с развитой поверхностной морфологией является метод химического осаждения УНТ из паровой фазы (метод МOCVD) с использованием смесей летучих металлоорганических соединений (металлоценов) и углеводородных прекурсоров (бензол, толуол, ксилол) в токе инертного газа при 650 – 900 °С, предложенный Рао и сотр. [39]. Применение этого метода позволяет избежать пассивации катализатора и приближает процесс пиролиза к непрерывному. Прочими преимуществами метода МOCVD являются отсутствие необходимости в высоком вакууме, широкий выбор металлоорганических соединений-прекурсоров и возможность контроля параметров синтеза наноструктур. В мире среди многообразия методов синтеза УНТ технология МOCVD наиболее распространена, но в России работ сравнительно мало (Г.А. Домрачев и сотр., ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН) [40, 41].

1.1.3. Функционализация углеродных нанотрубок

В композитах и других системах существенную роль играет равномерное распределение нанотрубок по объему матрицы. Высокая склонность нанотрубок к образованию скоплений, так называемых агломераций, содержащих до нескольких сотен УНТ, создает существенные трудности при их диспергировании в матрицу материала. Агломерации УНТ могут иметь форму жгута, связки, свернутого клубка и так далее [42]. Изображение со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) агломерации МУНТ представлено на рисунке 3.

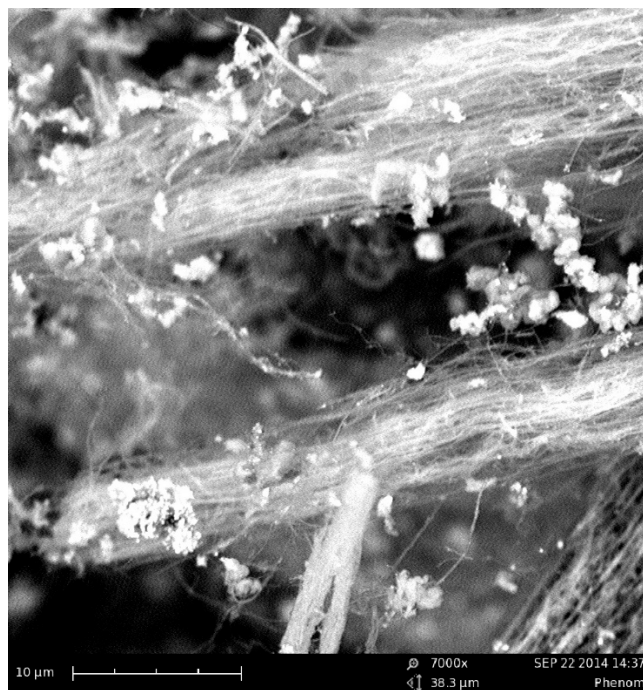


Рисунок 3 – Характерное СЭМ изображение агломераций МУНТ в виде жгутов [42]

Поскольку УНТ может быть представлена как свернутый в цилиндр графитовый лист, очевидно, что типы связей этих структур подобны. Соответственно, агломерация УНТ и графитовых плоскостей имеет схожий характер. Конфигурация электронных оболочек атома углерода имеет вид $1s^2 2s^2 2p^2$. В графите происходит sp^2 -гибридизация электронных оболочек, то есть объединение одной s -орбитали и двух p -орбиталей, дающее в результате три sp^2 -гибридизованные орбитали, повернутые в плоскости относительно друг друга на 120° . Лежащие в плоскости σ -связи отвечают за сильное ковалентное связывание между атомами, в то время как π -связи – за слабое взаимодействие между слоями графита [43]. Отдельные нанотрубки в сростках удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами, основанными на механизме π - π -взаимодействия [7].

Большинство работ по получению композиционных материалов с полимерными [44-46], металлическими [47-49] и керамическими [50, 51] матрицами содержат результаты, подтверждающие целесообразность решения применять дополнительную обработку (функционализацию) УНТ с

целью химической прививки к поверхности полярных групп. Данная обработка позволяет получить более устойчивую дисперсную среду в полярных растворителях, увеличить химическую активность поверхности и повысить связь с матрицей [7, 52].

Наиболее распространенными являются окислительные методы функционализации с образованием кислородсодержащих групп, ковалентно связанных с поверхностью УНТ – карбоксильных, гидроксильных, альдегидных, эфирных, кетонных, ангидридных, лактонных (-ОН, -С=О, -СООН). В качестве окисляющих реагентов чаще всего используют кислородсодержащие кислоты и их смеси: HNO_3 [53-60], $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [56-61], HClO_4 [62], H_2SO_4 [63], $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [64], $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ [65], $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ [58, 59]. При этом функционализация окислением зачастую приводит к уменьшению части трубок: уменьшению их диаметра и длины, открытию концов [60], а также к появлению карбоксилированных фрагментов на боковых поверхностях [45, 55, 67].

В работе [68] сравнение рамановских спектров исходного материала нанотрубок и химически функционализированных нанотрубок показывает увеличение доли аморфной составляющей в структуре последних. Первый пик в спектре показывает, что в образце содержатся однослойные нанотрубки в не очень большом количестве. А вторая и третья линии пиков говорят о пропорции аморфных и упорядоченных кристаллических структур в нем (рисунок 4).

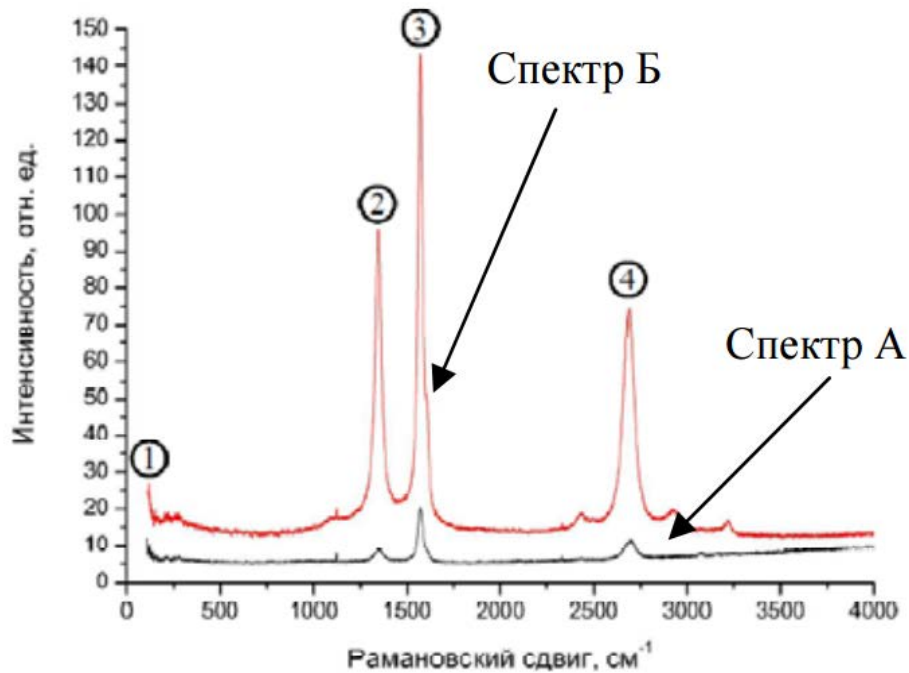


Рисунок 4 – Рамановские спектры, полученные при исследовании МУНТ в исходном состоянии (спектр А) и ФМУНТ (спектр Б) [68]

Таким образом, высокие физико-механические характеристики, малая плотность и наноразмеры частиц делают УНТ перспективным армирующим компонентом.

1.2. Межфазное взаимодействие компонентов композита

Вид взаимодействий материалов на границах фаз определяет связь между компонентами композита и тем самым задает его физико-механические свойства: прочность, твердость, вязкость разрушения, термостойкость и другие. При управлении процессом межфазного взаимодействия для композитов следует учитывать условия совместимости компонентов и стабильности поверхности раздела фаз [4, 5, 69, 70].

При получении композитов, где в качестве упрочнителя используются волокна, межфазное взаимодействие необходимо ограничивать, поскольку интенсивное взаимодействие приводит к ухудшению конечных физико-

механических свойств. При высоких температурах на поверхности раздела фаз композита могут происходить химические реакции. При условии протекания химической реакции на поверхности связь армирующего компонента с матрицей становится сильнее. Но если слой будет толще, продукты реакции могут, напротив, ослабить связь, вплоть до деструкции волокна. Химическое взаимодействие может происходить как при получении композитов, так и при их высокотемпературной эксплуатации [4, 5].

С точки зрения приграничных процессов выделяют три класса волоконистых композиционных материалов [4, 5], когда матрица и волокно:

- не являются взаимно реакционноспособными и растворимыми, то есть не образуют между собой твердых растворов и химических соединений;
- не являются взаимно реакционноспособными, но растворимы, тогда они образуют твердые растворы, но не образуют химических соединений;
- реагируют с образованием химического соединения на границе раздела фаз.

На границе раздела фаз происходят изменения химического состава. Основная задача границы раздела – обеспечение связи матрицы и упрочнителя. С учетом этого механические свойства граничной области весьма важны, в частности, устойчивость при различных способах нагружения. В данной области выделяют следующие типы связи [4, 5, 69, 70]:

1. Механическая связь, возникающая за счет сил трения. Такие материалы имеют низкую прочность при поперечном растяжении и продольном сжатии (композиты первого класса).

2. Связь за счет сил поверхностного натяжения. Характерна для материалов, образующихся при смачивании и растворении без химической реакции. При смачивании происходит незначительное растворение компонентов, когда волокна пропитываются расплавленной матрицей (композиционные материалы первого и второго классов композитов).

3. Реакционная связь при химической реакции на границе раздела фаз, в результате которой образуются другие химические соединения (композиционные материалы третьего класса).

4. Обменно-реакционная связь – подвид реакционной связи, при котором химическая реакция происходит не единомоментно, а в несколько стадий.

5. Оксидная связь – подвид реакционной связи, характерный для композитов, упрочненных волокнами или частицами оксидов. В композитных материалах с металлическими матрицами связь достигается за счет образования шпинелей на межфазных границах или за счет оксидной пленки, через которую осуществляется связь.

Иногда встречается смешанный тип связи, который возможен в композитах псевдопервого класса после того, как оксидные пленки разрушены и началось химическое или диффузионное взаимодействие. Данный тип связи возникает, например, при частичном переходе систем псевдопервого класса в системы второго и третьего классов.

Исходя из вышеизложенного, взаимодействие между металлом и ОУНТ с открытыми концами может происходить двумя способами, как показано на рисунке 5 [71]. Взаимодействие с МУНТ происходит подобным образом. Контактное взаимодействие на открытых концах УНТ происходит за счет образования прочных σ -связей, что может привести к реакционной связи с образованием карбида металла. Слабое взаимодействие происходит с боковой бездефектной поверхностью через слабые π -связи (механическая связь) [71].

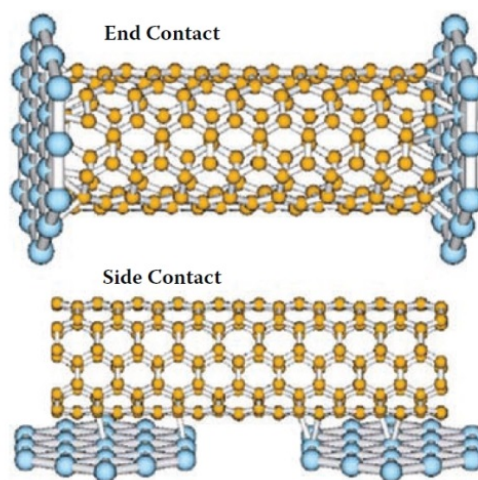


Рисунок 5 – Схема взаимодействия между ОУНТ и металлом, контакт на конце и на боковой поверхности трубки [71]

Квантово-химические расчеты взаимодействия УНС с алюминиевой матрицей были проведены в работе [72].

Также возможность химического взаимодействия УНС с металлическими поверхностями была экспериментально показана в работах [73, 74].

Расчеты продемонстрировали, что энергия связи атома алюминия с идеальной поверхностью немодифицированной ОУНТ не превышала 0,4 кДж/моль или $4 \cdot 10^{-3}$ эВ, что обусловлено слабыми π -связями.

Наличие кислородосодержащих функциональных групп на поверхности УНТ оказывает значительное влияние на взаимодействие с атомами некоторых металлов [75-77]. Во-первых, металлы создают ковалентную связь с кислородом, и, во-вторых, группы, содержащие кислород, создают условия для сближения энергий валентных орбиталей атомов металла и УНТ, способствуя их большему перекрытию.

Взаимодействие атома алюминия с ОУНТ обусловлено результатом образования ковалентной связи с карбоксильной функциональной группой и непосредственно с поверхностью ОУНТ. Модельная структура данного комплекса представлена на рисунке ба.

Энергия связи алюминия с функционализированной ОУНТ составляет ~ 182 кДж/моль, что на 2 порядка больше, чем энергия связи с нефункционализированной ОУНТ. После взаимодействия с атомом кислорода карбоксильной группы алюминий ионизируется и отдает кислороду электрон с 3p-орбитали. При этом 3s-орбиталь Al смещается в область больших энергий и перекрывается с 2p-орбиталями углерода и кислорода. Кислород и углерод карбоксильной группы образуют общее электронное облако с алюминием (рисунок 6b) [72, 78].

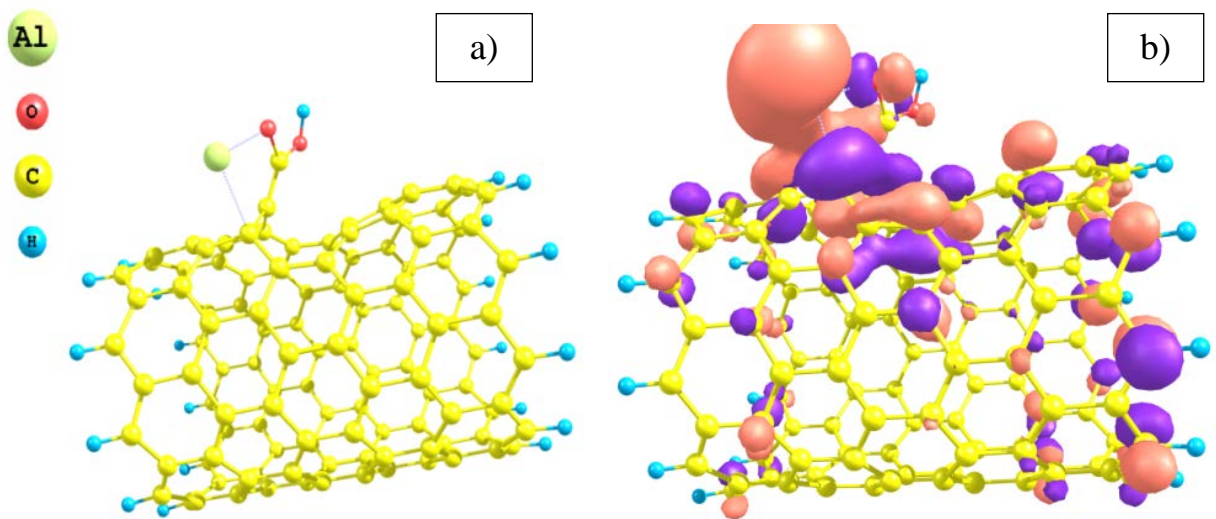


Рисунок 6 – Взаимодействие алюминия с поверхностью ОУНТ в присутствии карбоксильной функциональной группы: а) – модельная структура металлоуглеродного комплекса; б) – распределение электронной плотности [72]

На практике поверхность нанотрубок не является идеальной, поэтому в зависимости от степени чистоты УНТ, количества дефектов и привитых функциональных групп на их поверхности, также возможно образование карбида металла, которое происходит за счет замещения атомов углерода.

На рисунке 7 показана зависимость свободной энергии Гиббса формирования карбида на моль углерода (графита) для различных карбидов металлов [8].

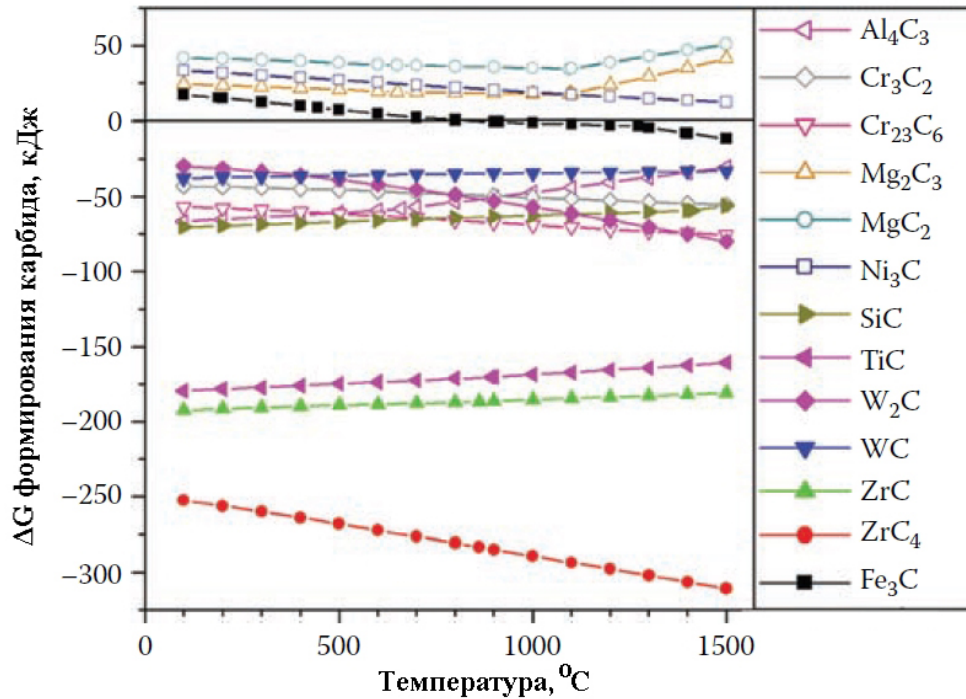


Рисунок 7 – Изменение свободной энергии Гиббса образования различных карбидов (на моль графита) в зависимости от температуры [8]

По данным экспериментов [79, 80] алюминий практически не растворим в углероде, а растворимость углерода в алюминии не превышает 0,02 – 0,04 масс. %. Главной реакцией, определяющей взаимодействие углеродных структур с алюминием, является реакция образования карбида Al_4C_3 :



Изученные в работе [80-87] взаимодействия углеродных материалов аморфного (стеклоуглерод), квазикристаллического (углеродные волокна) и кристаллического (графиты, нанотрубки) строения с алюминием показали, что карбид алюминия образуется в интервале температур 970 – 1370 К при времени изотермического контакта углеродных материалов с жидким алюминием в течение трех и более минут. Результат образования Al_4C_3 , полученный методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), приведен на рисунке 8.

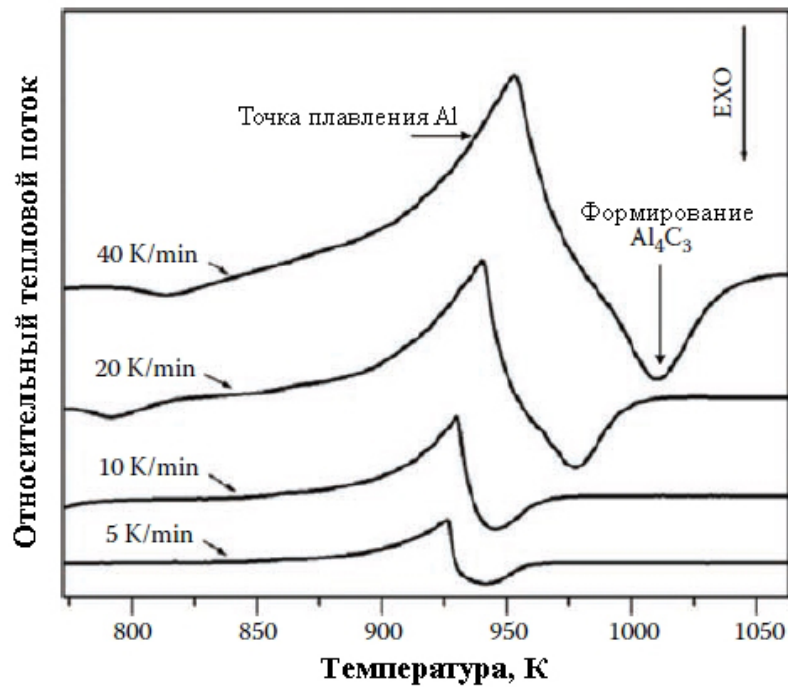


Рисунок 8 – Кривые ДСК для Al-5 масс. % МУНТ, показывающие формирование Al_4C_3 после плавления алюминия [82]

Следует отметить, что в работе [72] калориметрические исследования композиционных материалов на основе алюминия с добавлением УНС, в том числе и нанотрубок, показали образование карбида алюминия в интервале температур 290 – 310 °С. Это говорит о том, что химическая реакция металла с УНТ в большей степени зависит от качества (степени кристалличности) последних.

Опираясь на вышеизложенное, с целью обеспечения прочной связи на границе раздела матрицы и упрочнителя следует проводить поверхностную обработку наноструктур. При этом следует избегать образования излишнего количества карбидной фазы, которая будет негативно сказываться на свойствах композита ввиду его хрупкости и гидрофильности.

1.3. Технология, структура и свойства композиционных материалов на основе металлической матрицы, упрочненных углеродными нанотрубками

При получении композиционных материалов с дисперсными или волоконными упрочнителями основными задачами являются достижение равномерного распределения упрочнителя в матрице и образование прочного контакта на границе фаз компонентов.

В настоящее время существует множество методов получения композитов на основе металлической матрицы с армирующим компонентом в виде МУНТ [8]: обработки расплава (литье, инфильтрация расплава), газотермического напыления (плазменное напыление, холодное напыление), электрохимические (электро- и химическое осаждение), новые методы (смешивание порошков на молекулярном уровне, наномасштабная дисперсия, сэндвичная обработка, лазерное напыление) и так далее.

Однако наиболее доступными и широко применяемыми методами получения композитов с металлической матрицей, упрочненных МУНТ, являются твердофазные методы порошковой металлургии (ПМ). Типичный технологический процесс получения образцов методом ПМ состоит из следующих основных операций: смешивание компонентов и их консолидация.

Смешивание обычно проводят с использованием механического легирования в мельницах различного типа или ультразвуковой (УЗ) обработкой компонентов в жидких средах [8].

Способы консолидации, основанные на спекании металлических порошков, можно разделить следующим образом: 1 – обычное спекание, 2 – горячее прессование и 3 – ИПС.

Применение подобного рода технологической схемы, как правило, приводит к хаотичному расположению МУНТ. Достижение определенной ориентации МУНТ в матрице возможно с помощью дополнительного

использования более сложных технологических приемов, таких как экструзия, прокатка, волочение и тому подобное.

1.3.1. Обычное спекание

При спекании порошка происходит ряд физико-химических процессов, как связанных напрямую, так и косвенно. В результате изменяются размеры, структура и свойства исходных ингредиентов, протекают процессы поверхностной, граничной и объемной само- и гетеродиффузии, образования и движения дислокаций, осуществляются перенос вещества через газовую фазу, химические реакции, релаксация микро- и макронапряжений, рекристаллизация частиц и др. Таким способом образуются и развиваются связи между частицами, происходят образование и рост контактов (шеек), закрытие сквозной пористости, укрупнение и сфероидизация пор, а также уплотнение заготовки за счет усадки.

Исходя из этого, целями любого вида спекания является получение максимальной плотности, однородности структуры и необходимых свойств. Достижение данных целей в случае композиционных материалов, упрочненных УНС, возможно при выполнении следующих условий:

- 1) обеспечить наименьший рост зерен матрицы;
- 2) предотвратить возможное при высоких температурах дополнительное окисление порошка металла;
- 3) исключить разрушение наноструктур и образование карбида металла.

Обычное спекание является наиболее простым и традиционным способом получения композитов «металл-МУНТ». Смешанные компоненты подвергаются холодной прессовке и спекаются в инертной атмосфере или вакууме.

Композиты были приготовлены в шаровой мельнице с МУНТ (диаметром $d = 20 - 40$ нм, длиной $l > 1$ мкм) и порошком меди (с размером

зерен 75 мкм) с последующими изостатическим прессованием при 600 МПа и спеканием при температуре 800 °С в течение 2 ч. Пористость композитов оказалась довольно низкой (2,47 %) с добавлением 8 об. % МУНТ, после чего возрастала до 4,92 % с добавлением 16 об. % УНТ, указывая на то, что МУНТ формируют агломераты при высоких концентрациях [88].

В работе [89, 90] МУНТ были выращены на порошке Al (Ni катализатор). Полученный порошок прессовался при 600 МПа, спекание при 640 °С, 2 ч., и для достижения необходимой плотности и свойств проводилось дополнительное прессование в 2 ГПа. Микротвердость увеличивалась с 0,15 ГПа до 0,65 ГПа, предел прочности – со 140 МПа до 398 МПа. Также сообщается, что высокий прирост прочности связан с прочной межфазной связью в виде тонкого слоя Al_4C_3 между компонентами.

Композиты на основе серебра, армированные МУНТ, были изготовлены путем смешивания порошков в ступке и уплотнения при давлении 320 МПа с последующим спеканием при температуре 700 °С в течение 1 ч [91]. В целях повышения адгезионной связи с матрицей МУНТ были обработаны кислотой для придания шероховатости поверхности. В связи с недостаточной плотностью после спекания, композиты снова прессовали при 400 МПа для дальнейшего уплотнения. Авторы утверждали, что равномерное диспергирование МУНТ без образования каких-либо скоплений достигалось до 8 об. % МУНТ в композите, после спекания – при температуре 700 °С [91]. Тем не менее, МУНТ начали агломерировать после добавления 10 об. % МУНТ. Прирост микротвердости и прочности на изгиб для композита с 8 об. % МУНТ составил 27 % и 9 %, соответственно.

Хорошее распределение небольших количеств МУНТ 0 – 0,5 масс. % (1 от 10 до 30 мкм, d от 10 до 20 нм) в порошке Al (d ~ 200 мкм) и отсутствие карбида алюминия, как сообщили авторы работы, с применением УЗ перемешивания и обработки в шаровой мельнице исходных компонентов, с последующим холодным прессованием при давлении 450 МПа и спеканием при 550 °С в течение 3 часов [92]. Микроструктура композитов, полученная

на оптическом микроскопе (ОМ), представлена на рисунке 9. Микротвердость с увеличением содержания МУНТ увеличивалась от 31 до 71 НВ (по Виккерсу).

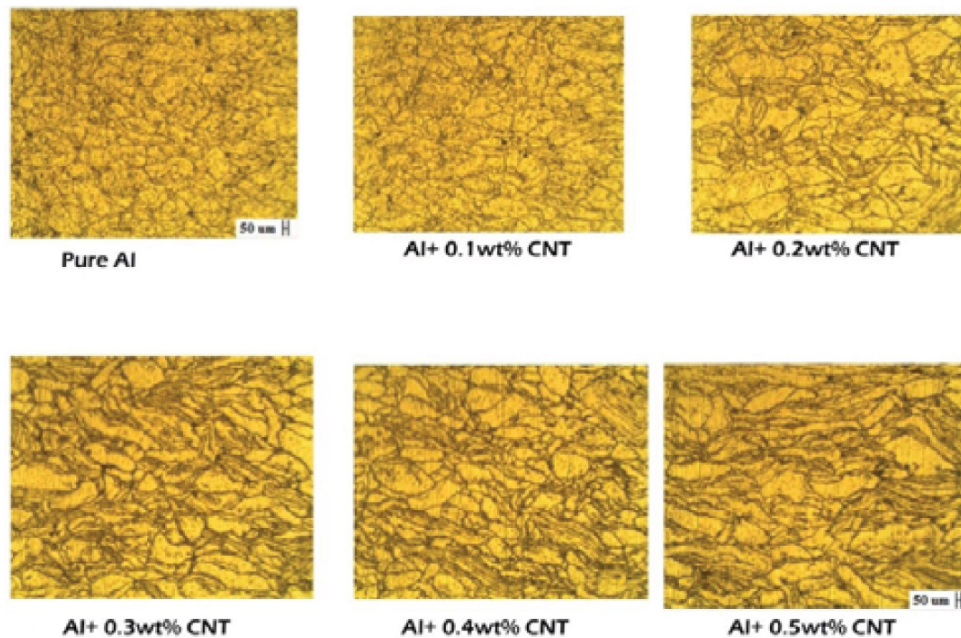


Рисунок 9 – Микроструктура композитов [92]

Большинство исследований по спеченным композитам «металл-МУНТ» свидетельствуют о недостаточной плотности, которая может быть увеличена за счет уменьшения размера частиц порошка матрицы, улучшения равномерности распределения нанотрубок либо за счет применения дополнительных деформационных обработок [8].

1.3.2. Горячее прессование

При горячем прессовании порошковые смеси или спрессованные на холодную компакты подвергаются обработке при высокой температуре в пресс-форме в защитной среде. При совместном влиянии температуры и давления материал легко подвергается деформации, что способствует достижению высокой плотности.

Al-МУНТ композиты были подготовлены способом горячего прессования порошковых смесей при 520 °С и 25 МПа [93] с временем выдержки больше, чем 30 мин. Обнаруживалась деструкция МУНТ до образования карбида алюминия.

Al-5 масс. % МУНТ композиты были получены с помощью УЗ смешивания компонентов, прессования при 1,5 ГПа, последующего горячего прессования при 260 – 480 °С и 1 ГПа, 30 мин. Микротвердость композита составляла 2,89 ГПа по сравнению с 1,6 ГПа для образца без МУНТ. Химической реакции между МУНТ и Al не наблюдалось [94].

Авторы работы [95] получали Al-МУНТ композиты с использованием обработки исходных материалов в шаровой мельнице с различным сроком перемола. Размер частиц Al составлял ~13 мкм, МУНТ – 1 ~ 5 мкм, $d \sim 10 - 20$ нм. В дальнейшем смесь подвергалась горячему прессованию при 560 °С. Представлено, что с увеличением времени перемола в шаровой мельнице степень повреждения МУНТ увеличивалась, что отмечалось усилением интенсивности фазы Al_4C_3 . Предел прочности и предел текучести для композита Al-0,5 масс. % УНТ (6 ч. перемола), по сравнению с Al без МУНТ, составили 42,3 % и 18,4 % соответственно. Микроструктуры приведены на рисунке 10, где стрелками показаны агломерации МУНТ [95].

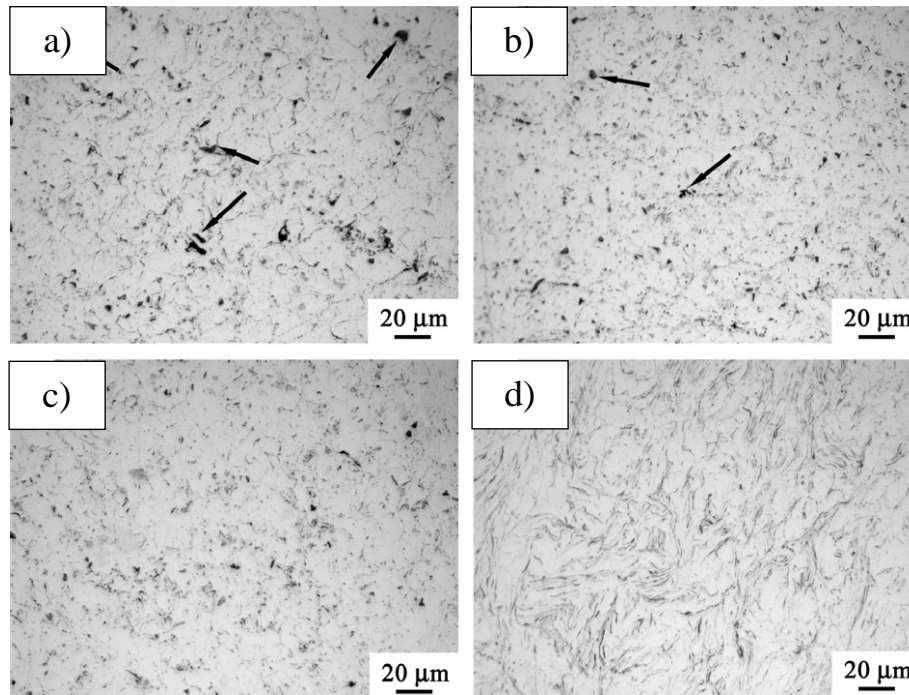


Рисунок 10 – Микроструктура Al-0,5 масс.% МУНТ после горячего прессования с различной длительностью перемола: а) – 2 ч.; б) – 4 ч.; в) – 6 ч.; д) – 8 ч.

Al порошок размером 40 мкм и МУНТ ($l > 2$ мкм, $d > 20$ нм) в количестве 5 об.% и 10 об.% смешивались в этаноле и сушились в вакуумной печи. Затем смесь подвергали горячему прессованию при температуре 600 °С и давлении 100 МПа. Предел прочности, как для композита с содержанием 5 об.% МУНТ, так и 10 об.% МУНТ, не отличался и составлял порядка 80 МПа, что свидетельствовало о неоднородном распределении МУНТ в матрице. Как отмечают авторы, химической реакции между матрицей и МУНТ не наблюдалось даже при увеличении времени спекания, что подтверждает высокую стабильность применяемых МУНТ [96].

Композиты с выращенными на порошке алюминия ($d < 63$ мкм) углеродными нановолокнами ($l > 10$ мкм, $d < 80$ нм), получали с применением горячего прессования при давлении 5 ГПа и температурах от 480 до 1370 °С [97, 98]. Формирование карбида алюминия Al_4C_3 и монотонное увеличение его количества наблюдалось в диапазоне температур от 720 до 1370 °С. Твердость образцов увеличивалась от 30 до 57 НВ (по

Бринеллю) в зависимости от содержания УНВ в диапазоне от 0 до 1,5 масс.%. Дальнейшее увеличение количества УНВ (до 2 масс.%) не приводило к повышению твердости.

В работе [99] порошок Al ($d \sim 25$ мкм) и 2 масс.% МУНТ ($l \sim 1 - 10$ мкм, $d \sim 13 - 16$ мкм) смешивались в планетарной мельнице с последующим горячим прессованием смеси при 350 °С и экструзии. Прирост предела текучести и предела прочности составили 9 и 15 % соответственно.

В работе [100] порошок Al и МУНТ ($d = 40 - 100$ нм, $l = 10$ мкм) перемешивались в планетарной мельнице 5 ч., затем применялись горячее прессование при 550 °С с выдержкой 3 ч и горячая экструзия при 500 °С. Для Al-2 масс.% МУНТ предел текучести увеличивался со 105 МПа до 189 МПа, предел прочности – со 159 МПа до 243 МПа, микротвердость – с 49 до 73 HV. Стоит отметить, что прирост прочностных характеристик был связан с образованием межфазного соединения Al_4C_3 .

Порошок Al и 0 – 3 масс.% МУНТ ($d = 10 - 30$ нм, $l = 15 - 30$ мкм) смешивались в этаноле, затем обрабатывались в планетарной мельнице и подвергались горячему прессованию при 525 °С. Результаты механических испытаний демонстрировали увеличение микротвердости с 32 до 50 НВ и предела прочности на растяжение с 97 до 152 МПа при возрастании концентрации МУНТ [101].

Яркий пример влияния агломераций МУНТ на предел прочности демонстрировался в работе [102], где МУНТ ($l \sim 0,5 - 2$ мкм, $d \sim 50$ нм) непосредственно выращивали на порошке алюминия ($d \sim 8$ мкм), затем применяли горячее прессование 550 °С в течение 10 мин с давлением в 35 МПа. Предел прочности образцов с 2, 4, 6 масс.% МУНТ демонстрировал снижение и составлял 210, 150 и 110 МПа, соответственно. Прочность образца без трубок – 170 МПа.

Порошки Al ($d = 250 - 270$ мкм) и 1 масс.% МУНТ ($d \sim 10$ нм, $l > 10$ мкм) смешивались, консолидировались с помощью горячего прессования

при 600 – 670 °С и давлении 50 МПа с дальнейшей холодной прокаткой. Прирост предела прочности композита составил 25 % [103].

Горячее прессование имеет преимущество в получении высокоплотных (> 95 %) композитов «металл-МУНТ». Время выдержки во время горячего прессования для достижения оптимальной плотности в большинстве работ составляло ~1 ч. Длительная температурная выдержка может приводить к образованию карбида металла, в зависимости от качества применяемых МУНТ. Некоторые из этих исследований обнаружили реакцию между МУНТ и металлом [93, 95, 100], в то время как другие авторы проследили стабильность МУНТ [94, 96].

1.3.3. Искро-плазменное спекание

В настоящее время эффективным способом консолидации является метод ИПС, основной принцип которого состоит в нагреве порошкового материала путем пропускания импульсного тока с одновременным приложением давления [8, 104-108]. Схема установки ИПС показана на рисунке 11 [104].

Высокие скорости нагрева (до 1000 К/мин) сокращают длительность процесса спекания, что позволяет ограничить рост зерен, и в случае с системами «металл-МУНТ» появляется возможность ограничить образование нежелательной карбидной фазы в процессе консолидации [8].

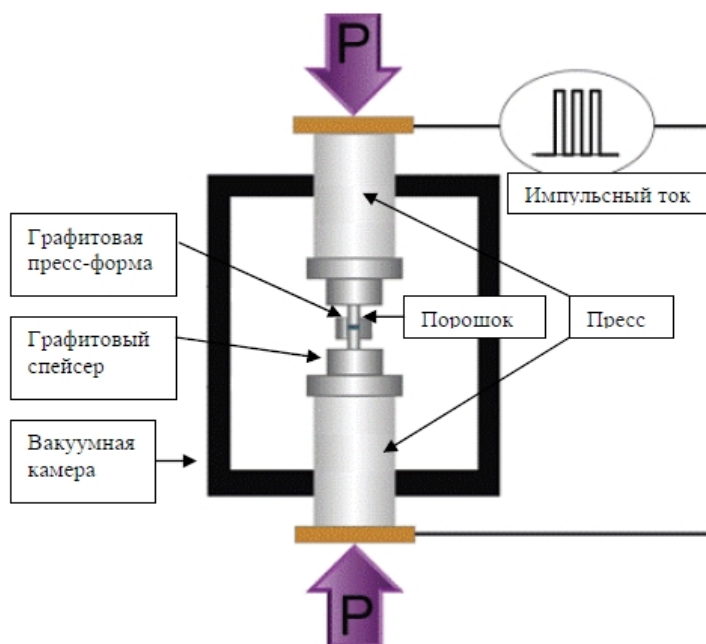


Рисунок 11 – Схема установки ИПС [104]

Попытки описания физических процессов и механизмов, протекающих при ИПС, рассматриваются в ряде работ [104, 105, 108-117]. Механизм шейкообразования между частицами порошка, предложенный [107, 108], представлен на рисунке 12.

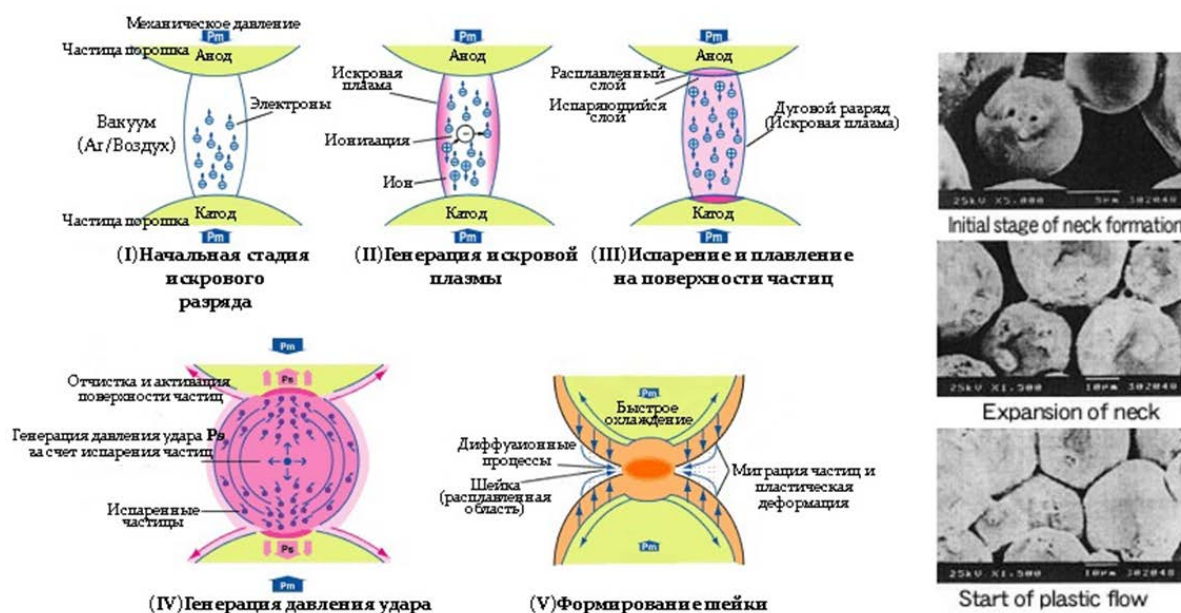


Рисунок 12 – Механизм образования «шейки» между частицами в процессе ИПС [108]

Работы с применением метода ИПС для получения композитов «металл-МУНТ» появились сравнительно недавно и начали интенсивно развиваться с 2009 года [118].

Порошки Al-МУНТ получали с помощью процесса нанодисперсии, особенность которого состояла в использовании натурального каучука в качестве прекурсора для осаждения и распределения МУНТ ($d = 20$ нм, $l = 15$ мкм) на частицах порошка алюминия ($d = 15$ мкм), рисунок 13 [84, 118, 119].

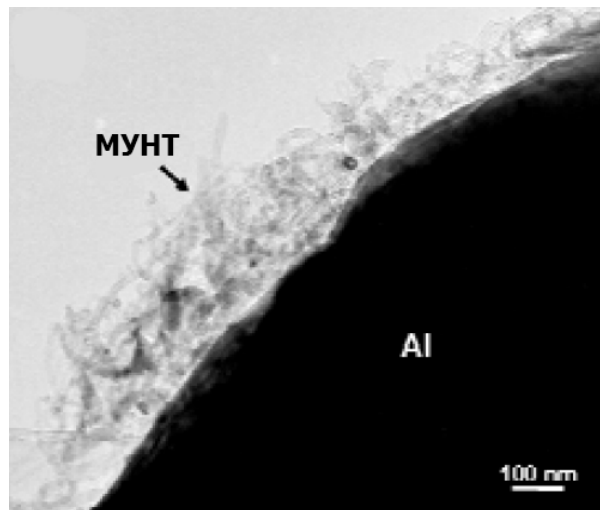


Рисунок 13 – СЭМ изображение поверхности частицы алюминия с осажденными МУНТ [84]

Приложенное давление при ИПС составляло 50 МПа при максимальной температуре 600 °С с 20-ти минутной выдержкой. Структура композита содержала граничные слои толщиной 100 и 300 нм для 1 об.% и 5 об.% МУНТ, соответственно (рисунок 14). Границы композитов Al-1 и 5 об.% МУНТ после ИПС содержали, главным образом, МУНТ, небольшое количество Al_4C_3 , аморфный углерод, оксид Al, и Al, что было подтверждено с помощью дифракционных электронограмм. Для определения причины образования карбида авторы применяли метод ДСК, наблюдая

экзотермический пик при температуре немного большей температуры плавления алюминия, что свидетельствовало о химической реакции между Al и МУНТ. Образование карбида объяснялось локальным плавлением матрицы во время спекания и низким качеством нанотрубок. Подобные особенности в структурах композитов также наблюдали авторы работ [32, 33, 120, 123]. Предел прочности композита Al-1 масс.% МУНТ увеличивался с 52 МПа до 198 МПа.

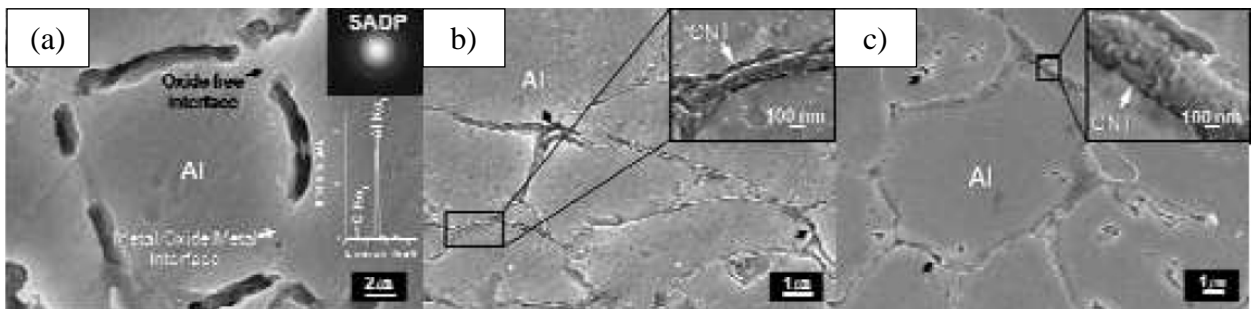


Рисунок 14 – СЭМ микрофотографии: а) – чистый Al после ИПС; б) – Al-1 об.% МУНТ; в) – Al-5 об.% МУНТ [84]

Метод ИПС был довольно успешно применен для получения композитов на основе сплава Al6061 с содержанием 0,5 – 2 масс.% МУНТ ($d = 24$ нм, $l < 10$ мкм) [124]. Композиционные порошки, полученные путем перемола в планетарной мельнице в течение 1 часа, спекали при 400, 450 и 500 °С в течение 20 минут под давлением 35 МПа. Плотность композитов при 500 °С была близка к теоретической. Нанотрубки были лучше распределены и имели хорошую адгезию с матрицей в композитах, содержащих 1 масс.% МУНТ. Увеличение содержания МУНТ до 2 масс.% приводило к образованию агломераций. Микротвердость по Виккерсу Al6061-1 масс.% МУНТ зависела от температуры ИПС. При повышении температуры спекания от 400 до 450 °С микротвердость увеличивалась от 63 до 71 HV. Дальнейшее увеличение температуры спекания до 500 °С снижало микротвердость до 69 HV. В случае с Al6061-2 масс.% МУНТ произошло

снижение микротвердости, по сравнению с чистым сплавом Al6061. Подобные результаты, свидетельствующие об уменьшении микротвердости при подобном содержании МУНТ, также подтверждались [125, 126], что объяснялось наличием кластеров МУНТ. Подобные результаты прослеживались у авторов [127] при добавлении 2,5 и 5 масс.% МУНТ.

В работах [47, 48] в качестве упрочняющей фазы были использованы ФМУНТ ($d = 50$ нм, $l = 10$ мкм). Композиты Al-ФМУНТ 0 – 5 об.% получены при 600 °С с 20-ти минутной выдержкой, приложенном давлении в 50 МПа и дальнейшей горячей экструзии. Размер порошка Al составлял 6 мкм. Образование карбидной фазы не было зафиксировано при данных технологических параметрах. Прирост предела прочности для композита с 1 об.% МУНТ составлял 40 %, по сравнению с Al без нанотрубок.

В композите Al-5 масс.% МУНТ, полученном методом ИПС (600 °С, 50 МПа, 10 мин в вакууме), наблюдалось образование Al_4C_3 [126].

Также существует масса работ по созданию композитов «металл-МУНТ», в которых успешно применялся метод ИПС [74, 121-123, 128-136].

1.4. Механизмы и модели описания механических свойств систем «металлическая матрица – многостенные углеродные нанотрубки»

По механизму упрочнения композиты можно разделить на две группы:

1. Принцип упрочнения композитов первой группы основан на армировании матрицы высокопрочными, несущими нагрузку волокнами (железобетон, стеклопластик и так далее).

2. Вторая группа включает дисперсно-упрочненные композиты. Основную роль в них играет структурный фактор. Роль упрочняющей фазы сводится к облегчению формирования субструктуры в процессе получения композита [4].

Набор экспериментальных исследований механических свойств композитов Al-МУНТ представлен на рисунке 15. Различные методы

обработки, морфология и качество исходных компонентов приводят к изменению микроструктуры, различному распределению МУНТ и, следовательно, к различной степени упрочнения.

Преимущественно предполагается, что упрочнение в композите с МУНТ связано с передачей напряжений от матрицы к нанотрубкам за счет сдвиговых напряжений на их границе раздела. Ниже приведен ряд моделей, описывающих механизмы упрочнения материалов УНТ и позволяющих спрогнозировать прочность композиционных материалов. В том числе модели учитывают морфологию, кластеризацию, ориентацию упрочнителя и образование химических соединений между компонентами в композите.

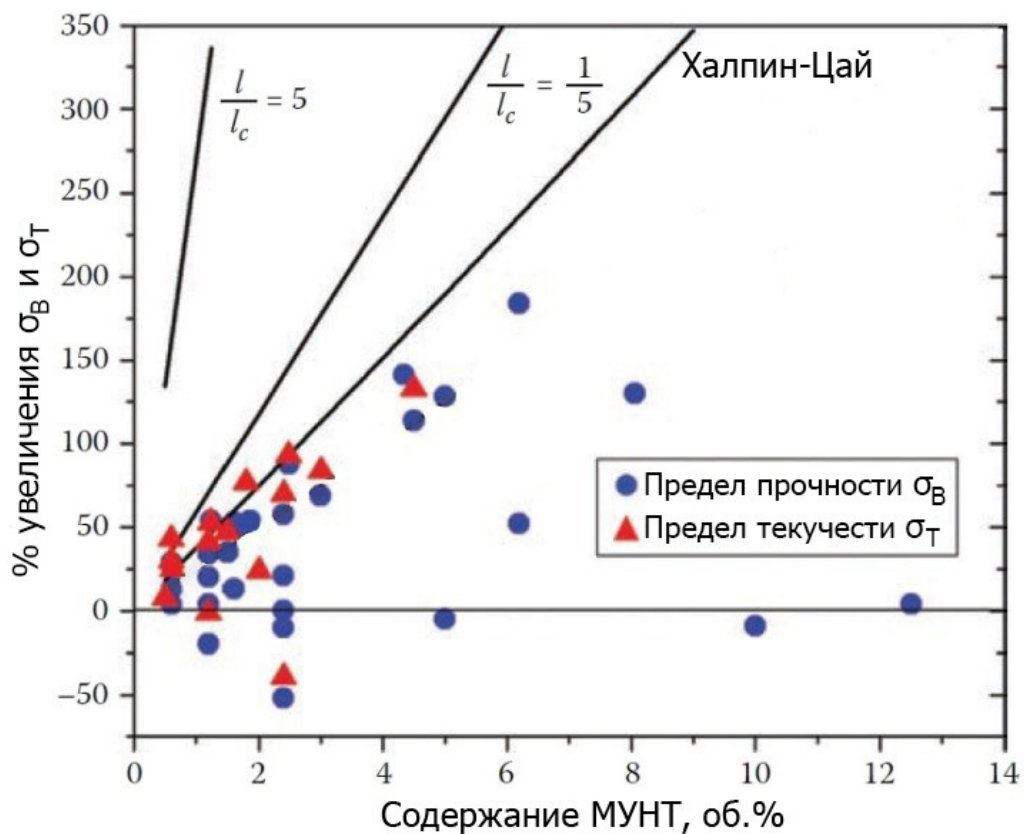


Рисунок 15 – Экспериментальные значения увеличения пределов прочности (σ_B) и текучести (σ_T) Al-МУНТ композитов и рассчитанные значения с использованием микромеханических моделей, приведенных ниже [8]

1.4.1. Модели расчета прочности

Модели «замедления сдвига»

По эпюре распределения напряжений нагрузка в волокне изменяется от нуля на концах до максимума в центре. К более длинному волокну может быть приложена большая сила и, следовательно, материалы с такими волокнами эффективнее в использовании. Длина волокна l_c , при котором максимальное напряжение в центре волокна равно напряжению при разрушении волокна, является критическим. Иными словами, l_c – это минимальная длина волокон, при которой они разрушаются в средней точке. Из чего можно сделать вывод, что прочность композита зависит от средней длины волокна и критической длины l_c .

При $l = l_c$ в момент разрушения композита касательные напряжения равны сдвиговой прочности границы раздела τ_{int} , а растягивающие напряжения в волокне – его прочности σ_f :

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2\tau_{int}} \quad (1.2)$$

где d – диаметр волокна.

Таким образом, критическая длина волокон увеличивается с уменьшением прочности границы раздела и увеличением прочности волокон и их диаметра. В случае идеальной адгезионной связи на границе раздела величина τ_{int} равна прочности матрицы на сдвиг.

Модель сдвигового запаздывания, предложенная Келли-Тайсоном для коротких волокнистых композитов ниже критической длины ($l < l_c$), была использована для расчета прочности композита А1-4 об.% МУНТ [137]:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f \left(\frac{l}{l_c} \right) + \sigma_m (1 - V_f) \quad (1.3)$$

где σ_c – прочность композита, σ_f – прочность волокна, σ_m – прочность матрицы, V_f – объемная доля волокна, l – длина волокна.

Когда длина волокна составляет больше l_c , волокна могут быть использованы с максимальным потенциалом. При $l > l_c$ формула Келли-Тайсона для композитов с короткими волокнами использована для расчета прочности Al-МУНТ композитов [138]:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l} \right) + \sigma_m^f (1 - V_f) \quad (1.4)$$

где σ_m^f – прочность матрицы при разрушении волокон в композите.

Из рисунка 15 видно, что большинство экспериментальных данных хорошо соответствуют расчетным значениям модели, где $l < l_c$.

Следует учитывать вероятность уменьшения длины исходных МУНТ во время изготовления композита, что наблюдалось в работах [139, 140] во время процессов холодного напыления и обработки в шаровой мельнице.

Уравнение Халпин-Цая

Уравнение Халпин-Цая также может быть использовано для расчета прочности изотропных композиционных материалов, армированных хаотично ориентированным волокном, в том числе и для композитов Al-МУНТ [141]:

$$\sigma_c = \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f} \sigma_m \quad (1.5)$$

где η – коэффициент, зависящий от прочности волокна и матрицы, ξ – коэффициент, зависящий от степени дисперсии нанотрубок в матрице.

Из рисунка 15 можно сделать вывод, что для Al-МУНТ композитов модель Халпин-Цая показывает достаточно хорошую согласованность значений предела текучести с экспериментальными данными.

Упрочнение путем образования межфазного соединения

В случае реакции матрицы и УНТ и, соответственно, образования новой фазы в матрице на границе раздела «металл-УНТ» прочность композита ограничивается прочностью на сдвиг межфазного соединения. Высокая прочность межфазного соединения может улучшить передачу напряжений от матрицы к УНТ. Модель для прочности композита в присутствии межфазного слоя была предложена Коулманом и др. Прочность композита задается следующим образом [142]:

$$\sigma_c = \left(1 + \frac{2b}{d}\right) \left(\sigma_{Shear} \frac{l}{d} - \left(1 + \frac{2b}{d}\right) \sigma_m\right) V_f + \sigma_m, \quad (1.6)$$

где σ_{Shear} – прочность на сдвиг межфазной границы, b – толщина межфазового соединения и d – диаметр УНТ.

В случае композитов «металл-МУНТ» реакция между УНТ и матрицей может привести к образованию карбида. Когда приложенное напряжение превысит прочность карбида на сдвиг, разрушение произойдет вдоль слоя карбида, которое приведет к нарушению связи УНТ с матрицей.

Модели дислокационного упрочнения

Некоторая часть исследований предполагает, что увеличение прочностных характеристик композитов может быть вызвано за счет дислокационных механизмов упрочнения по типу торможения и накопления дислокаций на МУНТ (дисперсное упрочнение). Однако микроструктурными исследованиями данное предположение не подтверждалось.

После сэндвичной обработки Al-МУНТ композитов было обнаружено, что плотность дислокаций увеличивается при введении МУНТ (рисунок 16) [143].

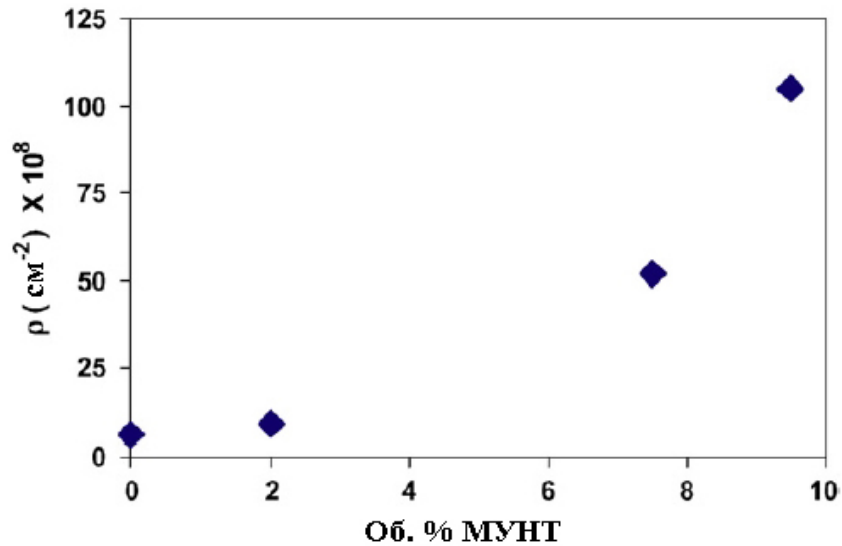


Рисунок 16 – Рассчитанная плотность дислокаций ρ в зависимости от содержания МУНТ [143]

На рисунке 17 показано сравнение рассчитанного и экспериментального предела прочности композита в зависимости от содержания МУНТ. Данные хорошо согласовались для А1-7,5 об.% МУНТ и А1-9,5 об.% МУНТ, то есть при высоких концентрациях МУНТ преобладал дислокационный механизм упрочнения.

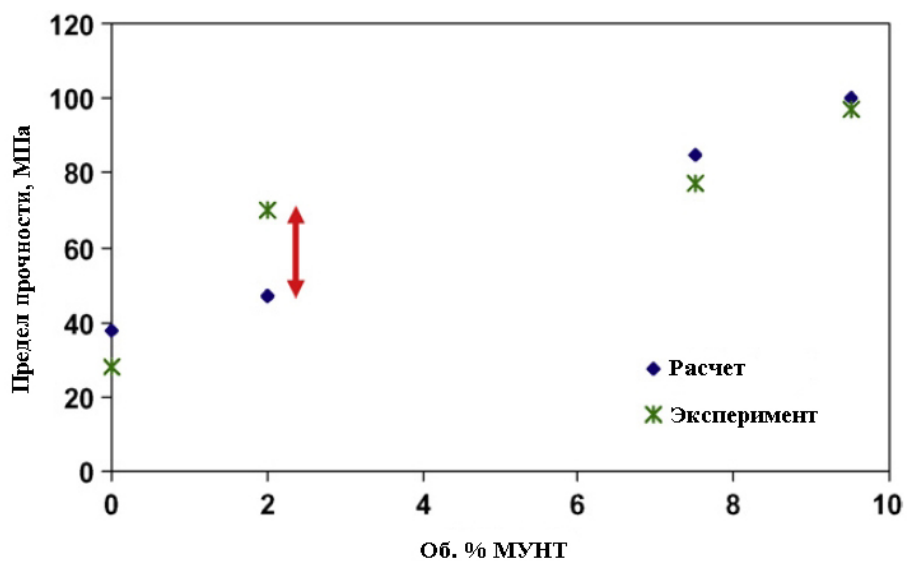


Рисунок 17 – Рассчитанный и экспериментальный предел прочности композита, в зависимости от содержания МУНТ [143]

Упрочнение композита также рассчитывалось в работах [144, 145] с помощью дислокационного механизма Орована.

Рассчитанный и экспериментальный предел текучести для Al-0,5 об.% МУНТ составлял 90 МПа и 86 МПа, для Al-2 об.% МУНТ 101 МПа и 99 МПа, соответственно.

Предел текучести композита на основе сплава MgAZ91 с МУНТ, рассчитывался по формуле [146]:

$$\sigma_{T_c} = \sigma_{T_m} + \Delta\sigma_{load} + \Delta\sigma_{Orowan} + \Delta\sigma_{thermal}, \quad (1.7)$$

где σ_{T_c} – предел текучести композита, σ_{T_m} – предел текучести матрицы, $\Delta\sigma_{load}$ – упрочнение, связанное с эффектом передачи нагрузки от матрицы к МУНТ, $\Delta\sigma_{Orowan}$ – упрочнение за счет механизма Орована, $\Delta\sigma_{thermal}$ – упрочнение за счет увеличения плотности дислокаций в связи с термическим несоответствием матрицы и МУНТ.

На рисунке 18 представлены расчетные данные с наложенными экспериментальными значениями для композита с 0,1 масс. % МУНТ. Видно, что экспериментальные данные ниже, чем рассчитанные значения, так как не все механизмы упрочнения могут работать или некоторые из них могут быть менее эффективными.

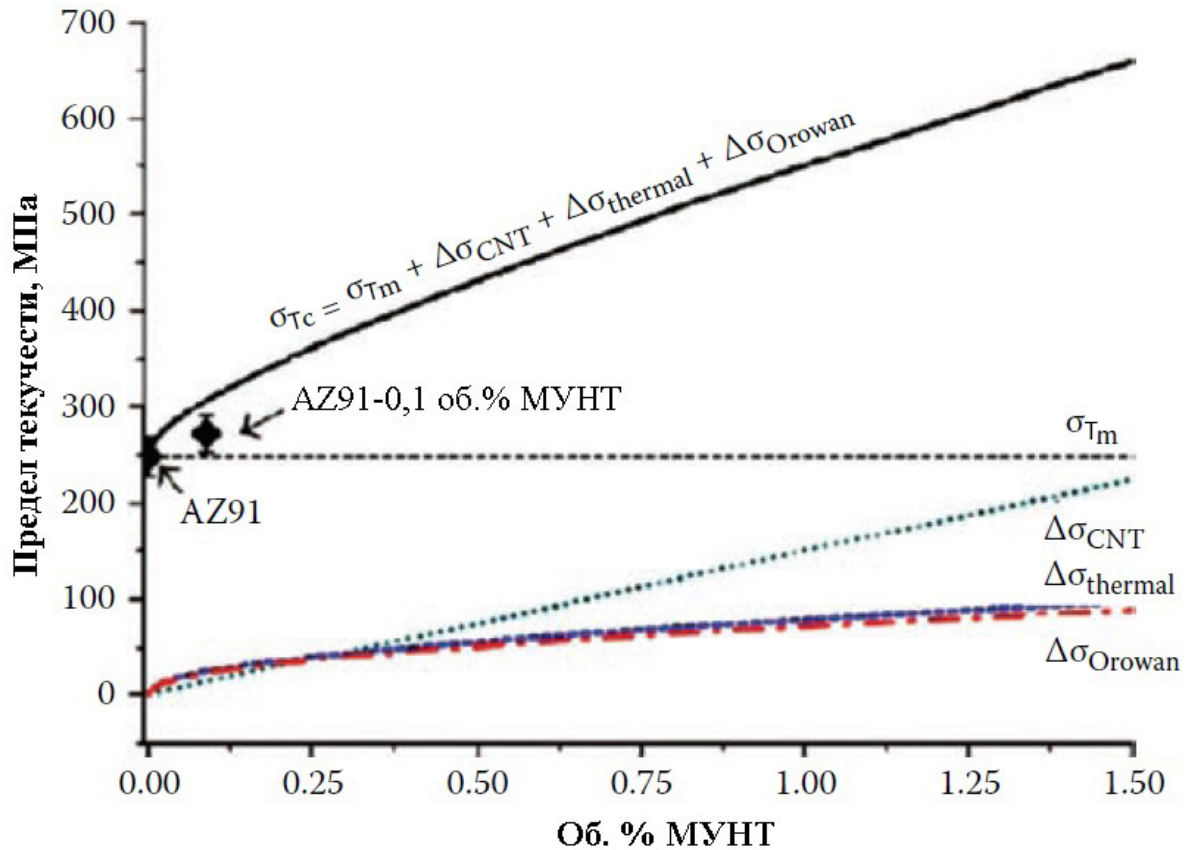


Рисунок 18 – Вклад различных механизмов в упрочнение Mg-МУНТ композита [146]

Авторы работы [147] по исследованию композита на основе сплава Al-Si с МУНТ (полученным путем перемола порошков в шаровой мельнице с последующим горячим прессованием) описывали упрочнение с помощью механизма Орована. Небольшое количество дислокаций наблюдалось с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и некоторые из них сформировывали дислокационные петли вокруг частиц (рисунок 19). Однако не было доказано, являлись ли данные частицы разрушенными МУНТ или оксидом алюминия. Рассчитанное и экспериментальное значение прироста предела текучести составили 136 МПа и 135 МПа, соответственно.

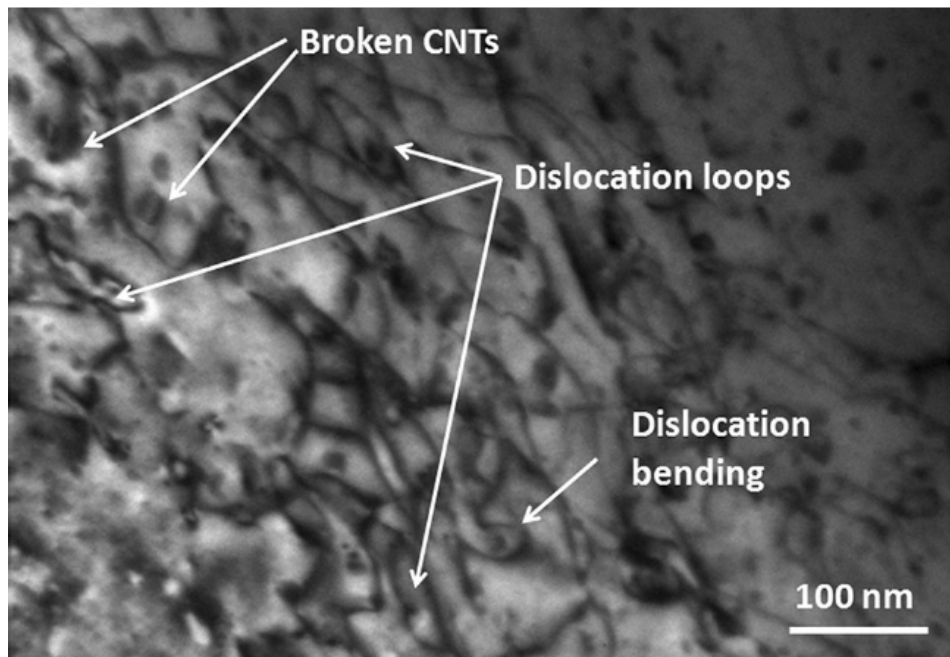


Рисунок 19 – ПЭМ изображение, показывающее наличие дислокаций в Al-Si-4 об. % МУНТ [147]

Выводы по главе 1

1. Представленные литературные данные по физико-механическим свойствам МУНТ показывают перспективность использования их в качестве упрочняющей фазы в композиционных материалах на основе металлической матрицы. МOCVD является наиболее оптимальным методом формирования МУНТ с развитой поверхностной морфологией.

2. Межфазная граница между МУНТ и металлической матрицей имеет значительное влияние на механические свойства и микроструктуру композита, которую стоит контролировать. МУНТ являются химически стабильными, но дефекты на поверхности создают благоприятные условия для химической реакции с матрицей вплоть до образования карбидов. С позиции улучшения связи между МУНТ и матричным материалом является целесообразным проведение функционализации наноструктур, основными задачами которой является целенаправленное разрушение их приповерхностных слоев и дополнительная прививка полярных групп.

3. Анализ зарубежных и отечественных источников показал, что основным условием достижения высоких физико-механических свойств материалов с добавлением МУНТ является выбор технологической схемы, обеспечивающий равномерное распределение нанотрубок по объему матрицы, а также количество, морфология и качество наноразмерной упрочняющей фазы. В ряде представленных работ положительные эффекты для композитов зафиксированы при содержании МУНТ преимущественно до 1 – 2 масс.%.

4. Наиболее рациональным способом получения необходимой однородности наноструктур в композитах является твердофазный метод ПМ, включающий смешивание компонентов и их спекание. На стадии консолидации композитов ИПС является менее энергозатратным методом для получения высокоплотных композитов, в то время как при обычном спекании и горячем прессовании для достижения необходимой плотности и свойств требуются, как правило, большое давление прессования, длительная выдержка и дополнительные деформационные обработки.

5. Анализ источников, посвященных вопросам получения и изучения композитов с МУНТ, показывает, что для развития данного направления требуется проведение дополнительных исследований, в большей степени касающихся расширения данных по микроструктуре композитов и ее взаимосвязи с физико-механическими свойствами.

6. Главным образом предполагается, что упрочнение в композите с МУНТ связано с передачей напряжений от матрицы к нанотрубкам. Среди рассмотренных моделей оптимальной моделью описания механических свойств композитов по литературным данным считается модель Халпин-Цая, отличительными особенностями которой является учет степени дисперсности МУНТ в матрице.

Глава 2. Материалы, оборудование и методики для получения и исследования алюмоматричных композитов, упрочненных многостенными углеродными нанотрубками

2.1. Материалы для получения композиционных материалов

2.1.1. Характеристика порошка алюминия

Выбор металла в качестве матрицы для получения композиционных материалов был вызван тем, что при высоких температурах УНС склонны к разрушению (500 – 1100 °С в зависимости от атмосферы) [42, 148-150], тем самым УНС не могут обеспечить прирост физико-механических свойств.

Поэтому из всей совокупности конструкционных материалов из наиболее доступных и был выбран алюминий. Температура плавления металла – 660 °С. Алюминий характеризуется высокой теплопроводностью, теплоемкостью и коррозионной стойкостью, высокими технологическими свойствами. Механические свойства металла могут меняться с помощью легирования и применения различных видов термических и термомеханических обработок.

Для исключения влияния легирующих добавок в работе использовался порошок алюминия марки ПАД-6* (СТО 22436138-006-2006) производства ООО «Валком-ПМ». Химический состав порошка приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав порошка ПАД-6*, %

Al, не менее	99,4
Fe, не более	0,14
Si, не более	0,1
Прочие, не более	0,2

На рисунке 20 представлены СЭМ изображения исходного порошка алюминия. Как видно, частицы алюминия имеют в основном сферическую форму и их размер лежит в интервале $\sim 1 - 10$ мкм. Гранулометрический анализ показал, что средний размер частиц порошка составляет 3,25 мкм (рисунок 21). Рентгеноструктурный анализ выявил рефлексы, характерные для чистого алюминия с минимальным содержанием примесей.

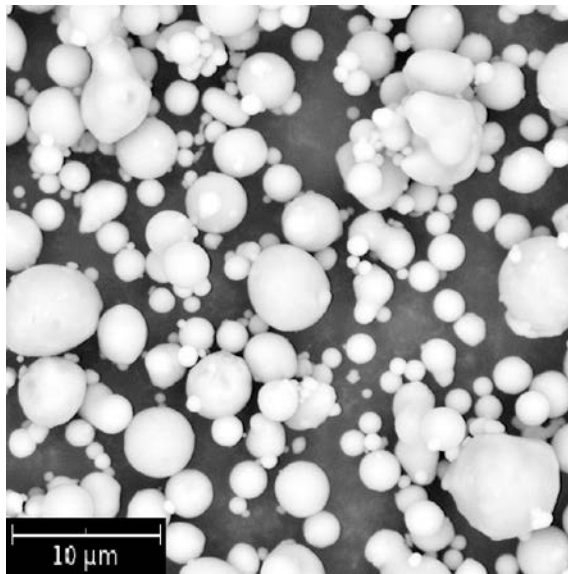


Рисунок 20 – СЭМ изображения исходного порошка алюминия ПАД-6*

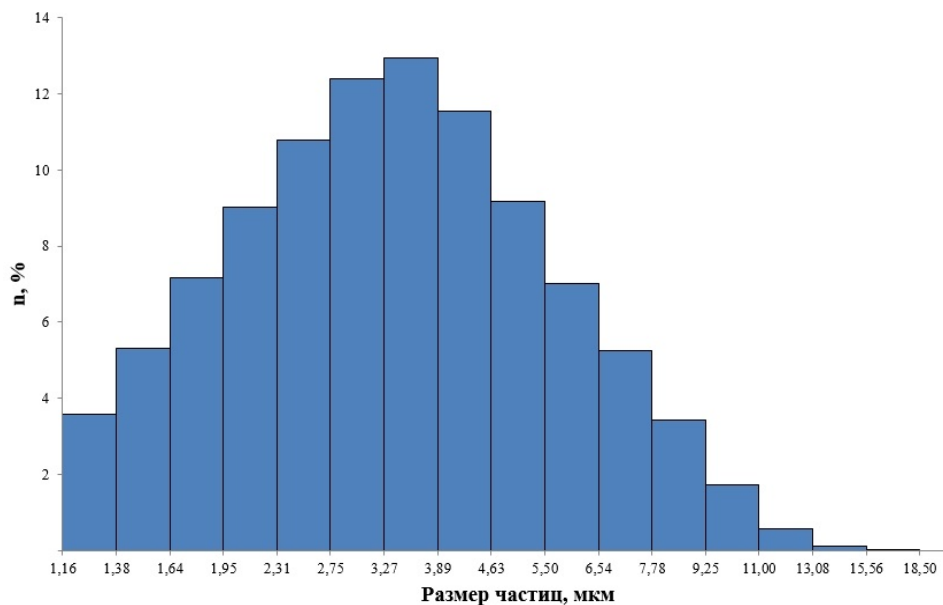


Рисунок 21 – Результаты гранулометрического анализа порошка алюминия ПАД-6*

2.1.2. Характеристика многостенных углеродных нанотрубок

В качестве упрочняющей фазы были использованы МУНТ (содержание аморфного углерода и графита не более 2 %), полученные методом осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы (МОСVD) с использованием прекурсоров ферроцена и толуола. Подробное описание процесса получения данного материала, схема установки приведены в работе [151]. Использовались МУНТ как в исходном состоянии, так и после различных процессов функционализации (таблица 2).

Таблица 2 – Список использованных МУНТ

Наименование	Содержание аморфного углерода	Обработка поверхности	Химическая формула полярных групп, привитых к поверхности
Исходные МУНТ	<2 %	-	-
ФМУНТ (I тип)		Смесь кислот $H_2SO_4:HNO_3$	$-C(O)-O^-H^+$
ФМУНТ (II тип)		Смесь кислот $H_2SO_4:HNO_3$ +триэтанолламин	$-C(O)-O^-H^+$ $:N(CH_2CH_2OH)_3$

В условиях синтеза МУНТ осаждаются на поверхности цилиндрических вкладышей в виде ориентированных тонких нитей длиной до 3 см, образующих переплетенные ориентированные жгуты. В результате формируется макроцилиндр толщиной до 6 мм (рисунок 22). Микрофотографии поверхности массива МУНТ показана на рисунке 23.

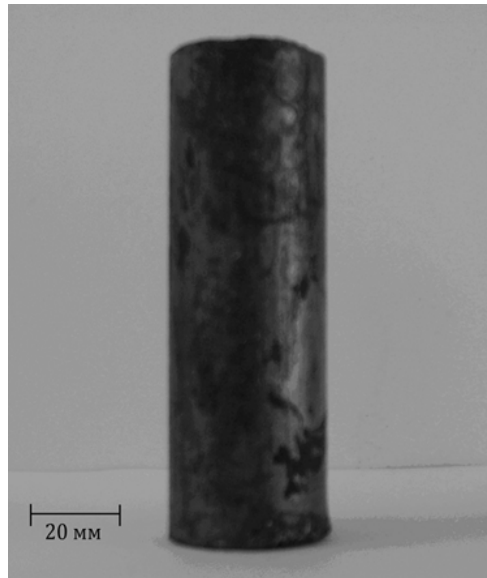


Рисунок 22 – Фотография макроцилиндра со стенками из радиально ориентированных МУНТ

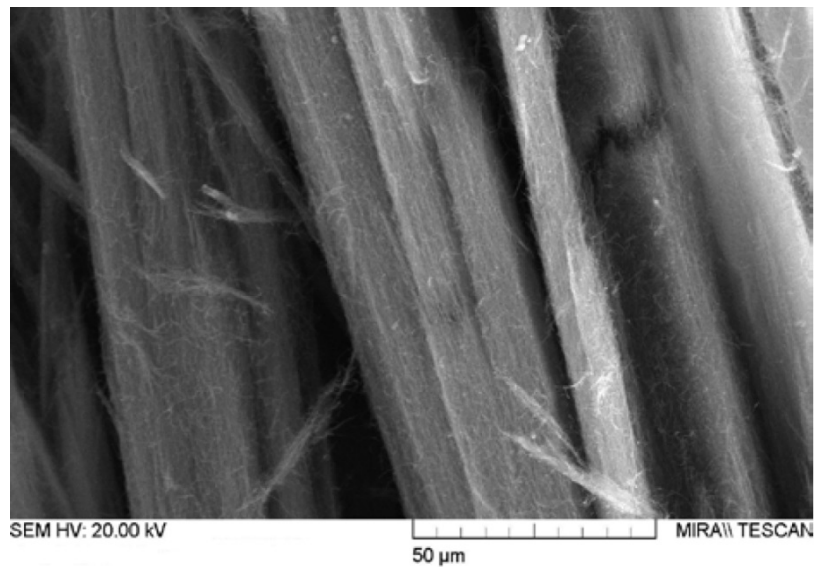


Рисунок 23 – Микрофотографии массива жгутов МУНТ

Функционализацию МУНТ в присутствии сильных кислот осуществляли следующим образом: в колбу помещали 4,0 г МУНТ, добавляли 200 мл смеси концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 при соотношении объемов (3:1). Смесь нагревали до $90\text{ }^\circ\text{C}$, постоянно перемешивая. Как видно из рисунка 24, наилучший результат был достигнут при времени процесса, равном 70 мин. Полученную суспензию фильтровали,

промывали дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате реакции на сульфат-ионы. После высушивания получили вещество массой 2,8 г.

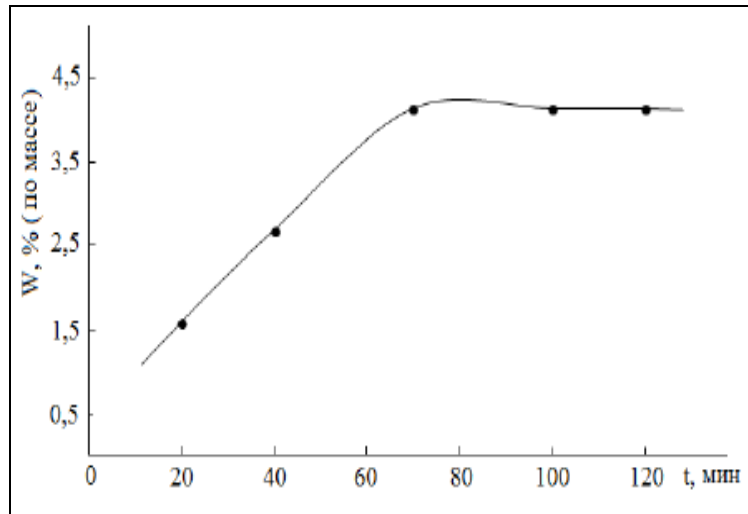


Рисунок 24 – Зависимость процентного содержания карбоксильных групп W в МУНТ от длительности функционализации

При функционализации кислотами на поверхности нанотрубок образовывается максимальное по сравнению с другими количество карбоксильных групп ($-COOH$). Методом потенциометрического титрования процентное соотношение привитых на поверхности групп $-COOH$ составило $\sim 4\%$ [42].

Функционализация МУНТ прививкой азотсодержащих групп: к 1 г МУНТ, функционализированных в присутствии кислот H_2SO_4 и HNO_3 , добавляли 0,5 г триэаноламина. После добавления 50 мл воды смесь перемешивали до получения однородной суспензии. Суспензию нагревали в течение часа до температуры $80^\circ C$ при постоянном помешивании. Когда реакция была завершена, смесь отфильтровывали, промывали водой, сушили при температуре $100^\circ C$. Схематическое изображение поверхности полученных МУНТ представлено на рисунке 25.

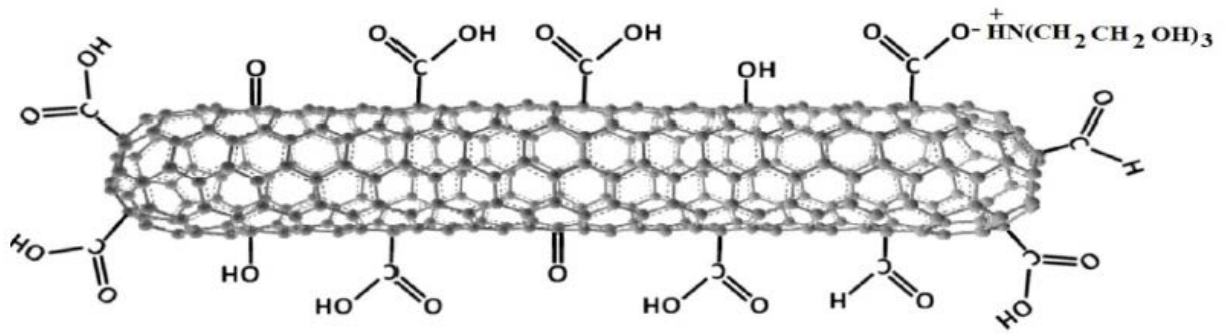


Рисунок 25 – Схематическое изображение МУНТс привитым фрагментом триэтаноламина

При формировании композитов использование МУНТ в состоянии крупных ориентированных жгутов нецелесообразно, поэтому для получения дисперсий применялась УЗ обработка в жидкой среде (рисунок 26).

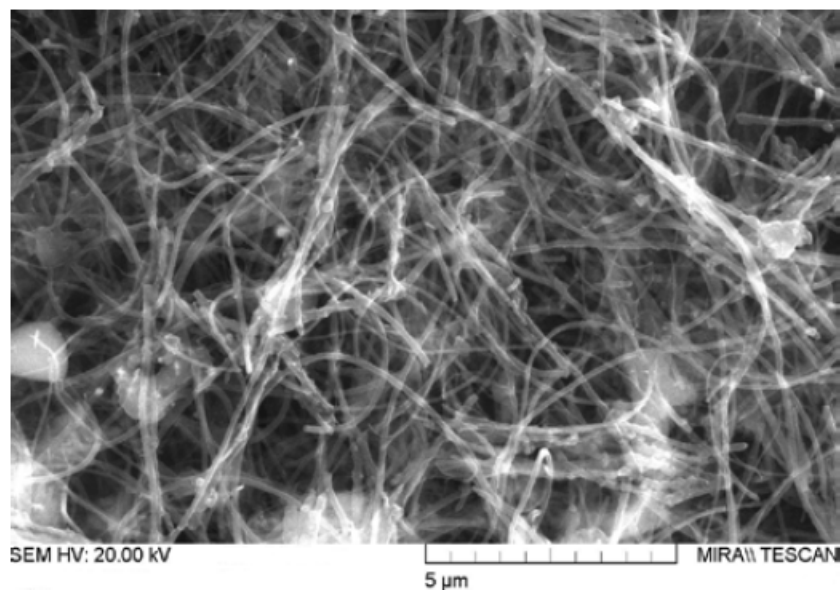


Рисунок 26 – СЭМ изображение МУНТ после УЗ

2.2. Особенности технологии введения углеродных нанотрубок в алюминиевую матрицу и получение композитов для исследований

Создание композитов с наноструктурами требует решения ряда технических задач: равномерное распределение наноструктур в матрице; создание условий, ограничивающих деструкцию наноструктур, и

образование нежелательных химических соединений при смешивании и консолидации композита.

На основании результатов множества предварительных экспериментов и анализа литературных данных, для получения конечного продукта был разработан технологический процесс, основные операции которого представлены на следующей схеме (рисунок 27):



Рисунок 27 – Схема лабораторной технологии получения композитов

Подробное описание основных операций технологического процесса:

I. Смешивание компонентов. Для получения материала с однородной структурой и, как следствие, для достижения высокого уровня механических свойств, компоненты в порошковой смеси должны быть равномерно распределенными. Ввиду интенсивного агломерирования МУНТ

был предложен способ приготовления смеси компонентов в несколько этапов:

1. Подготовка дисперсии матричного порошка ПАД-6* при УЗ обработке в этаноле в течение 30 мин.
2. Подготовка дисперсии МУНТ под воздействием УЗ в этаноле в течение 3 часов.
3. Смешивание в этаноле дисперсий компонентов при воздействии УЗ в течение ~ 1 часа.
4. Сушка смеси при 100 °С в течение 3 часов.

II. Формование и спекание (консолидация). Композиты получали путем ИПС в вакууме при одновременном механическом давлении. Импульсный постоянный ток подавался сериями по 12 импульсов, каждый по 3 мс, затем следовало 2 периода отключения по 2 мс.

Навески порошковых смесей, каждая по 7 г, загружали в графитовую пресс-форму диаметром 2 см.

Во избежание взаимодействия порошка с материалом пресс-формы, под основания пуансонов размещали графитовую фольгу.

Оптимальными параметрами спекания (при которых отсутствовали трещины на поверхностях заготовок, значительно замедлялась усадка, и плотность компактов существенно не увеличивалась) были выбраны: давление 50 МПа на протяжении всего спекания и нагрев со скоростью 40 °С/мин до температуры 600 °С с временем выдержки 20 мин.

Для оценки влияния времени спекания порошковых смесей на структуру и свойства компактов изотермическая выдержка при используемой температуре составляла 5, 20 и 40 мин.

После завершения процесса ИПС отключалась откачка воздуха, проводилось плавное снятие давления с пресс-формы. Далее спеченные компакты выпрессовывались после остывания пресс-формы до комнатной температуры.

В результате указанным образом подготавливалась серия образцов с различным содержанием и типом нанотрубок. Время выдержки образцов представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Время выдержки при спекании $t_{сп}$, мин

Образец	Исходные МУНТ	ФМУНТ (I тип)	ФМУНТ (II тип)
0 масс.% (контр. образец)	20		
0,1 масс.%	20	20	20
0,25 масс.%	20	20	-
0,5 масс.%	20	5, 20, 40	20
1 масс.%	20	20	-

2.2.1. Оборудование, применяемое при смешивании компонентов

Для получения дисперсии нанотрубок и алюминиевого порошка и последующего приготовления смесей использовались УЗ ванна САПФИР УЗВ-12 ТТЦ (рисунок 28а) и УЗ диспергатор УЗГ 12-0.1/22 (рисунок 28б), характеристики которых указаны в таблице 4.

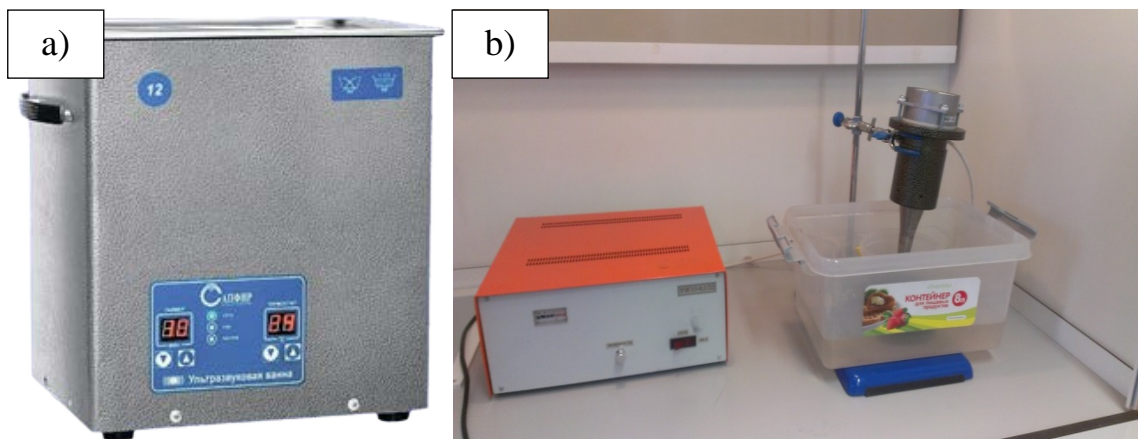


Рисунок 28 – Внешний вид установок: а) – САПФИР УЗВ-12 ТТЦ, б) – УЗГ 12-0.1/22

Таблица 4 – Технические характеристики УЗ установок

Характеристика	САПФИР УЗВ-12 ТТЦ	УЗГ 12-0.1/22
Частота, кГц	35	22
Мощность, кВт	0,2	0,1

2.2.2. Оборудование и технология спекания композиционных материалов

Спекание порошковых смесей проводилось при помощи установки ИПС LABOX 3010K (рисунок 29), принцип работы которой заключается в пропускании электрического тока через пуансоны и пресс-форму, в которой находится образец, с одновременным приложением давления по одноосной схеме.

Основные характеристики установки:

- усилие прессы – 300 кН;
- максимальное значение импульсного постоянного тока – 10000 А;
- максимальная температура – 2200 °С;
- спекание в вакууме – остаточное давление 6 Па.

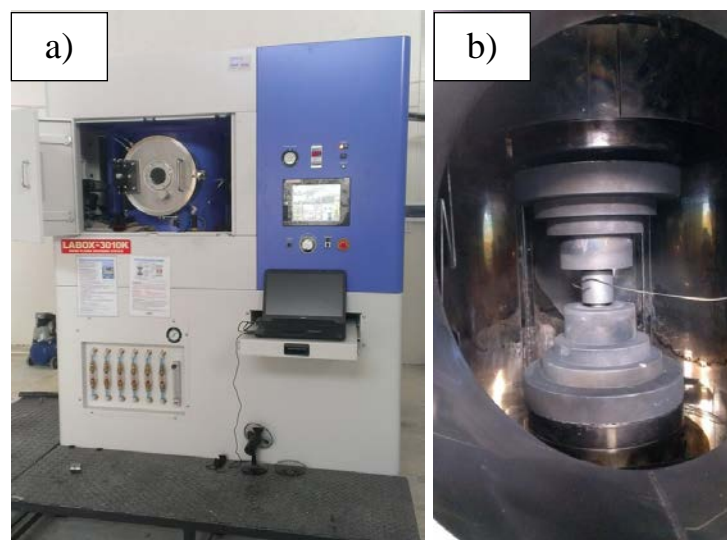


Рисунок 29 – Фотография установки ИПС: а) – общий вид;
 б) – рабочая камера

Программное обеспечение установки спекания позволяет фиксировать зависимость изменения силы тока, напряжения, температуры и уплотнения порошковой смеси от времени (рисунок 30). Характерный вид образца после спекания представлен на рисунке 31.

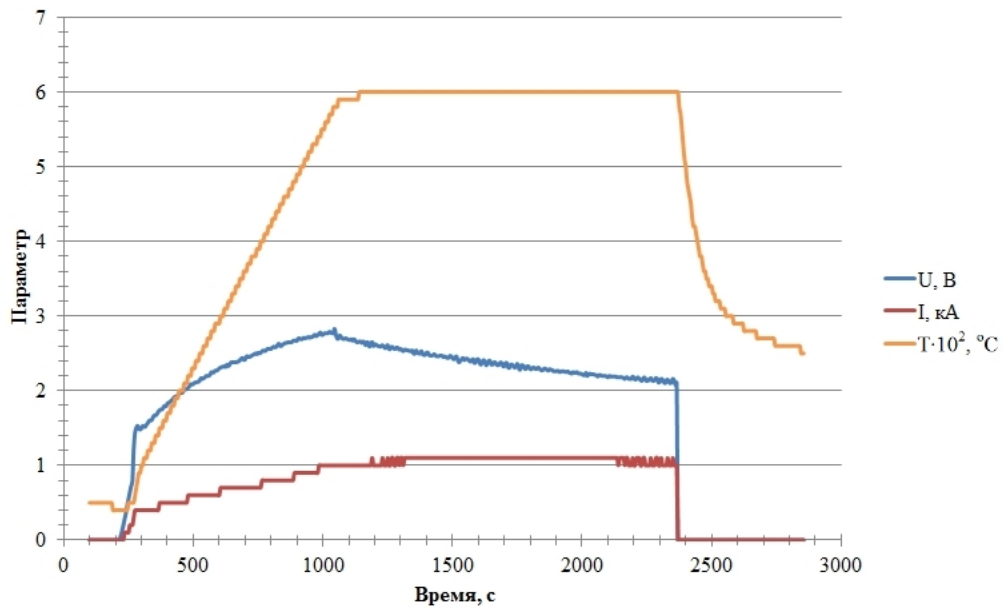


Рисунок 30 – Типовые зависимости физических величин при спекании

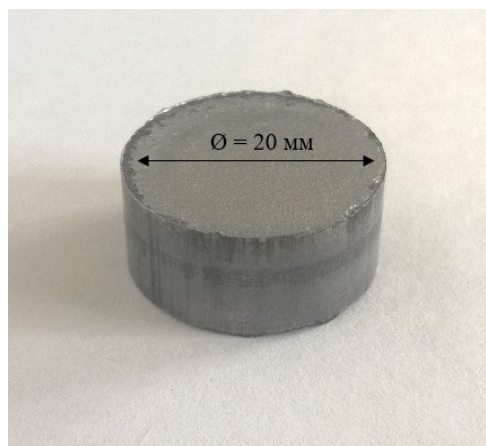


Рисунок 31 – Образец после ИПС

2.3. Методы исследования структуры и свойств композиционных материалов

Для проведения исследования требуется применение методов электронной микроскопии для получения, прежде всего, качественной информации о морфологии применяемых компонентов в исходном состоянии и микроструктурах композитов с описанием их структурных составляющих.

Для достижения этого было необходимо уделить внимание пробоподготовке объектов, как для СЭМ, так и ПЭМ, что представлено в разделах ниже.

Следует отметить, что оборудование, применяемое при исследовании композитов, поверено на момент выполнения диссертационной работы.

2.3.1. Сканирующая электронная микроскопия

С целью исследования морфологии исходных компонентов, микроструктуры и характера разрушения готовых композитов применялся метод СЭМ. Исследования осуществлялись с помощью прибора Phenom ProX с интегрированной системой энергодисперсионного анализа.

Характеристики СЭМ Phenom ProX:

- разрешение 25 нм;
- определение элементов от углерода до америция;
- диапазон увеличений в пределах 80–45 000 раз;
- ускоряющее напряжение 5, 10, 15 кВ.

Для приготовления шлифа образцы помещались в цилиндрические формы и заливались эпоксидным клеем. После застывания клея образцы в первую очередь шлифовались на алмазном диске и затем полировались в несколько этапов на установке Struers Labopol-5.

В связи с высокой вязкостью чистого алюминия после полировки образцы слегка протравливались для снятия поверхностного,

сильнодеформированного слоя раствором смеси кислот 2 HF : 3 HCl : 5 H₂SO₄ : 90 H₂O в течение 15 секунд с последующей промывкой дистиллированной водой (рисунок 32).



Рисунок 32 – Общий вид образца в держателе для исследования на СЭМ

2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Высокоразрешающий анализ микроструктуры исходных компонентов и композитов проводили на ПЭМ FEI Tecnai G2 с ускоряющим напряжением 200 кВ, разрешением 0,16 нм. Прибор позволяет проводить исследования в режимах светлого и темного полей, дифракционного контраста, энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), спектроскопического анализа методом характеристических потерь энергии электронами (EELS) с возможностью элементного картирования.

Образцы для ПЭМ утонялись в несколько этапов:

1. Механическая шлифовка на SiC диске до толщины 150 – 200 мкм с использованием установки Struers TegraPol.
2. Механическая шлифовка с использованием алмазной пасты (зернистость 7/10 мкм) до толщины 90 – 100 мкм.

3. Механическая шлифовка до толщины 30 – 40 мкм на приборе Gatan Model 656.

4. Ионная полировка на приборе Gatan Model 691 с энергией пучка ионов Ar^+ в 4 кэВ под углом 6° .

2.3.3. Рентгеноструктурный анализ

Для качественного и количественного фазового анализа образцов использовался дифрактометр Bruker D2 Phaser, в котором источником излучения служит рентгеновская трубка с медным анодом ($\lambda \text{ CuK}\alpha = 0,154 \text{ нм}$).

Дифракция рентгеновских лучей с образцов регистрировалась с шагом $\Delta 2\Theta = 0,02^\circ$ с длительностью 1 сек. Скорость вращения образцов составляла 10 об/мин.

Качественный анализ дифрактограмм проводился с использованием встроенного программного обеспечения DIFFRAC.EVA с базой данных кристаллических веществ ICDD PDF2.

Рентгеноструктурному анализу подвергали как исходные компоненты, так и полученные композиты.

2.3.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Исследование фазового состава исходных материалов и композитов проводили с использованием установки комбинационного рассеяния света (КРС) Renishaw inVia, включающей конфокальный оптический микроскоп на базе Leica DM 2500 M и детектора на основе двумерной CCD-матрицы $576 \times 384 \text{ пх}$.

Источниками возбуждающего излучения служил аргоновый ионный лазер с длиной волны 532 нм.

2.3.5. Химический анализ

Определение концентраций примесей в исходных компонентах проводилось на микрорентгенофлуоресцентном анализаторе Bruker M4 TORNADO с использованием рентгеновской трубки MCBM 50 – 0,6 В Rh (Родий). Диаметр области сканирования ~ 25 мкм. Рабочий режим трубки: U = 30 кВ, I = 350 мА. При анализе не определялась (и не учитывалась в расчетах) концентрация содержания в образцах элементов с атомным номером менее 6 (углерод) в силу особенностей методики.

2.3.6. Измерение плотности

Плотность образцов ρ измерялась методом гидростатического взвешивания в воде на аналитических весах согласно ГОСТ 20018-74. Масса образцов измерялась с точностью до 10^{-3} г.

Плотность определялась по следующей формуле:

$$\rho = \frac{m_1 \rho_{\text{спирта}} - m_2 \rho_{\text{воздуха}}}{m_1 - m_2}, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса образца на воздухе, m_2 – масса образца в воде.

2.4. Методы оценки механических свойств композиционных материалов

2.4.1. Измерение микротвердости по Виккерсу

Микротвердость композитов измерялась с использованием микротвердомера Qness Q10M методом Виккерса с нагрузкой 100 г и выдержкой 20 с при комнатной температуре. Нагрузка индентора выбиралась, исходя из захвата индентора всех структурных составляющих композита.

Перед измерением поверхность образца подготавливалась методом, описанным в п. 2.3.1.

На каждом образце проводилось не менее 10 измерений. Измерение размеров диагоналей отпечатков контролировалось вручную с помощью оптики прибора, и расчет микротвердости проводился по ГОСТ 9450-76. За результат принималось среднее арифметическое значение.

2.4.2. Прочностные испытания на статическое растяжение

Прочностные испытания на статическое растяжение проводили с помощью электромеханической испытательной машины w+b LFM 125 кН при комнатной температуре. Данные растяжения записывались в автоматическом режиме с помощью программного обеспечения DION pro. Спеченные таблетки методом электроэрозионной обработки нарезались на пластинки размерами $2 \times 8 \times 20$ мм³ для последующего приготовления плоских образцов для испытаний на статическое растяжение (рисунок 33).

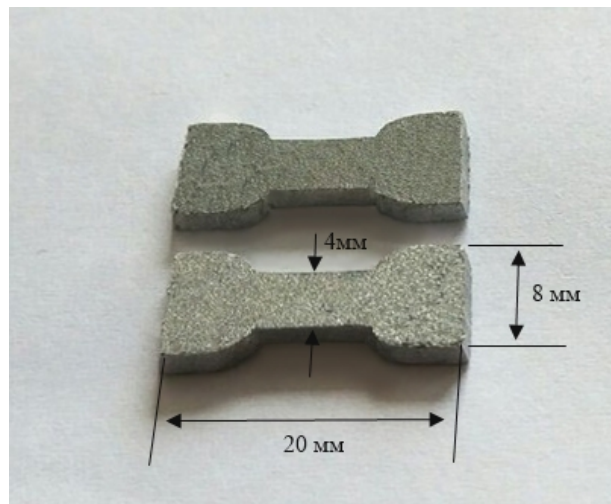


Рисунок 33 – Образцы для испытаний на статическое растяжение

Скорость испытания составляла 0,5 мм/мин с предварительной нагрузкой 50 Н (с целью исключения возможных неточностей, связанных с обжатием образца и выбором зазоров в самой машине).

По результатам испытаний были построены зависимости напряжения от деформации. Для каждого композита испытывалось не менее трех образцов, для которых рассчитывались средние значения предела прочности, условного предела текучести и относительного удлинения по ГОСТ 1497-84.

Выводы по главе 2

1. Представлены свойства и методы получения исходных материалов, использованных для получения композитов.
2. Отработаны основные элементы металлургических приемов в технологии получения композиционного материала на основе алюминия с различными типами МУНТ.
3. Получены представительные образцы композитов для исследования структуры и свойств. Определены оптимальные режимы пробоподготовки образцов для исследований методами электронной микроскопии.

Глава 3. Исследование структурно-фазового состава применяемых многостенных углеродных нанотрубок

3.1. Исследование строения углеродных нанотрубок методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа

По данным СЭМ длина исходных МУНТ после УЗ обработки в спирте уменьшается и составляет десятки микрон (рисунок 34а). Оба типа МУНТ после функционализации имеют более короткую длину фрагментов (~10 мкм), в связи с особенностью их получения (рисунок 34б). Подробное описание механизмов влияния УЗ на морфологию МУНТ приведено в работе [152].

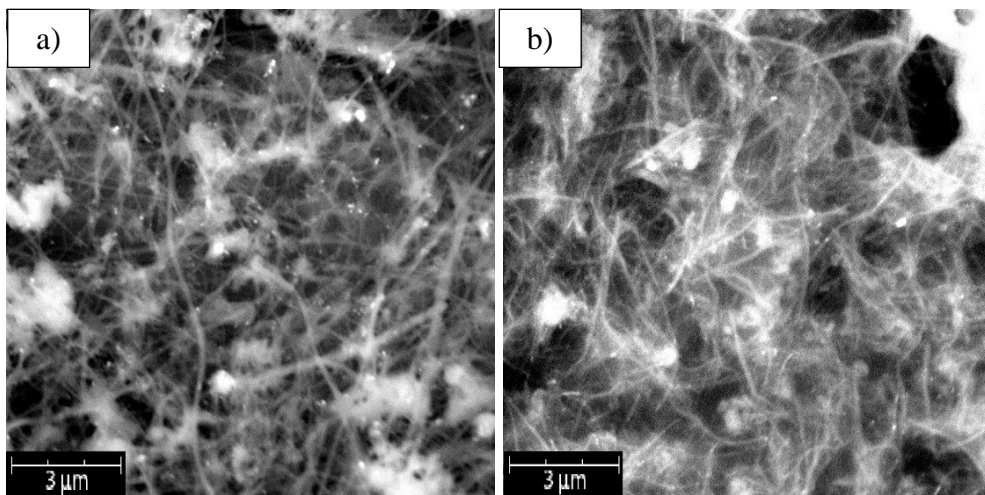


Рисунок 34 – СЭМ изображения: а) – исходные МУНТ после УЗ;
б) – ФМУНТ после УЗ

Как в исходных МУНТ, так и в ФМУНТ заметны частицы (рисунок 34), которые индицировались с помощью рентгеноструктурного анализа как Fe_3C ($2\theta \approx 38^\circ$ и 44°) и $\gamma\text{-Fe}$ ($2\theta \approx 45^\circ$), рисунок 35. Обнаружение данных фаз объясняется использованием ферроцена в качестве катализатора при получении нанотрубок [151]. Основной пик на дифрактограммах ($2\theta = 26^\circ$) соответствует дифракции на плоскостях, образуемых sp^2 -углеродными

графеновыми слоями. К МУНТ относятся также слабые пики $2\Theta \approx 43^\circ$ и 54° . Результаты рентгеноструктурного анализа согласуются с литературными данными для этого типа нанотрубок [153, 154]. Содержание железа в исходных МУНТ составляет 1,5 – 1,7 % по массе. При этом после проведения функционализации содержание железа уменьшается до 0,5 % по массе, что также подтверждается уменьшением интенсивности пика железа на дифрактограмме ФМУНТ (рисунок 35).

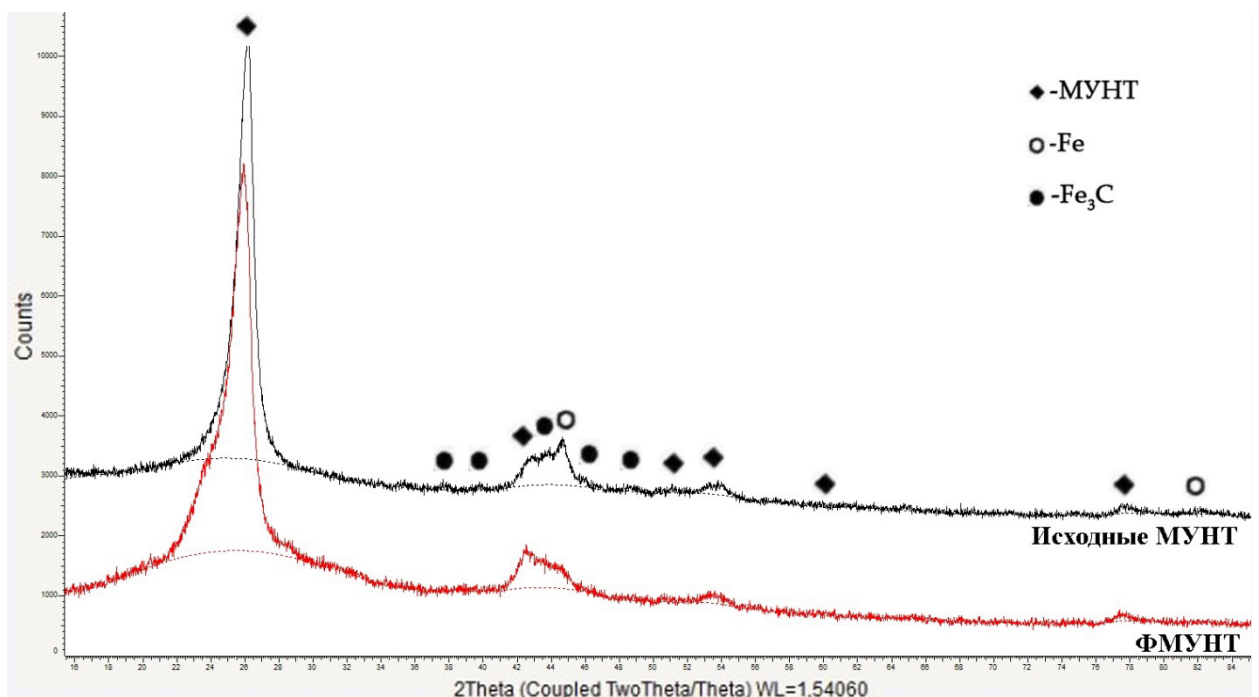


Рисунок 35 – Дифрактограммы МУНТ

Более детальное изучение морфологии используемых наноструктур на ПЭМ показывает, что трубки имеют широкий разброс по толщине, во всех образцах наблюдаются как толстые нанотрубки (диаметром 100 – 200 нм), так и тонкие (диаметром 10 – 50 нм). Средний внешний диаметр для всех использованных типов нанотрубок составляет ~ 70 нм. Микрофотографии исходных МУНТ представлены на рисунке 36.

Прослеживается содержание во внутренних каналах частиц катализатора размером, не превышающим 100 нм по длине (рисунках 36b, c).

Встречаются трубки как с открытыми, так и с закрытыми концами в форме полусфер (рисунки 36b, c). Присутствие преимущественно открытых концов свидетельствует о действии УЗ обработки.

МУНТ, подвергнутые функционализации в течение 70 мин, имеют более развитую дефектную поверхность по сравнению с исходными МУНТ (рисунки 36d–f). Таким образом обеспечивается требуемый эффект химической активации поверхности нанотрубок, что выражается в разрушении преимущественно поверхностных слоев нанотрубок с сохранением их основной структуры. Преимущественно эти процессы проявляются на нанотрубках диаметром более 40 нм. Более тонкие нанотрубки в меньшей степени подвергаются процессам деградации (рисунки 36d–f).

Проведение функционализации более 70 мин нецелесообразно, так как происходит избыточное разрушение атомных слоев с накоплением значительного количества аморфного углерода.

Морфология ФМУНТ после модифицирования триэтаноломином не изменяется (рисунок 36f). Основные характеристики всех типов МУНТ выделены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные характеристики использованных МУНТ

Образец	Средний размер (d – диаметр, l – длина)	Примеси
Исходные МУНТ	d ~ 70 нм, l > 10 мкм	Fe ~ 1,5 – 1,7 масс. % Fe ₃ C < 1 масс. %
ФМУНТ (I тип)	d ~ 70 нм, l ~ 10 мкм	Fe ~ 0,5 масс. %
ФМУНТ (II тип)		Fe ₃ C < 1 масс. %

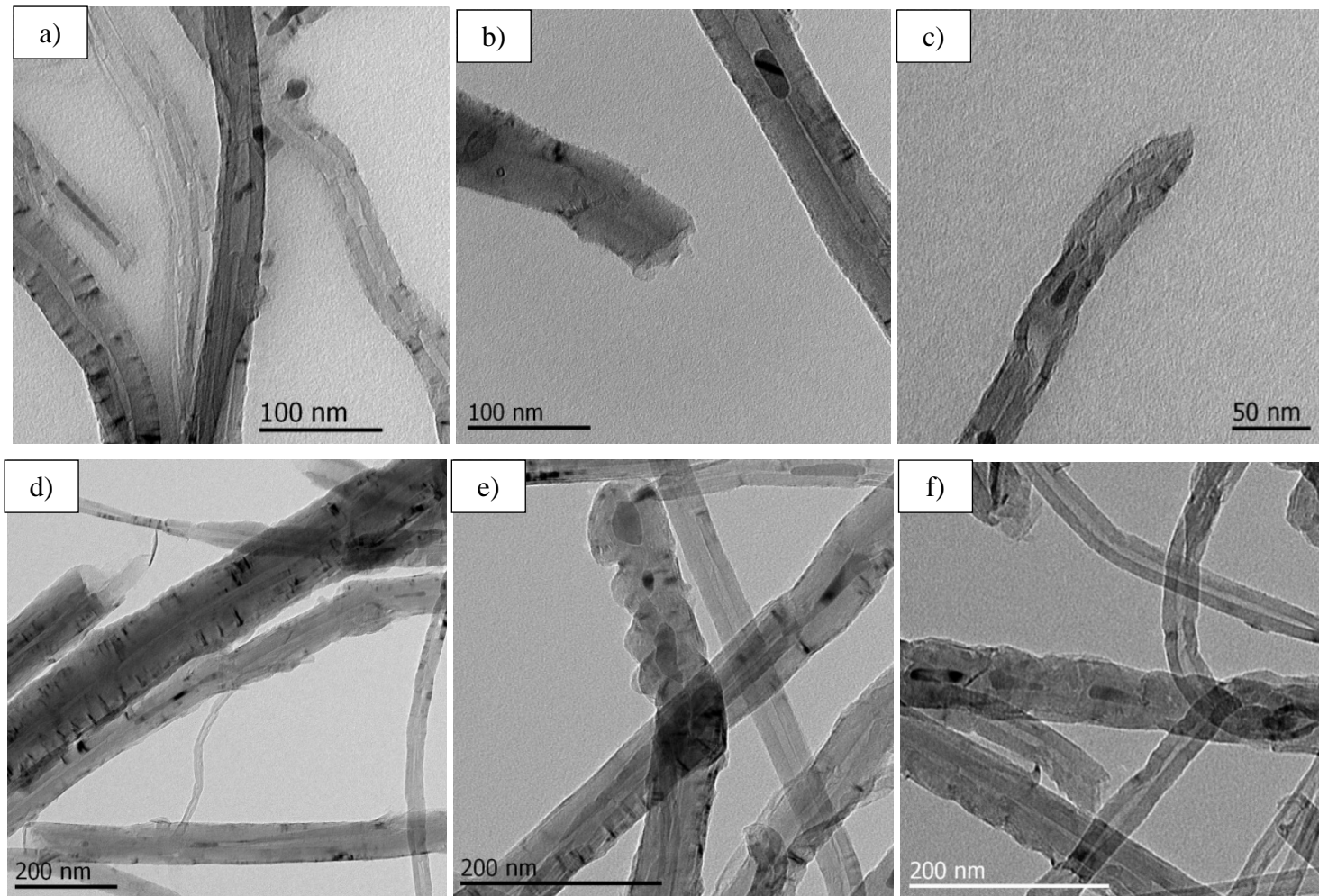


Рисунок 36 – ПЭМ изображения: а)–с) – исходные МУНТ; d), e) – ФМУНТ (I тип); f) – ФМУНТ (II тип).

3.2. Исследование многостенных углеродных нанотрубок методами колебательной спектроскопии

Результаты электронной микроскопии подтверждаются спектрами КРС на исходном препарате МУНТ.

Метод КРС с достаточной точностью идентифицирует структуру материала и присутствие в нем того или иного соединения. Благодаря этой особенности спектроскопия КРС является информативным и широко используемым методом исследования углеродных наноматериалов (графены, фуллерены, ОУНТ и МУНТ).

Согласно литературе спектры МУНТ имеют характерные особенности [22, 23, 31]. По наблюдаемым спектральным максимумам, их положению, ширине и относительной интенсивности можно судить о структурном состоянии материала. Наиболее характерными признаками спектров МУНТ являются:

- расщепление пика G на два примерно одинаковой интенсивности;
- значительная интенсивность линии D, близкая к G.

Пример такого спектра со всеми характерными чертами для МУНТ приведен ниже, на рисунке 37.

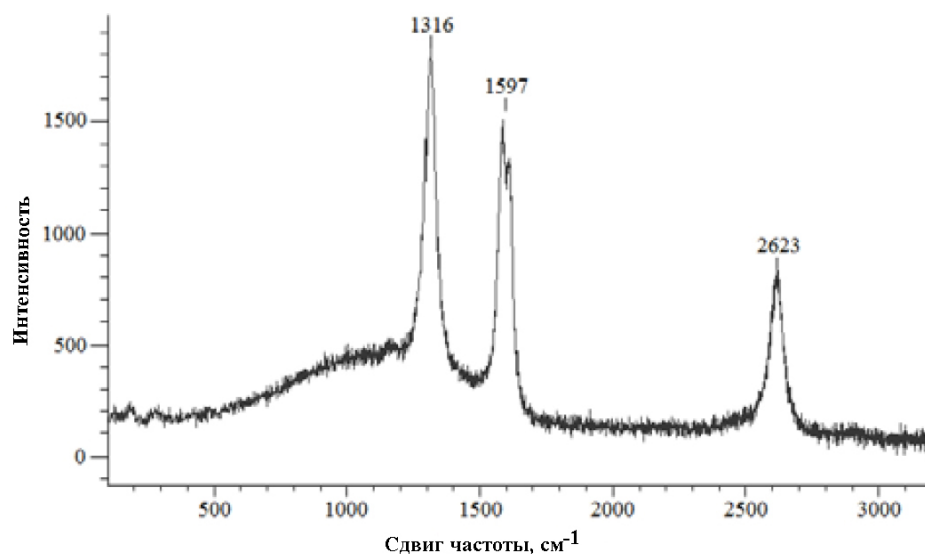


Рисунок 37 – Спектр КРС поверхности макроцилиндра из МУНТ

В спектре, показанном на рисунке 37, четко проявляется линия G с частотами 1597 и 1617 см^{-1} , соответствующая колебаниям sp^2 -гибридизированного углерода в графеновом листе. Сильная линия D на 1316 см^{-1} и ее вторая гармоника 2D на 2623 см^{-1} указывают на присутствие дефектов в нанотрубках.

Положения пиков КРС для МУНТ, подвергнутых функционализации, схожи с положениями пиков исходных МУНТ. Изменения касаются интенсивности основных пиков.

Для определения функциональных групп, присутствующих в материале, использовался метод инфракрасной спектроскопии. В спектрах исходных МУНТ присутствует широкая область поглощения в частотах 3000 – 3700 см^{-1} , что соответствует гидроксильным группам абсорбированной воды. Полосы поглощения 2921, 2851 см^{-1} относятся к колебаниям C–H групп, полоса 1600 см^{-1} характерна для связи C=C в МУНТ. После проведения функционализации эти пики не исчезают и появляются новые на частотах 1653, 1700, 1734 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи C=O [42].

Выводы по главе 3

1. Исследование морфологии МУНТ показало, что длина исходных МУНТ составляет десятки микрон, ФМУНТ ~ 10 мкм. Средний внешний диаметр для всех использованных типов нанотрубок составляет ~ 70 нм (см. таблицу 5).

2. Установлено, что исходные МУНТ содержат остатки катализатора, концентрация которого оценивалась по содержанию Fe и составила более 1,5 масс.%. Наличие соединений железа в полостях трубок может считаться дефектом, поскольку увеличивает удельный вес и изменяет физические свойства МУНТ. Проведение функционализации в смеси кислот

(70 мин) позволяет удалить некоторую часть металлических частиц до 0,5 масс.%.

3. Функционализация МУНТ необходима для активации поверхностных слоев и прививки к образованным дефектам преимущественно карбоксильных групп, обеспечивающих их эффективное взаимодействие с матричным материалом. Анализ микроскопических исследований показал, что функционализация в течение 70 мин затрагивает преимущественно верхние слои нанотрубок.

4. Проведенная совокупность исследований свойств, полученных МУНТ различного типа, находит соответствие с литературными данными, следовательно, указывает на целесообразность их использования в композиционных материалах.

Глава 4. Исследование влияния многостенных углеродных нанотрубок и технологических параметров на микроструктуру и свойства композиционных материалов на основе алюминия

4.1. Особенности распределения многостенных углеродных нанотрубок в порошке алюминия после совместного перемешивания

Главной задачей совместного смешивания компонентов композита является равномерное распределение упрочняющей фазы. Ввиду большой поверхностной энергии основной проблемой диспергирования является коагуляция (агломерирование) нанотрубок. Качество и уровень достигаемой дисперсии УНТ в порошке металла зависит от способа получения, обработки поверхности препарата и его исходного размера.

Использование жидкофазной УЗ обработки для получения порошковых смесей Al-МУНТ позволяет сохранить структуру поверхности и достичь необходимой однородности последних, тогда как применение высокоэнергетических механических способов перемешивания в мельницах различного типа (механическое легирование) приводит к деструкции нанотрубок и образованию карбидной фазы уже до процесса консолидации [82, 100, 127, 137].

Стоит отметить, что смешивание исходных МУНТ с порошком алюминия вызывало определенные трудности, в отличие от ФМУНТ. Еще до стадии объединения дисперсий компонентов исходные МУНТ демонстрировали худшую стабильность дисперсии в этаноле, и за короткое время (в течение нескольких секунд) объединялись в массивный сгусток и выпадали в осадок, в то время как дисперсии обоих типов ФМУНТ сохранялись долгое время (рисунок 38).



Рисунок 38 – Дисперсии использованных МУНТ

Однородность распределения нанотрубок в порошковых смесях после УЗ в течение 1 часа оценивалась по СЭМ изображениям (рисунок 39).

В образце с исходными МУНТ не удалось достигнуть необходимой равномерности, видны многочисленные крупные агломерации размером 20 – 50 мкм и более в виде крупных жгутов и многочисленных переплетений (рисунки 39b, c). В случае использования ФМУНТ обоих типов наблюдаются отдельные трубки длиной в среднем ~10 мкм, равномерно распределенные в порошке алюминия (рисунки 39e, f) и небольшое количество агломераций существенно меньшего размера (10 – 30 мкм), концентрация которых уменьшается вместе с уменьшением концентрации нанотрубок (рисунок 39d). 0,1 масс. % ФМУНТ является наиболее удачной концентрацией, при которой агломераций обнаружить не удалось.

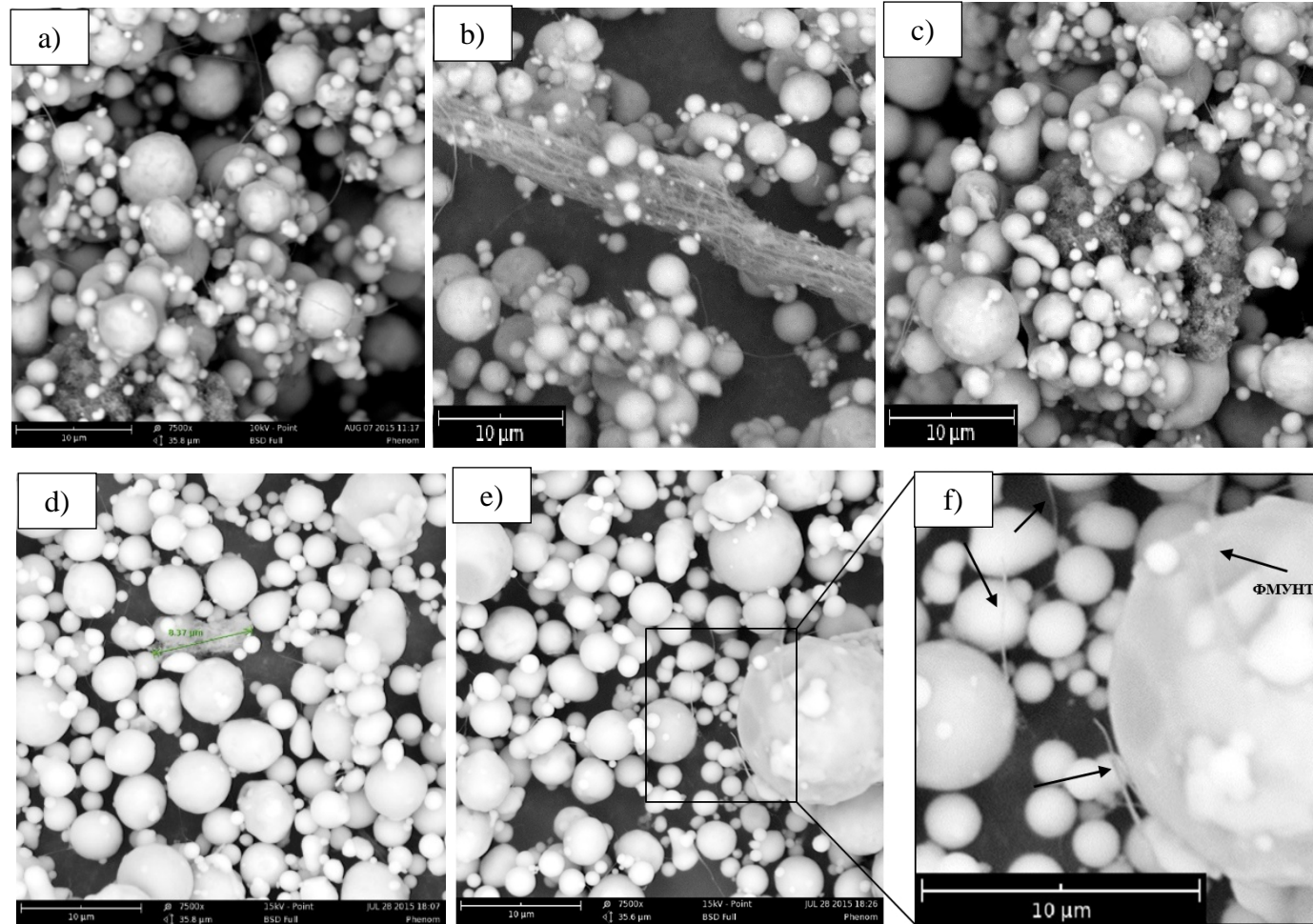


Рисунок 39 – СЭМ изображения порошковых смесей: а)–с) – Al-0,5 масс.% исходные МУНТ, д)–ф) – Al-0,5 масс.% ΦМУНТ (I тип).

4.2. Исследование влияния искро-плазменного спекания на структурно-фазовый состав алюмоматричных композитов с многостенными углеродными нанотрубками

Спекание является одним из наиболее важных технологических процессов, так как в решающей степени определяет конечные свойства получаемых материалов и изделий. Спекание многофазных композиционных систем методом ИПС, описанным в Главе 2, сопровождается рядом сложных взаимозависимых электрических, тепловых и других физико-химических явлений, быстропротекающих одновременно или последовательно.

С целью описания стадий, происходящих при ИПС композиционных материалов Al-МУНТ, следует уделить внимание микроструктурным исследованиям методами электронной микроскопии, включающим рассмотрение и оценку: характера спекания частиц Al, степени разрушения оксидной пленки, расположения и сохранности МУНТ, наличия образования карбидной фазы.

4.2.1. Микроструктура композитов после искро-плазменного спекания

Теоретическая плотность алюминия, по литературным данным, составляет $2,69 \text{ г/см}^3$. При наличии оксидной пленки ($\rho = 3,99 \text{ г/см}^3$) на частицах алюминия плотность спеченного порошка алюминия может превышать указанное значение [155]. С учетом результатов гранулометрического анализа и наличия на поверхности частиц оксидной пленки толщиной 25 нм (рисунок 40) расчетная (теоретическая) плотность спеченного алюминиевого порошка составила $2,74 \text{ г/см}^3$ [156].

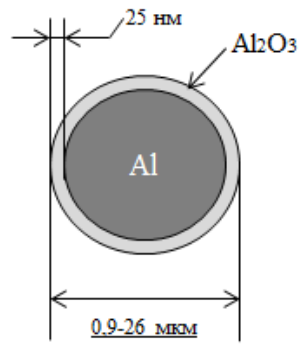


Рисунок 40 – Схема для расчета теоретической плотности порошка Al

Относительные плотности полученных образцов после ИПС приведены в таблице 6. Более резкое падение плотности наблюдается у образцов с исходными МУНТ при увеличении их концентрации, что связано с худшим достижением равномерного распределения и увеличением агломераций трубок на стадии смешивания. Агломерации нанотрубок в структуре композита, как и поры, выступают в роли концентраторов напряжений, что будет приводить к значительному снижению механических характеристик материала [8].

Таблица 6 – Относительные плотности полученных композитов

при $t_{\text{сп}} = 20$ мин, %

Образец	Исходные МУНТ	ФМУНТ (I тип)	ФМУНТ (II тип)
0 масс. % (контр. образец)	98,64±0,01		
0,1 масс. %	98,58±0,02	98,60±0,01	98,60±0,01
0,25 масс. %	98,26±0,02	98,43±0,02	-
0,5 масс. %	97,65±0,03	98,30±0,02	98,16±0,02
1 масс. %	95,79±0,03	97,66±0,03	-

На рисунке 41 представлена микроструктура спеченного порошка алюминия при температуре 600°C с давлением прессования 50 МПа без МУНТ (контрольный образец). Заметны небольшие равномерно

распределенные поры размером 300 – 700 нм. Границы между исходными частицами порошка алюминия не выражены.

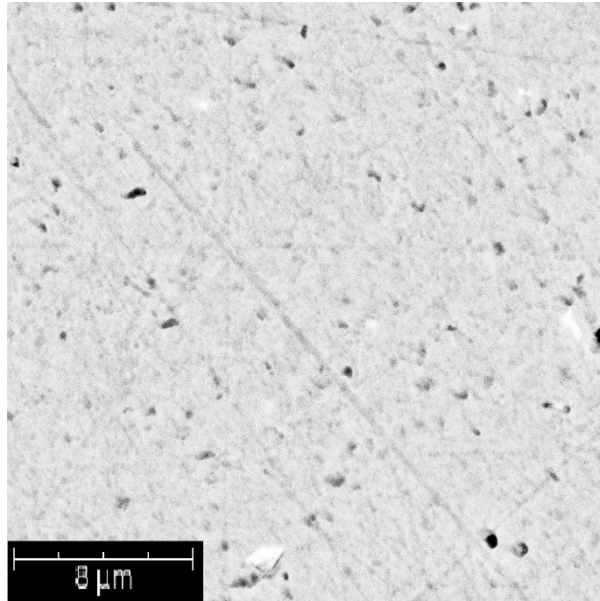


Рисунок 41 – СЭМ изображение микроструктуры контрольного образца после ИПС

Ниже показана микроструктура образцов алюминия с добавлением ФМУНТ (I тип) с концентрацией 0,1; 0,25; 0,5 и 1 масс.% (рисунок 42).

При увеличении концентрации нанотрубок протяженность пустот по границам зерен увеличивается и при максимальной концентрации трубок каждая частица алюминия ограничена «темными» областями толщиной 100 – 400 нм (рисунок 42d). Ввиду нанометрового размера расположение МУНТ в структуре материала с помощью методов СЭМ выявить не удастся. Возможно обнаружить только крупные скопления наноструктур размером более 1 мкм.

Агломерации трубок, обнаруженные на этапе смешивания компонентов, после спекания сохраняют свои размеры и форму, на рисунках 42с, d указаны стрелками.

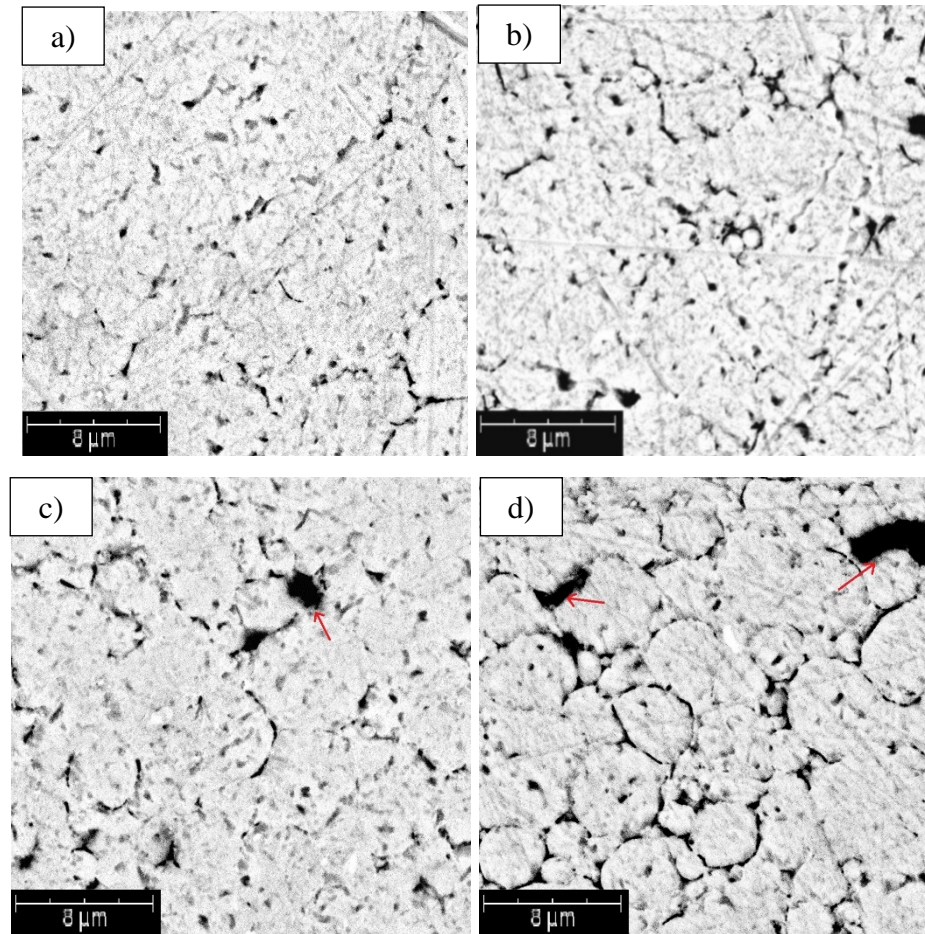


Рисунок 42 – СЭМ изображения микроструктуры таблеток после ИПС при 600 °С, $t_{\text{сп}} = 20$ мин:

a) – Al-0,1 масс.% ФМУНТ (I тип); b) – Al-0,25 масс.% ФМУНТ (I тип); c) – Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип);

d) – Al-1 масс.% ФМУНТ (I тип)

Микроструктура образцов с исходными МУНТ, в связи с худшим распределением нанотрубок, насыщена большим количеством крупных агломераций размером до 150 мкм (рисунок 43).

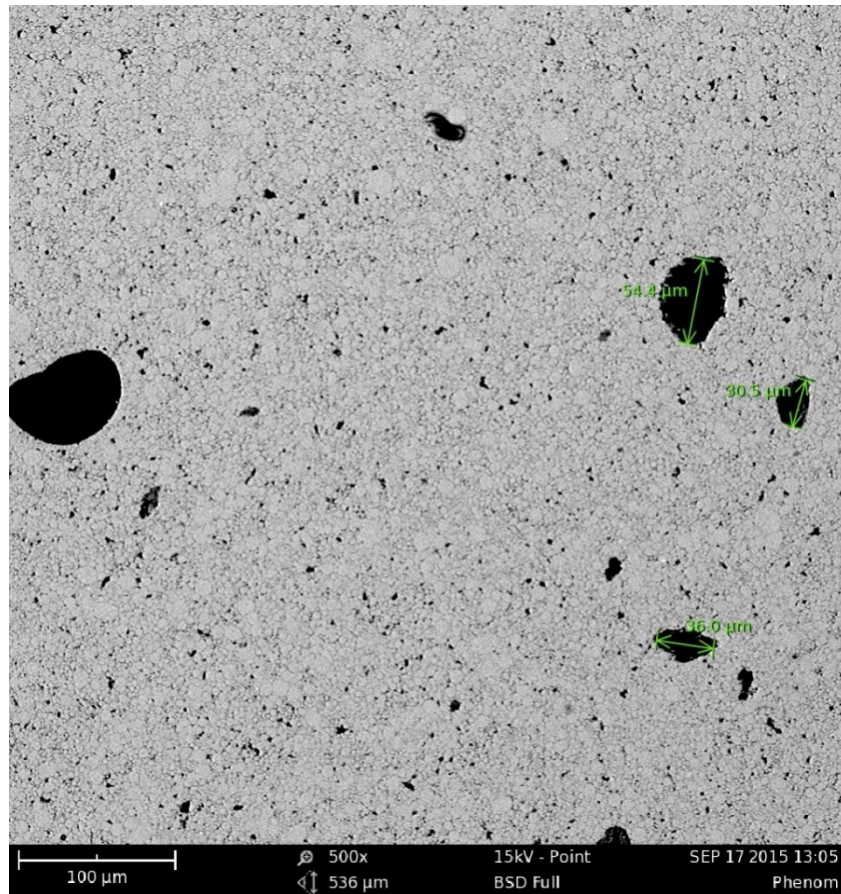


Рисунок 43 – СЭМ изображения микроструктуры композита Al-1 масс.%
исходные МУНТ

Спекание порошка алюминия в области агломерации МУНТ в виде жгута не зависит от положения агломерации относительно направления прохождения тока при спекании.

Вероятно, агломерация МУНТ имеет лучшую проводимость, как в продольном, так и в поперечном направлении относительно протекания тока в образце при ИПС, по сравнению с порошком алюминия с учетом плохо проводящей оксидной пленкой на его поверхности.

На рисунке 44а в случае, когда агломерация в виде жгута ориентирована вдоль направления протекания тока, спекаемость порошка

алюминия в области боковых краев жгута МУНТ проходит менее эффективно (рисунок 44с), в отличие от областей у основания агломерации (рисунок 44b, d).

Спекаемость частиц алюминия в случае расположения жгута МУНТ поперек прохождения тока представлена на рисунке 45.

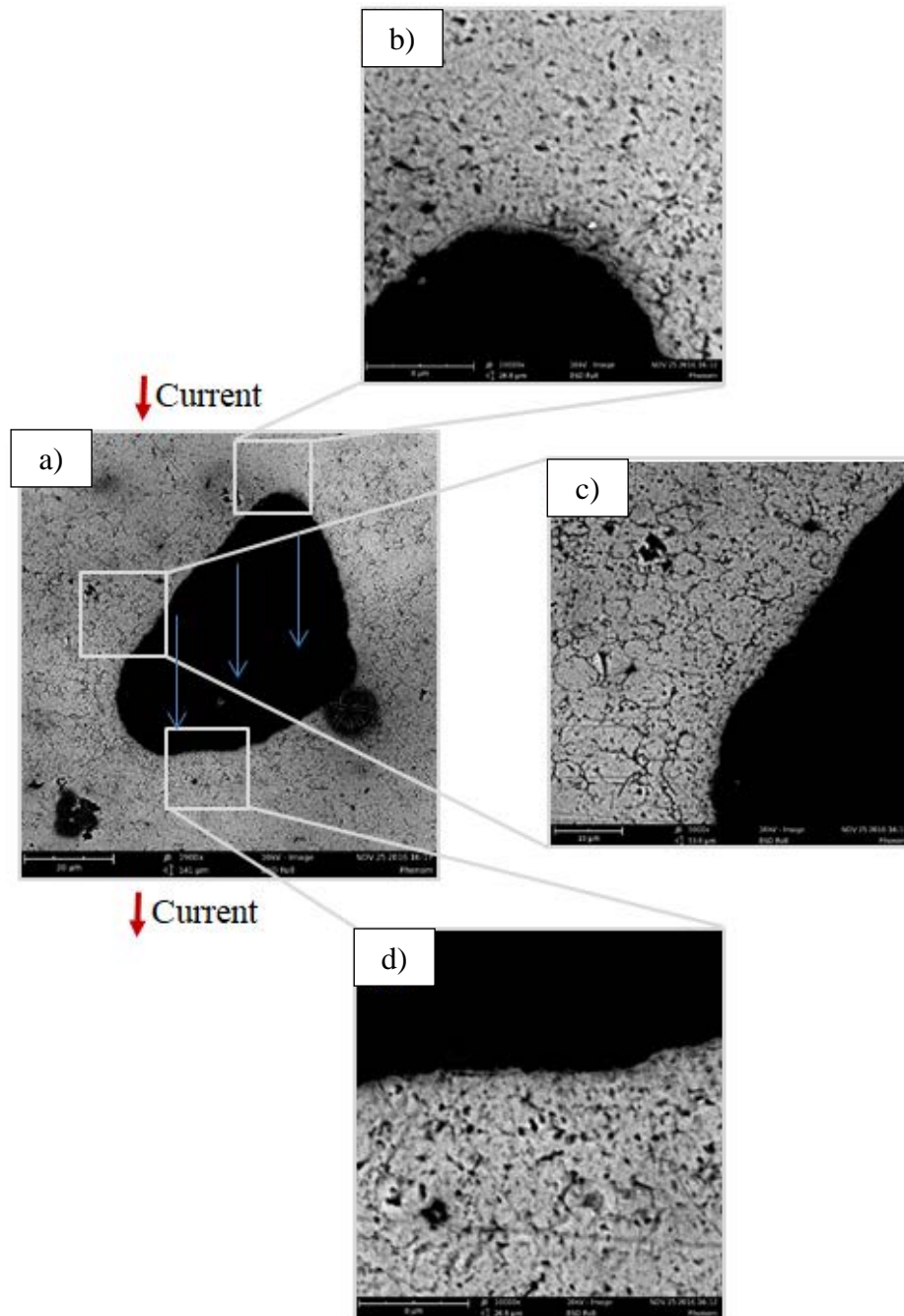


Рисунок 44 – а) – Микроструктура в области агломерации исходных МУНТ, б)–d) –увеличенные изображения. Стрелками обозначена ориентация МУНТ в агломерации

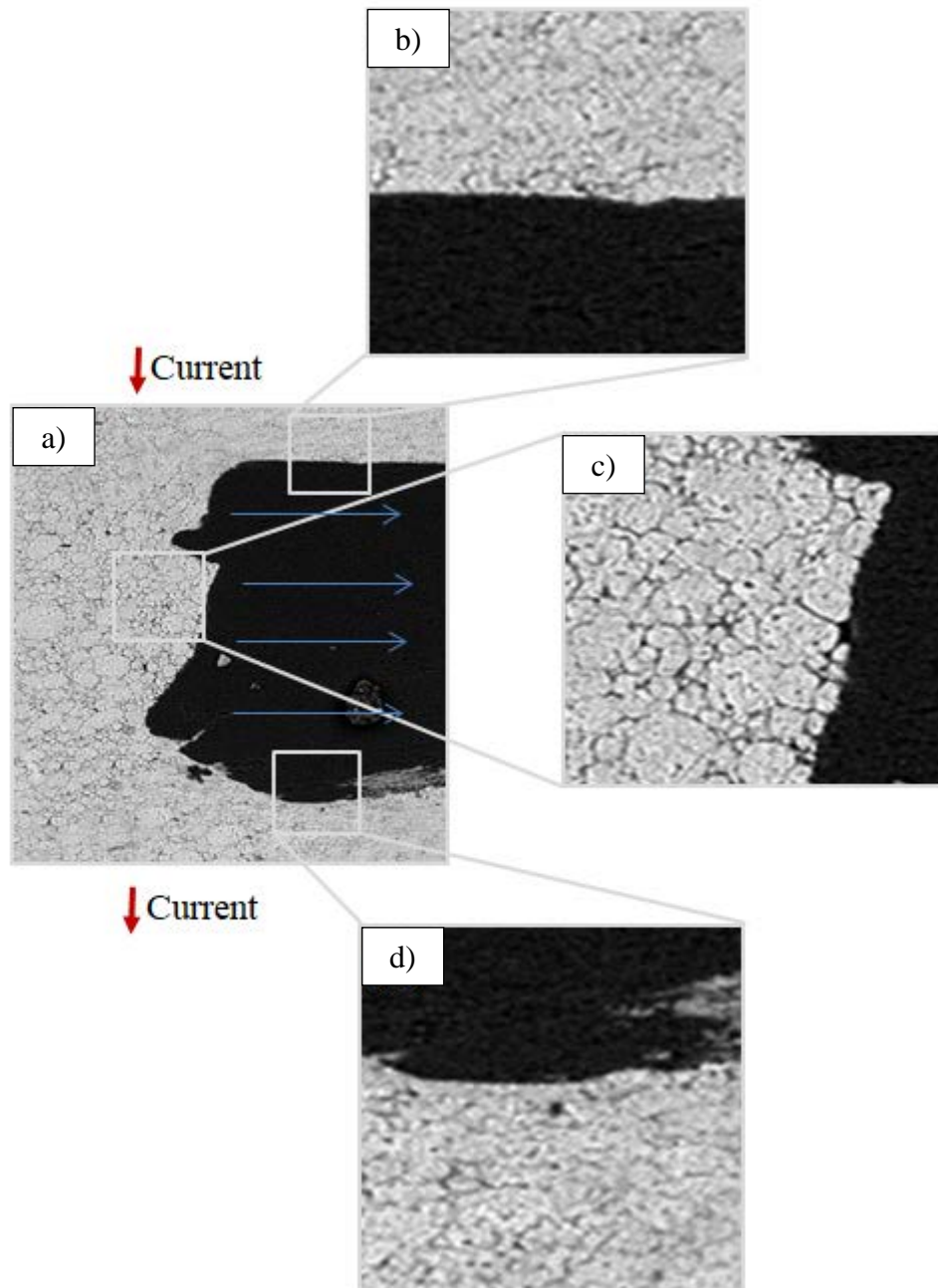


Рисунок 45 – а) – Микроструктура в области агломерации исходных МУНТ, б)–д) – увеличенные изображения. Стрелками обозначена ориентация МУНТ в агломерации

Более детальное изучение микроструктуры образцов проводилось методом ПЭМ с целью обнаружения нанотрубок в матрице, описания границы раздела матрица-МУНТ и регистрации фаз, образованных при химическом взаимодействии компонентов композита.

При анализе микроструктуры контрольного образца на ПЭМ прослеживаются зерна с четкой границей раздела (рисунок 46а). Размер зерен в большей степени лежит в пределах от 1 до 6 мкм, что соответствует размеру исходных частиц порошка. Оксидная пленка претерпевает разрушение в процессе спекания на фрагменты с характерным размером 20 – 30 нм, которые преимущественно сосредоточены по границам зерен (исходных частиц) алюминия (рисунки 46б, с). Химический анализ наблюдаемых фрагментов определялся методом EELS (рисунок 47).

Исследования структуры образцов после обычного спекания или горячего прессования показывали сохранение оксидной пленки на порошках алюминия (рисунок 48) [157-159]. Разрушение слоя Al_2O_3 при ИПС ведет к появлению зон полного спекания частиц алюминия, свободных от оксида (обозначены стрелками) (рисунки 46б, с). В связи с локальностью анализа наличие пор, наблюдаемое на СЭМ, обнаружено не было.

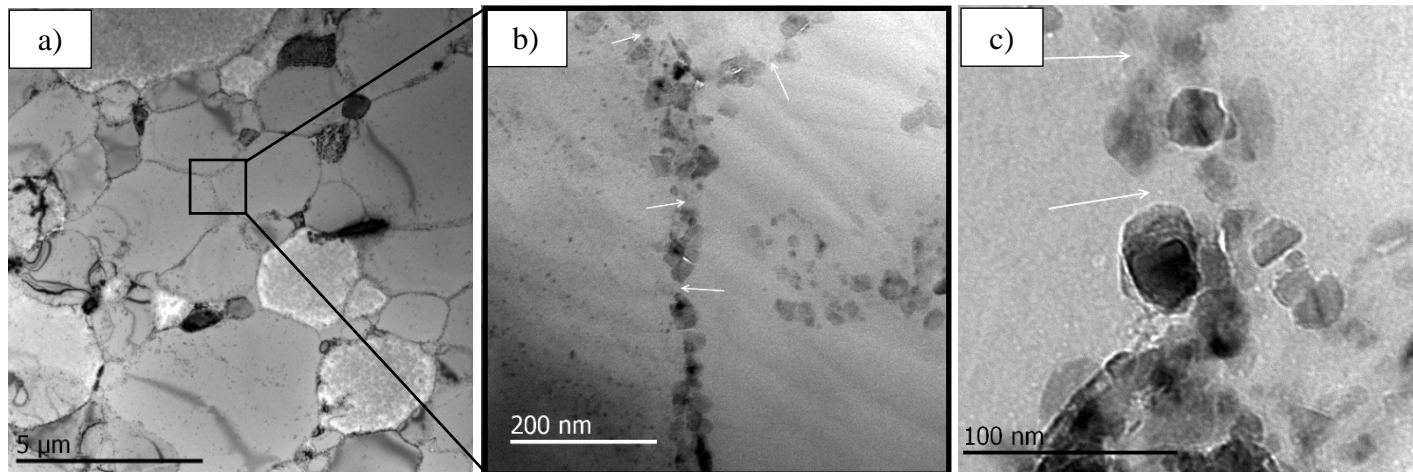


Рисунок 46 – Микроструктура контрольного образца (Al без МУНТ): а) – общий вид; б), с) – граница зерен с фрагментами разрушенного слоя Al_2O_3

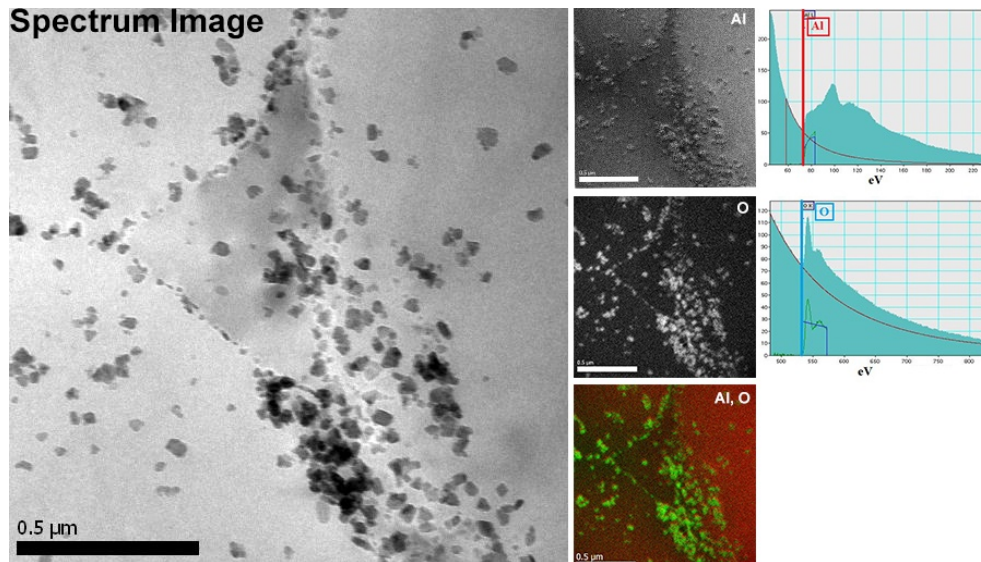


Рисунок 47 – Результаты химического анализа методом EELS в выбранной области контрольного образца

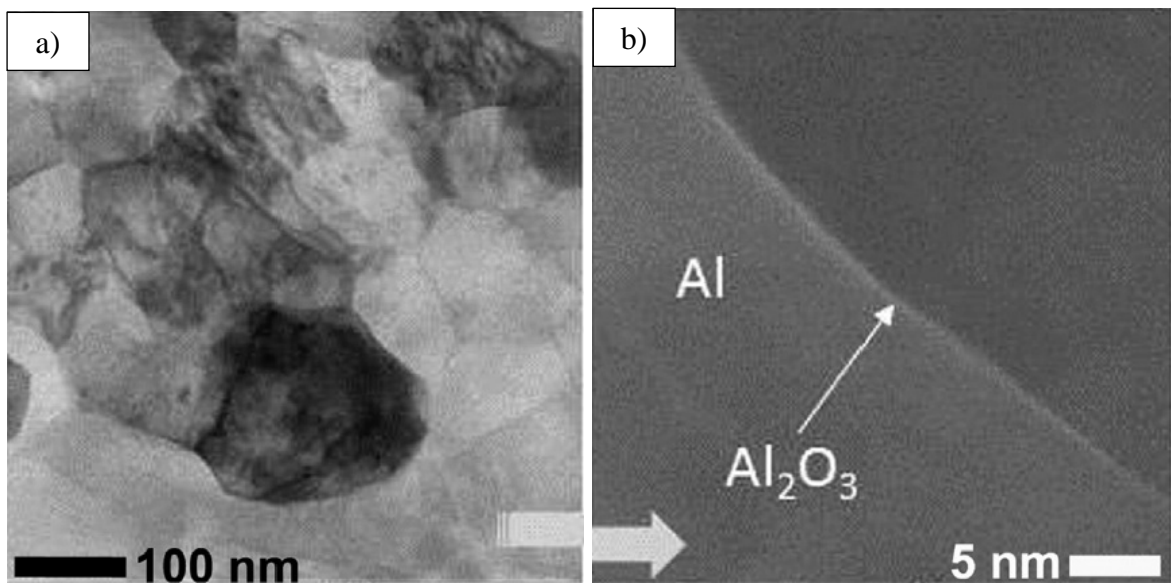


Рисунок 48 – ПЭМ микроструктура порошка алюминия после горячего прессования 450°C: а) – общий вид зерен, б) – граница зерен [157]

С увеличением концентрации нанотрубок эффективность разрушения оксидной пленки снижается, что объясняет увеличение протяженности пустот по границам зерен на СЭМ изображениях (см. рисунок 42).

Результаты измерения характерного размера фрагментов Al_2O_3 в зависимости от концентрации нанотрубок, проведенного по результатам

ПЭМ более чем в десяти областях для каждого образца, представлены на рисунке 49.

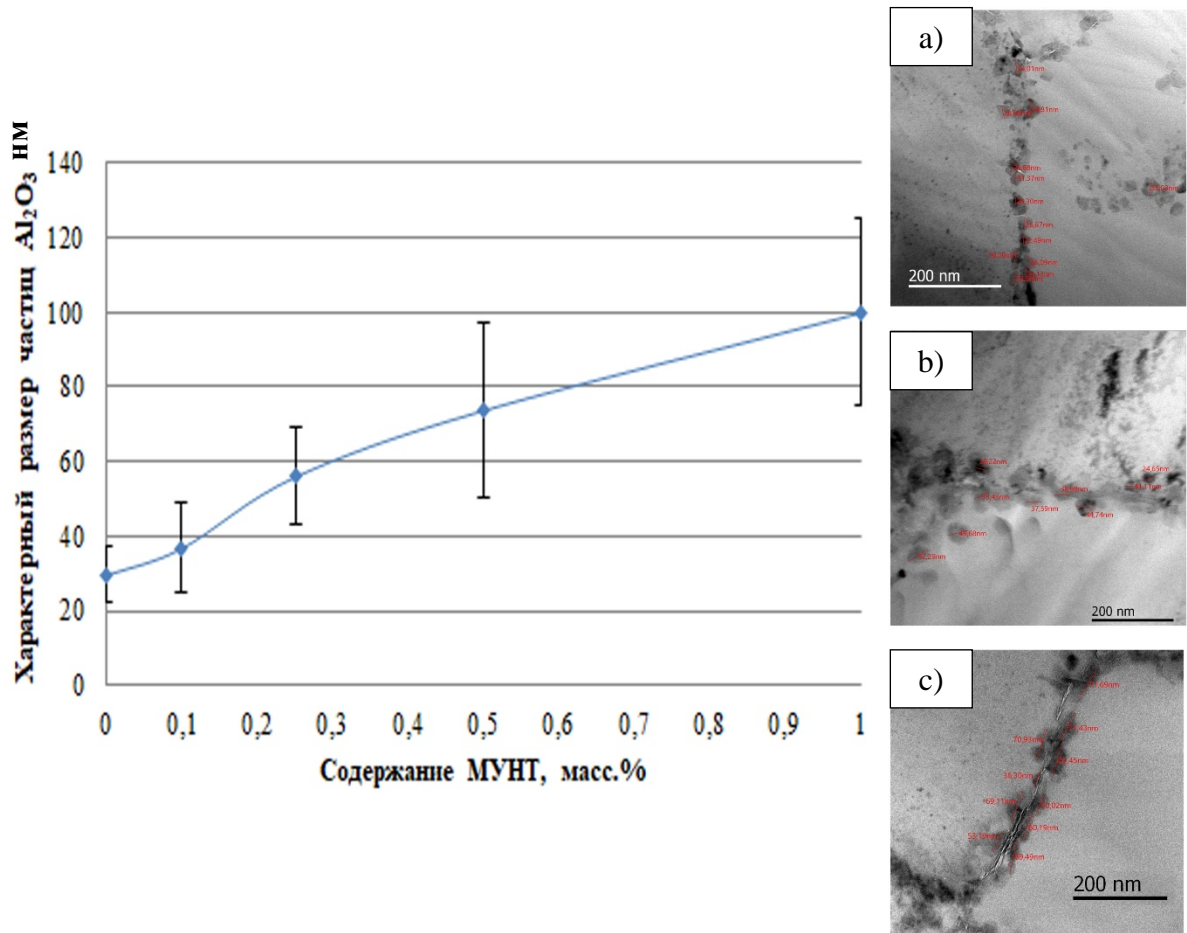


Рисунок 49 – Результаты измерения характерного размера фрагментов Al_2O_3 в зависимости от концентрации МУНТ: а) – контрольный образец, 0 масс. % МУНТ, б) – Al-0,1 масс.% ФМУНТ, с) – Al-0,5 масс.% ФМУНТ

Таким образом, со снижением эффективности разрушения слоя Al_2O_3 на приведенных ПЭМ изображениях (рисунок 50) в структуре композитов наблюдается уменьшение количества зон полного спекания частиц порошка алюминия, прослеживается увеличение количества и размера пор между частицами порошка металла.

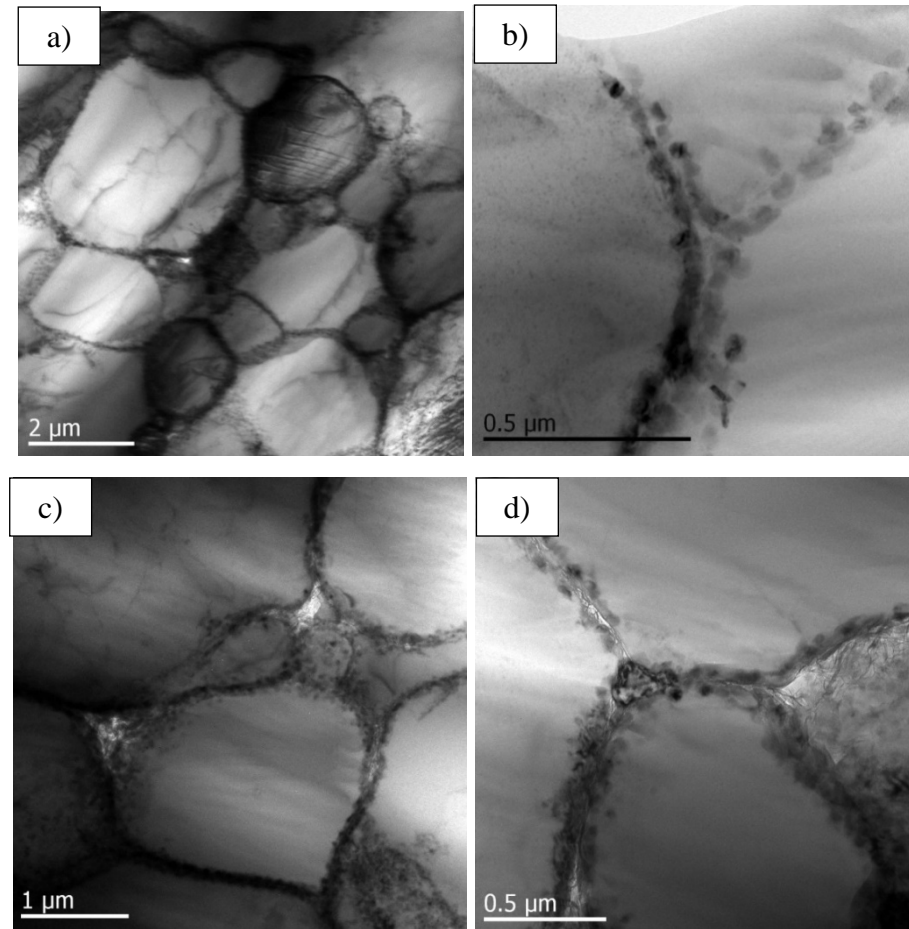


Рисунок 50 – ПЭМ изображения микроструктур композитов: а), б) – Al-0,1 масс.% ФМУНТ (I тип); в), д) – Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип)

В структуре исследуемых композитов Al-МУНТ в областях с наноструктурами наблюдается несколько различных особенностей, представленных ниже.

Преимущественно, отдельные МУНТ и их агломерации, как ожидается, встречаются по границам зерен матрицы, о чем дополнительно свидетельствует энергодисперсионный анализ EDX (рисунок 51).

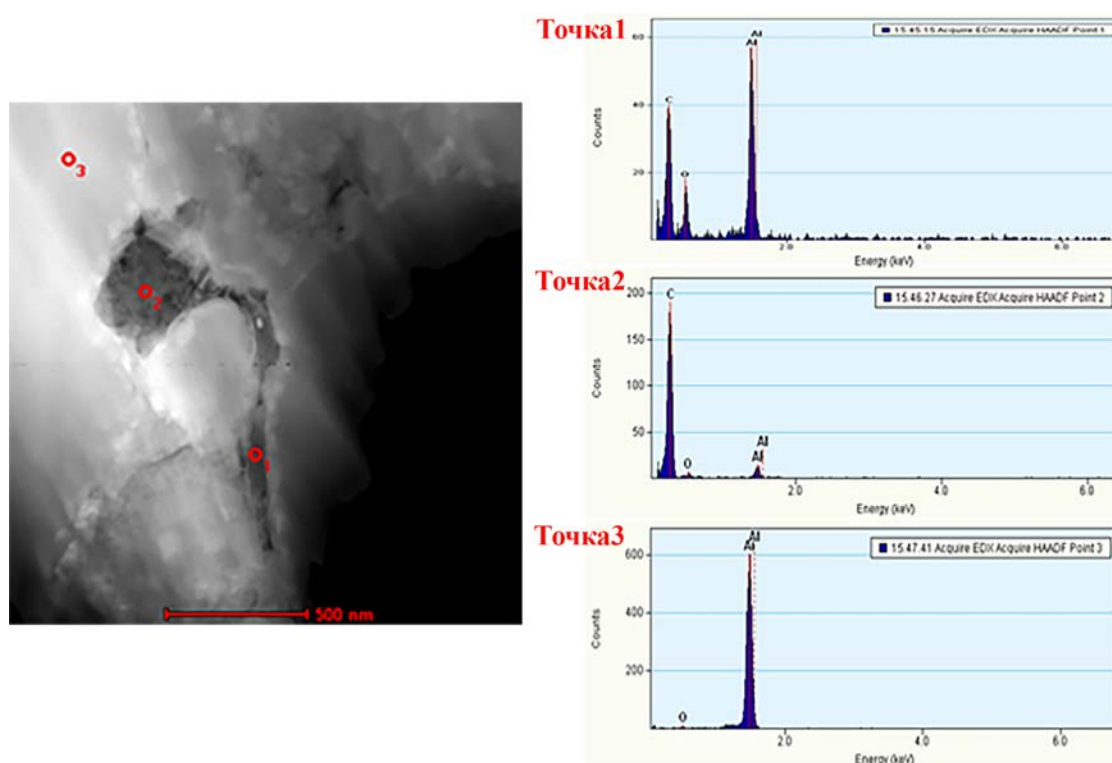


Рисунок 51 – Результаты энергодисперсионного анализа образца Al-0,5 масс.% ФМУНТ. Точка 1 – область с ФМУНТ; точка 2 – область с агломерацией ФМУНТ; точка 3 – зерно Al

С увеличением содержания нанотрубок между зернами алюминия и боковой поверхностью (относительно оси) наноструктур прослеживается увеличение характерных несплошностей/пустот. Исходя из этого, в образцах с содержанием МУНТ 0,25 масс. % и более ширина данных областей лежит в пределах от 10 до 50 нм (стрелки на рисунке 52).

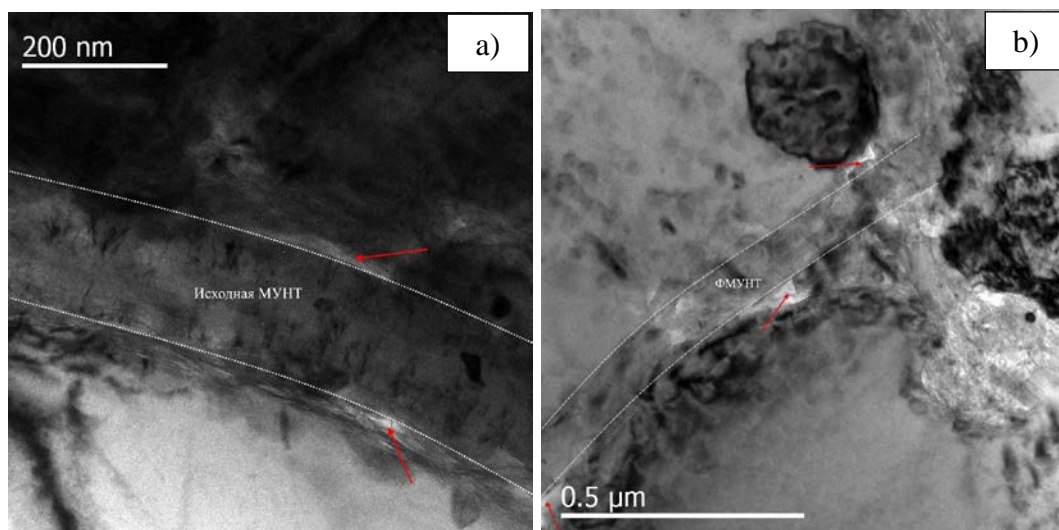


Рисунок 52 – ПЭМ изображение микроструктуры композитов:

а) – Al-0,25 масс.% исходные МУНТ, б) – Al-0,5 масс.% ФМУНТ (II тип)

Образцы с 0,1 масс.% ФМУНТ обоих типов имеют наименьшее количество подобных областей, связанных с отсутствием взаимодействия компонентов композита, ширина которых невелика (не более 3 – 5 нм, стрелка на рисунке 53), по сравнению с образцами, где содержание нанотрубок составляет 0,25 масс.% и более.

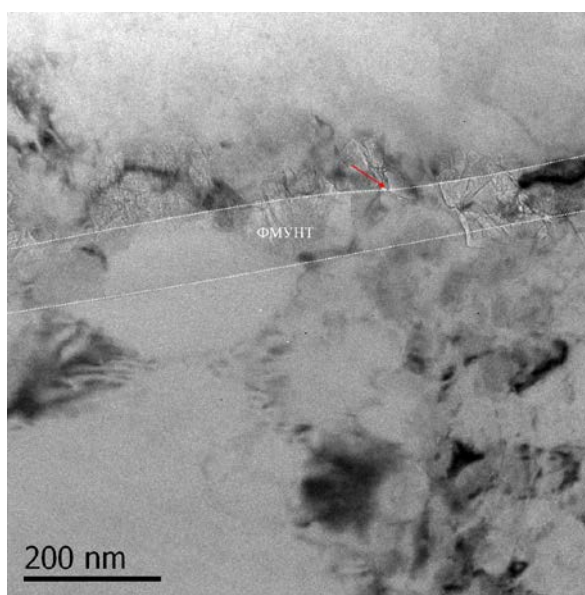


Рисунок 53 – ПЭМ изображение микроструктуры композита Al-0,1 масс.% ФМУНТ (I тип)

Несмотря на твердотельный характер спекания ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$), часть трубок обнаруживается внутри алюминиевых зерен, что может быть объяснено локальным плавлением матрицы. Авторы других работ подтверждают возможность образования жидкой фазы металла в процессе ИПС [84, 121, 160]. На рисунке 54 представлены результаты моделирования фактической температуры между двумя частицами порошка в зависимости от количества контактов между ними. Данные моделирования аналогичны параметрам спекания, использованным в настоящем исследовании ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) [120, 160].

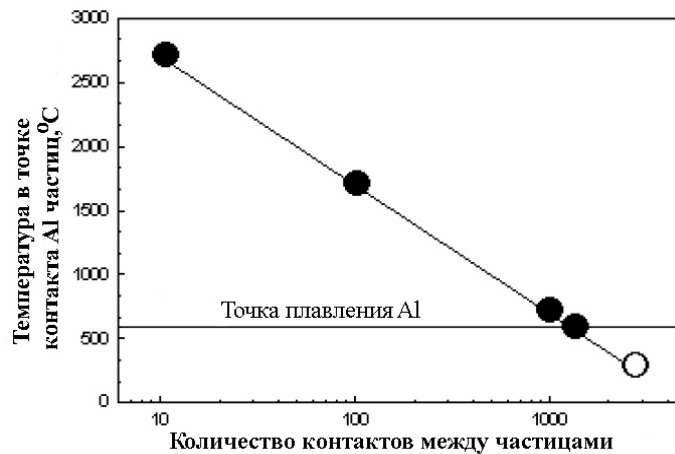


Рисунок 54 – Результаты моделирования температуры между двумя частицами Al при ИПС [160]

Поэтому важным условием ИПС является сохранность структуры нанотрубок при их контакте с жидкой фазой матрицы.

По представленным ПЭМ изображениям оба типа ФМУНТ, обнаруженные внутри зерен матрицы, вне зависимости от морфологии, сохраняют свою структуру (рисунок 55). Наличие полярных групп на поверхности наноструктур, по всей видимости, приводит к ограничению протекания химической реакции образования Al_4C_3 [121].

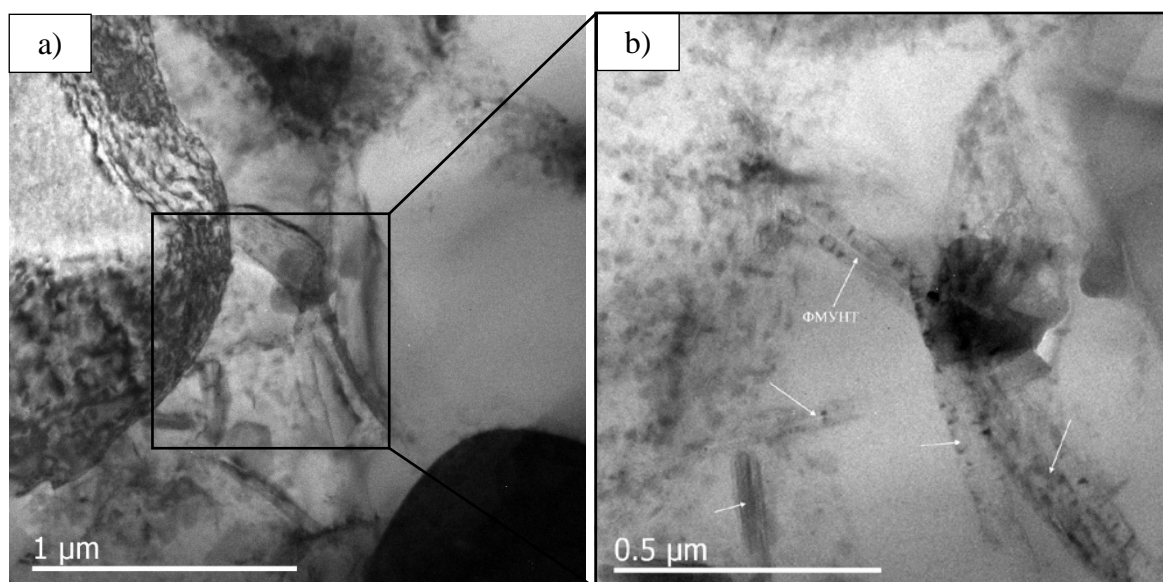


Рисунок 55 – ПЭМ изображения ФМУНТ (II тип) внутри зерна матрицы:
 а) – общий вид, б) – увеличенное изображение выделенной области

Деструкцию с образованием карбида алюминия претерпевают исходные (нефункционализированные) нанотрубки.

Для идентификации карбидной фазы, образующейся при химической реакции алюминия с МУНТ, использовались соответственно светлопольные и темнопольные изображения с одних и тех же мест, которые получались в режиме дифракционного контраста. Регистрации темнопольных изображений предшествовало соответствующее получение точечных электронограмм.

На рисунке 56 представлены светлопольные и темнопольные изображения с соответствующими электронограммами в области обнаруженных фаз. На представленных электронограммах стрелкой отмечено положение апертурной диафрагмы. На темнопольном изображении высветляются только те области, отражения от которых попадают в апертуру.

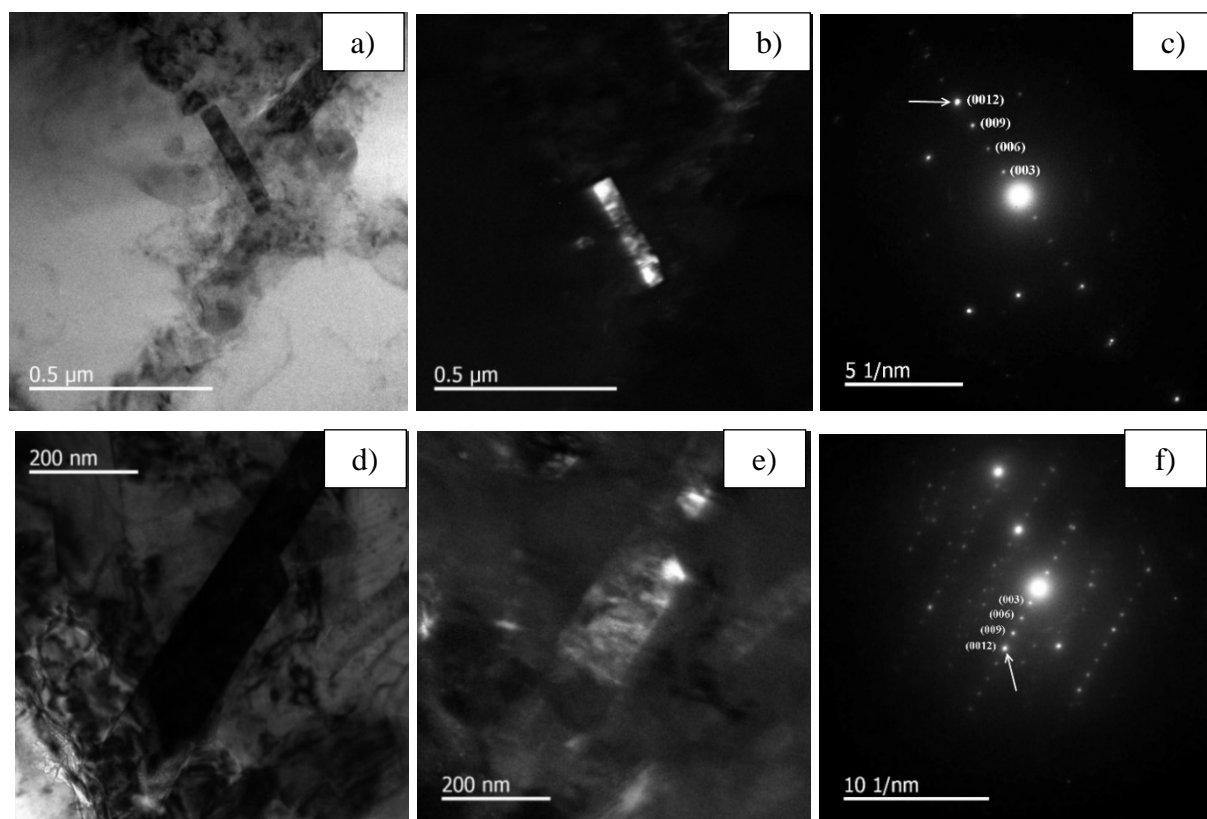


Рисунок 56 – Микроструктура Al-0,5 масс.% исходных МУНТ, полученная методом светлого поля (a,d); темного поля (b, e); электронограммы (c, f)

Рефлексы на представленных электронограммах соответствуют семействам плоскостей (003), (006), (009), (0012) ромбоэдрического Al₄C₃. Межплоскостные расстояния, полученные экспериментально из этих электронограмм, очень близки к табличным (таблица 7), что говорит о когерентном взаимодействии и об отсутствии искажения кристаллических решеток.

Таблица 7 – Межплоскостные расстояния, измеренные по электронограммам, в сравнении с табличными значениями, Å

Плоскости	d, данные с ПЭМ	d, картотека PDF-2 2011
(003)	≈ 8,368	8,33
(006)	≈ 4,202	4,165
(009)	≈ 2,801	2,776
(0012)	≈ 2,096	2,0825

Обнаруженные фрагменты частиц карбидной фазы внутри зерен матрицы полностью повторяют морфологию вводимых МУНТ (рисунок 57). Толщина большей части карбидных частиц лежит в пределах 100 – 140 нм. Как видно из рисунка 57а, нанотрубки внутри зерен, которые имеют меньшие размеры, не разрушаются за счет более совершенной структуры (рисунок 57а).

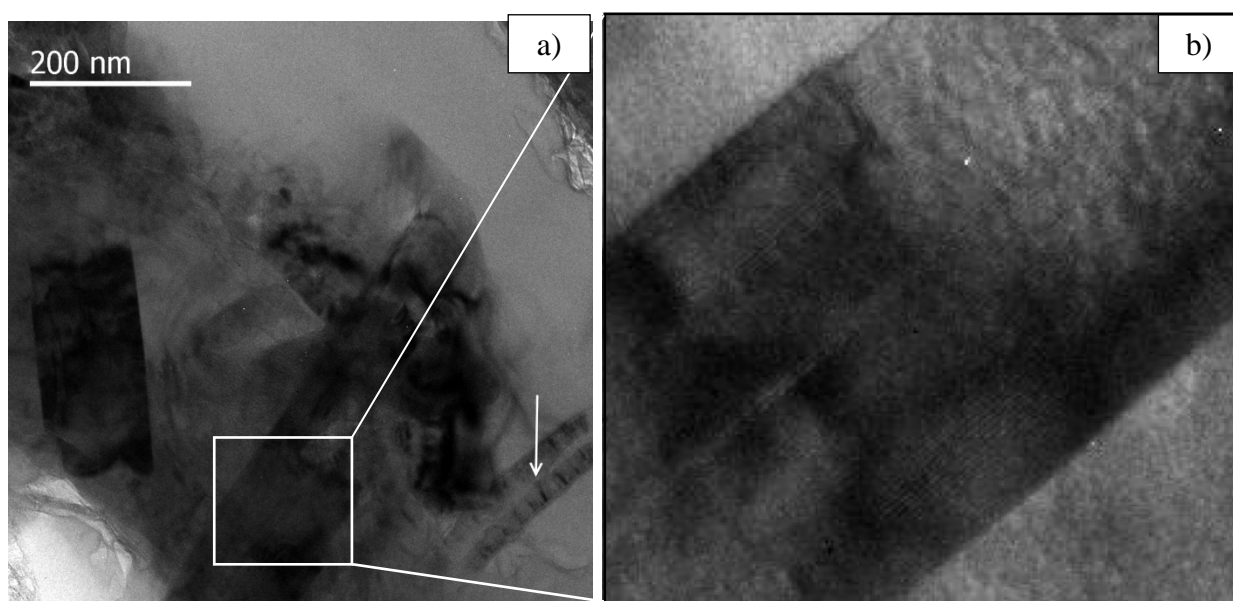


Рисунок 57 – ПЭМ изображения морфологии карбидов: а) – общий вид (стрелкой обозначена исходная МУНТ, не подвергшаяся деструкции);
б) – увеличенное изображение выделенной области Al_4C_3

Исследование состава фаз композитов традиционным методом рентгеноструктурного анализа не обнаруживает рефлексов, соответствующих карбидной фазе и МУНТ, в связи с их малой концентрацией. На рисунке 58 приведены дифрактограммы исходного порошка алюминия ПАД-6* и композитов с 0,5 масс.% исходных МУНТ и ФМУНТ (I тип).

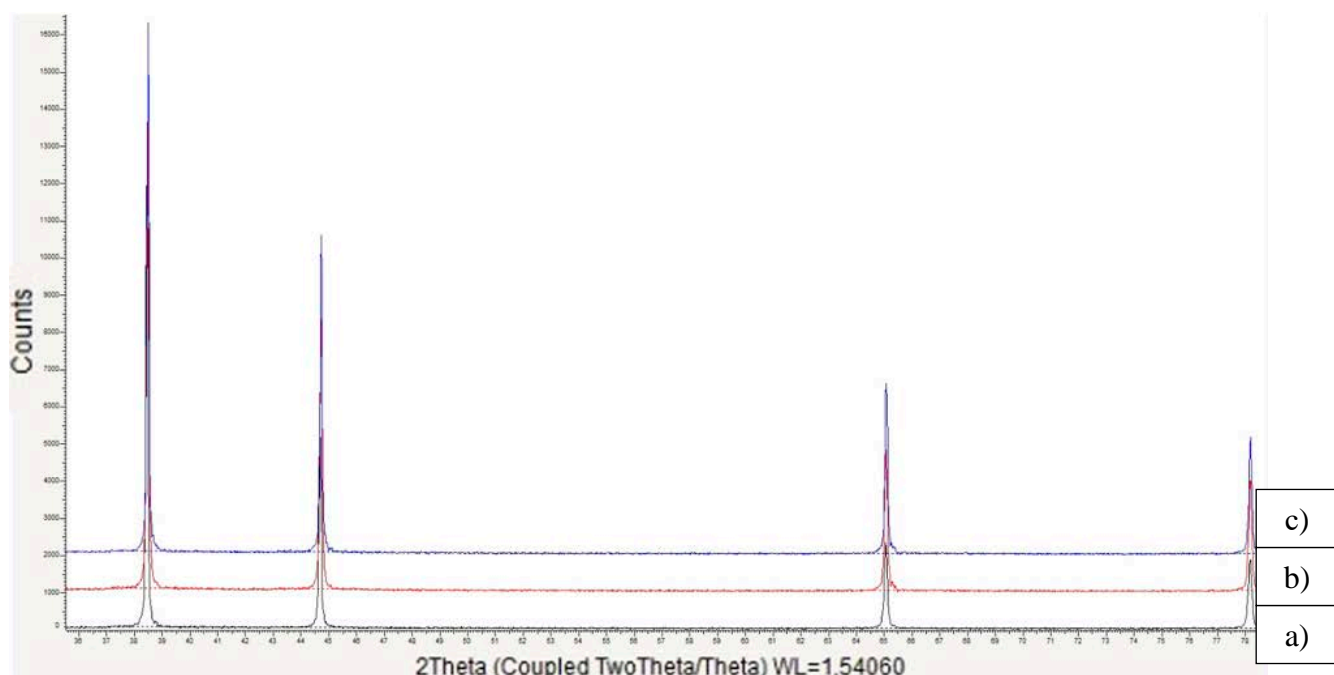


Рисунок 58 – Дифрактограммы: а) – исходный порошок Al; б) – композит Al-0,5 масс.% исходные МУНТ; в) – Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип)

При сравнении представленных данных существенных различий между дифрактограммами не наблюдается. Отсутствие уширения рефлексов от алюминия, вне зависимости от концентрации МУНТ, у спеченных образцов свидетельствует о преимущественном сохранении размера областей когерентного рассеяния после спекания.

Для идентификации небольших концентраций фаз $< 0,5$ масс.%, как кристаллических, так и аморфных, целесообразней применять метод КРС. Таким образом, результаты электронной микроскопии хорошо подтверждаются результатами КРС, приведенными на рисунке 59. На спектрах образцов видны рефлексы с частотами 1597 см^{-1} и 1316 см^{-1} , принадлежащие нанотрубкам. На образцах Al-исходные МУНТ проявляются дополнительные линии в областях 492 см^{-1} и 857 см^{-1} , характерные для карбида алюминия Al_4C_3 , в то время как в образце с ФМУНТ эти рефлексы отсутствуют. Рефлексы, относящиеся к нанотрубкам в образце Al-исходные МУНТ, в большей степени принадлежат к агломерациям и нанотрубкам, оказавшимся устойчивыми к деструкции.

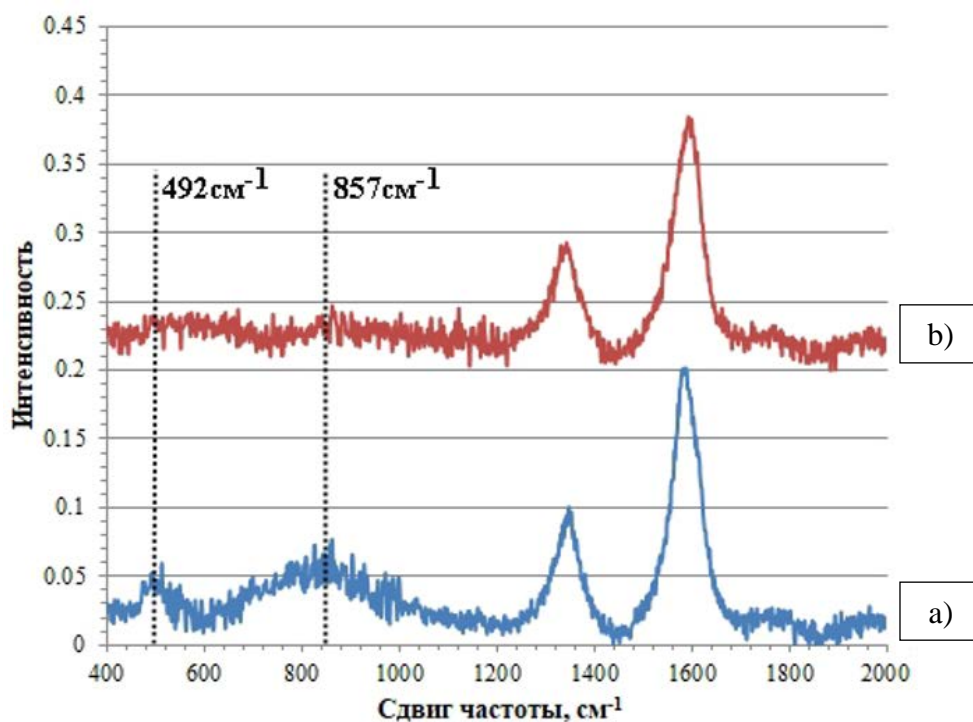


Рисунок 59 – Спектры КРС на образцах: а) – Al-0,5 масс.% исходные МУНТ;
 б) – Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип)

4.2.2. Влияние выдержки при спекании на микроструктуру композитов

Исследование микроструктуры в зависимости от времени выдержки при ИПС проводилось на образце Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип) (рисунок 60).

Относительные плотности полученных образцов после ИПС в зависимости от времени выдержки приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Относительные плотности полученных композитов в зависимости от времени спекания

Образец	Время спекания ($t_{сп}$), мин	Относительная плотность, %
Al-0,5 масс.% ФМУНТ(I тип)	5	97,91±0,02

Продолжение таблицы 8

Образец	Время спекания ($t_{сп}$), мин	Относительная плотность, %
Al-0,5 масс.% ФМУНТ(I тип)	20	98,30±0,02
Al-0,5 масс.% ФМУНТ(I тип)	40	98,60±0,01

По результатам СЭМ структура композита $t_{сп} = 5$ мин. имеет незначительное количество спеченных зон (стрелки на рисунке 60а), каждая частица алюминия ограничена «темными» областями толщиной до 300 нм, что также подтверждается ниже приведенными результатами ПЭМ.

С увеличением времени спекания протяженность пустот по границам зерен уменьшается, прослеживается увеличение плотности композита и при $t_{сп} = 40$ мин границы между исходными частицами порошка алюминия исчезают (рисунок 60с). На рисунке 60с, видно, что при длительном спекании структура композита по данным СЭМ насыщена большим количеством пор размером, не превышающим 400 нм.

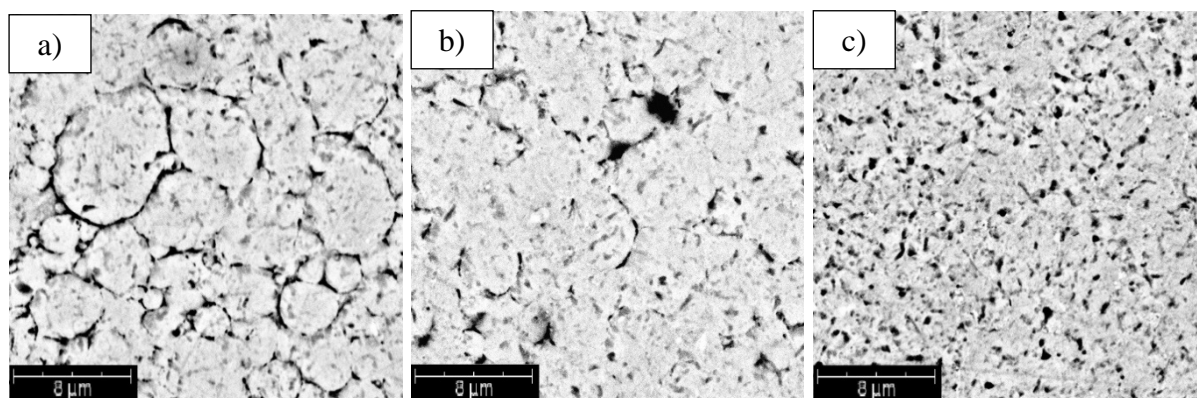


Рисунок 60 – СЭМ изображения Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип) после ИПС при 600°C при выдержке в течении: а) – 5 мин; б) – 20 мин; с) – 40 мин

Как видно из изображений, приведенных на рисунке 61, размер зерна не изменяется, и при наибольшем времени выдержки соответствует размеру исходных частиц порошка. Это объясняется тем, что пленка оксида

алюминия препятствует рекристаллизации зерен алюминия при спекании, в результате чего размер зерен в спекаемом материале остается примерно таким же, как размер зерен в исходном материале. Данный эффект также подтверждает отсутствие уширения дифракционных максимумов, как показано на рисунке 62.

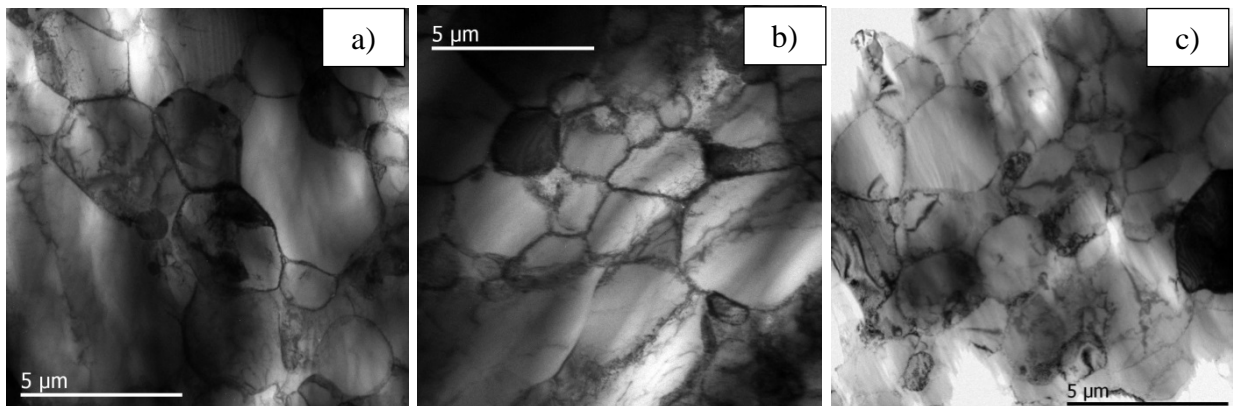


Рисунок 61 – ПЭМ изображения композитов Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип), демонстрирующие размер зерен матрицы при времени спекания: а) – 5 мин.; б) – 20 мин.; в) – 40 мин.

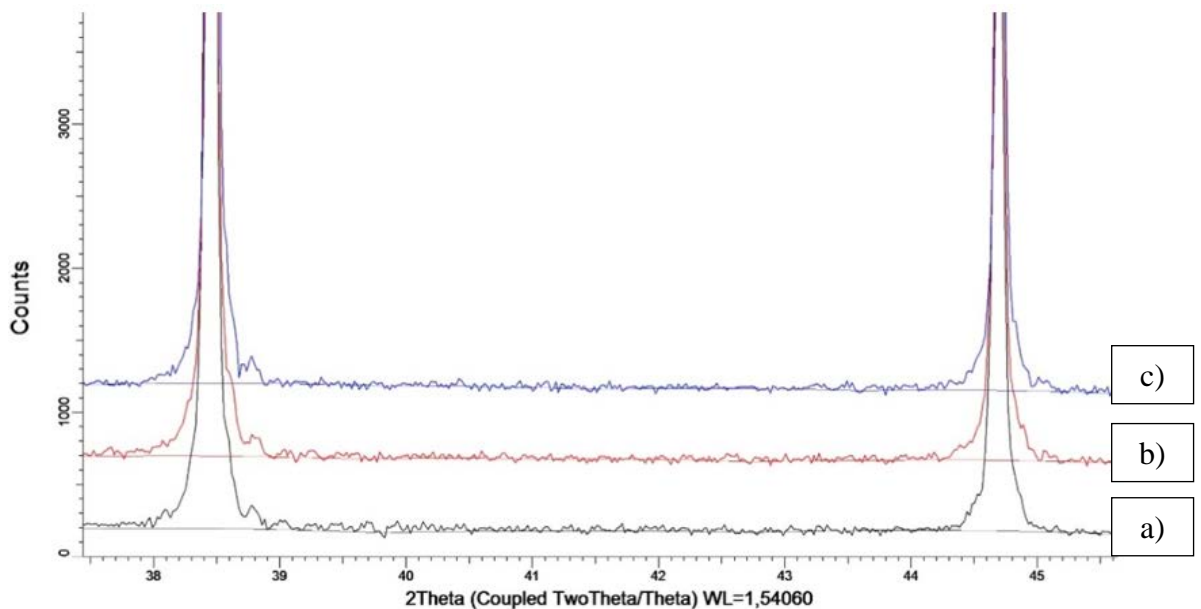
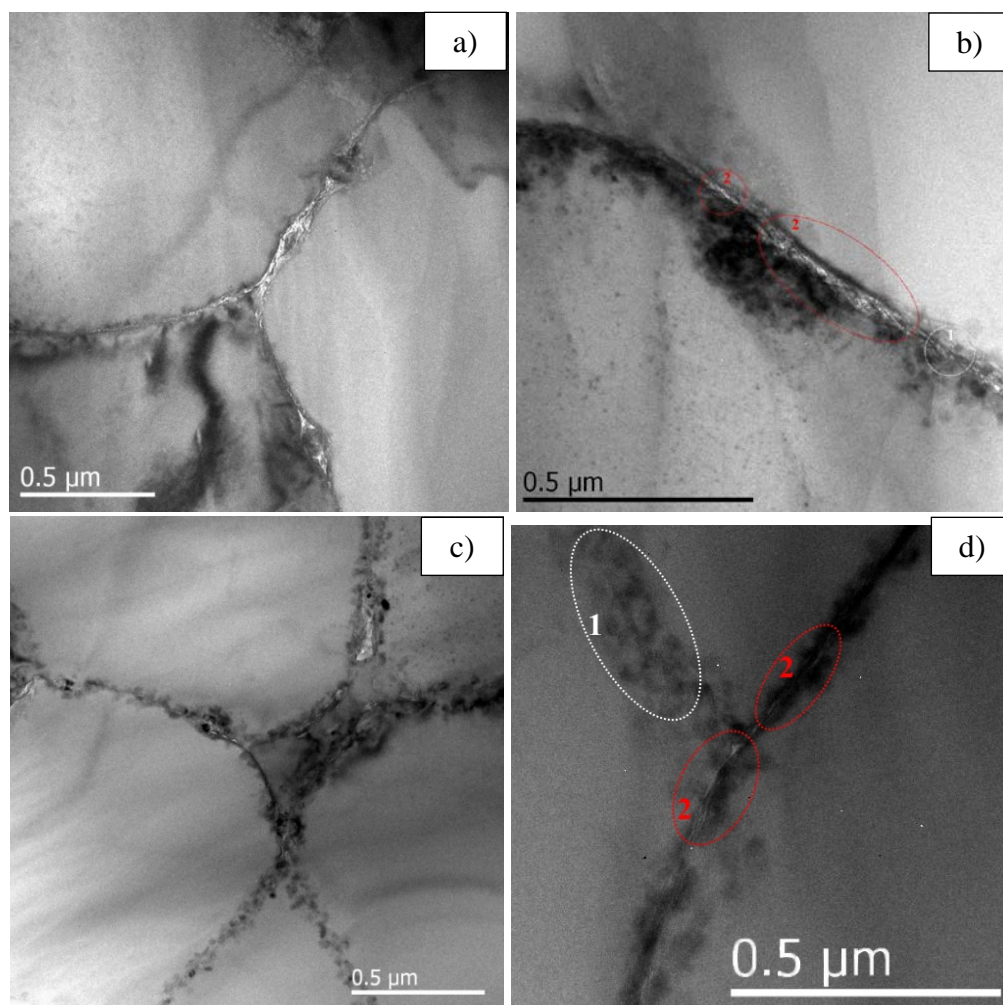


Рисунок 62 – Дифрактограммы композитов Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип) в зависимости от времени спекания: а) – $t_{\text{сп}} = 5$ мин.; б) – $t_{\text{сп}} = 20$ мин.; в) – $t_{\text{сп}} = 40$ мин

На рисунке 63 приведены ПЭМ изображения, демонстрирующие характер спекания алюминиевых частиц в зависимости от времени спекания. При наименьшем времени $t_{сп} = 5$ мин. целостность оксидной пленки по большей части сохраняется, что препятствует спеканию алюминиевой матрицы (области 2 на рисунке 63b). Соответственно размер и количество характерных зон с межчастичным металлическим контактом незначительны (область 1 на рисунке 63b).



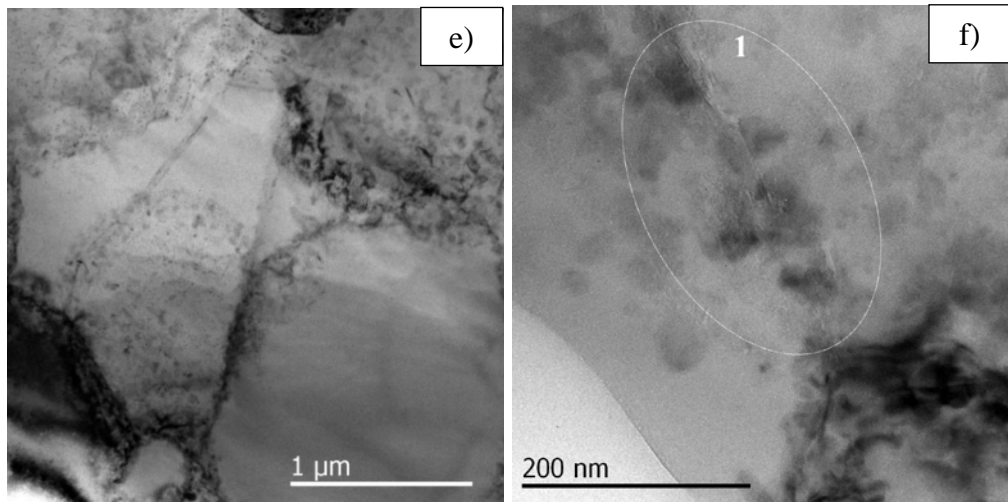


Рисунок 63 – ПЭМ изображения микроструктур композитов Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип), показывающие характер спекания частиц Al:
 а) и б) – $t_{\text{сп}} = 5$ мин.; с) и d) – $t_{\text{сп}} = 20$ мин.; е) и f) – $t_{\text{сп}} = 40$ мин

С увеличением времени спекания наблюдается все более выраженное разрушение оксидной пленки (области 1 на рисунках 63d, f) и перемещение ее фрагментов в глубину зерна на расстояние до 150 – 50 нм (рисунки 63с–f). Размер и количество неспекенных областей уменьшаются (области 2 на рисунке 63d). И после 40 минутного спекания почти все межзеренные границы представляют собой области полного спекания с характерной структурой, изображенной на рисунках 63е, f.

Контакт алюминия с нанотрубками, преимущественно расположенными по границам зерен, улучшается по мере увеличения времени спекания. Уменьшается размер несплошностей и количество пор по границам ФМУНТ. На рисунках 64b, с наблюдается ярко выраженное разрушение оксидной пленки и образование плотного контакта ФМУНТ с матрицей. Однако независимо от времени спекания, в структуре композитов остаются области, где взаимодействие компонентов отсутствует (рисунок 64а).

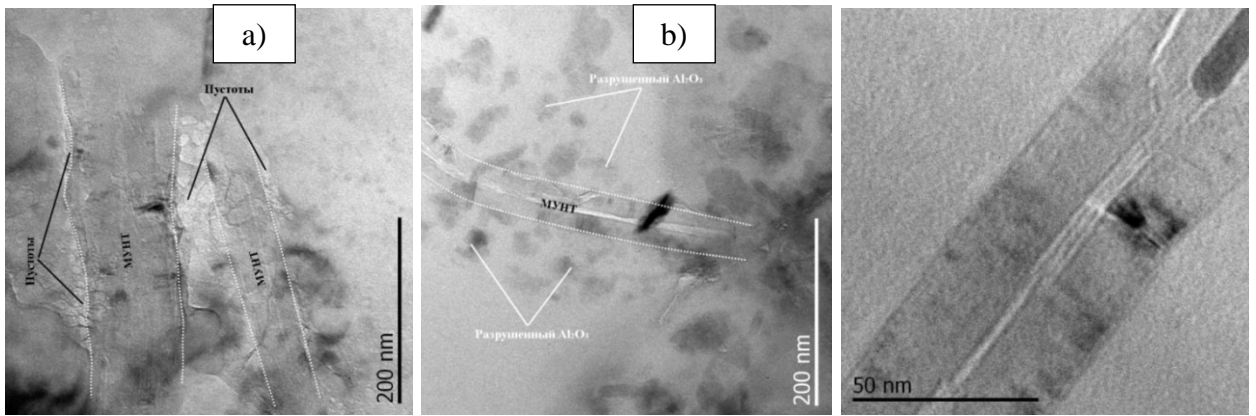


Рисунок 64 – Виды контакта (с) матрицы с боковой поверхностью ФМУНТ (I тип) при $t_{\text{сп}} = 40$ мин.: а) – контакт преимущественно отсутствует; б) и с) – плотный контакт

Встречающиеся ФМУНТ во всех случаях демонстрируют сохранение своей структуры и не претерпевают деструкцию до образования карбидной фазы, что также подтверждается методом КРС (рисунок 65). На спектрах КРС в областях с частотами 492 см^{-1} и 857 см^{-1} , характерными для Al_4C_3 , пиков не наблюдается, даже при наибольшем времени спекания $t_{\text{сп}} = 40$ мин.

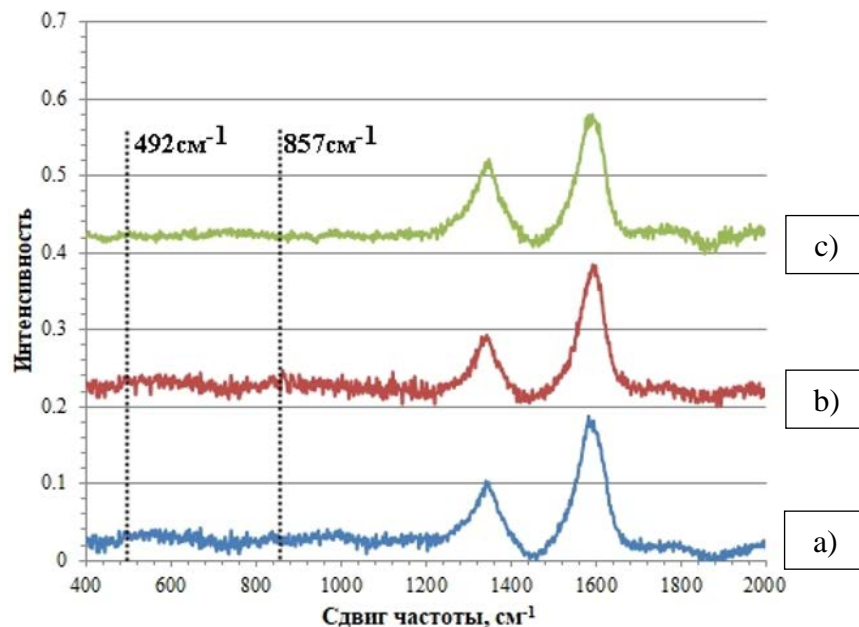


Рисунок 65 – Спектры КРС композитов Al-0,5 масс.% ФМУНТ (I тип) в зависимости от времени спекания: а) – $t_{\text{сп}} = 5$ мин.; б) – $t_{\text{сп}} = 20$ мин.; с) – $t_{\text{сп}} = 40$ мин

Описание наблюдаемых микроструктурных особенностей в области с МУНТ требует дополнительных модельных построений, которые представлены в следующей главе.

Выводы по главе 4

1. Наилучшее распределение МУНТ в матрице на стадии смешивания достигнуто за счет проведения поверхностной функционализации нанотрубок. 0,1 масс.% ФМУНТ – оптимальная концентрация, при которой не удалось обнаружить агломераты нанотрубок.

2. В результате применения ИПС за достаточно короткое время достигнута высокая плотность материалов, в отличие от традиционных методов спекания. Относительная плотность композитов составила около 98 % при температуре спекания в 600 °С с временем выдержки 20 мин и давлении 50 МПа.

3. Установлено, что размер зерна матрицы (~3 мкм) сохраняется на уровне размера исходных частиц порошка металла за счет наличия Al_2O_3 по границам зерен и короткого времени выдержки при ИПС.

4. Спекание порошка алюминия методом ИПС приводит к разрушению поверхностного оксидного слоя на частицах порошка металла, средний размер фрагментов которого зависит от концентрации МУНТ и увеличивается от 30 до 100 нм.

5. Установлено, что МУНТ в структуре материала после спекания располагаются как по границам зерен матрицы, так и внутри зерен. В зависимости от расположения и концентрации МУНТ наблюдается различная степень взаимодействия с материалом матрицы. Обнаружено, что ФМУНТ сохраняют свою структуру, в то время как некоторая часть исходных МУНТ претерпевает деструкцию и образует Al_4C_3 .

6. На основании микроструктурных исследований композита Al-0,5 масс.% ФМУНТ при увеличении времени спекания $t_{сп}$ от 5 до 40 мин.

характерные процессы при ИПС приводят к образованию вдоль первоначальных границ зерен слоев толщиной до 150 – 250 нм, содержащих частицы разрушенной оксидной пленки и ФМУНТ.

Глава 5. Моделирование процесса искро-плазменного спекания

На основании проведенных микроструктурных исследований и анализа литературных данных при ИПС порошка металла, покрытого оксидной пленкой, можно прийти к выводу, что происходят следующие процессы.

1. На первой стадии при наличии непроводящего оксидного слоя омический контакт между частицами отсутствует, что вызывает накопление электрического заряда на границах раздела частиц порошка. При достижении критического значения напряженности электрического поля между порошинками возникает искровой разряд, что приводит к кратковременному повышению температуры, в результате чего возникает термодиффузия, ускоряющая спекание [161]. При возникновении разряда температура достигает нескольких десятков тысяч градусов Кельвина, что вызывает мощные термодиффузионные потоки атомов в область контакта частиц и обеспечивает слияние порошинок. Образующиеся микроэлектрические пробой приводят к очищению поверхности, разрушению оксидного слоя, плавлению материала матрицы и образованию металлических каналов между частицами (контакт «металл-металл»), что наблюдалось на ПЭМ изображениях (рисунок 63) [108-111, 161, 162].

2. На второй стадии в области образованных омических контактов дальнейшее образование и рост шейки происходит путем Джоулева нагрева.

Стоит отметить, что все эти процессы происходят последовательно, а не одновременно во всем объеме материала.

МУНТ, введенные в матрицу, которые, как известно, обладают высокими электро- и теплопроводящими свойствами [6, 7], вероятно, могут изменить протекание тока при ИПС и, соответственно, повлиять на эффективность разрушения оксидной пленки.

С целью описания наблюдаемых микроструктурных особенностей было проведено моделирование электро- и теплофизических процессов,

протекающих при ИПС. Моделирование выполнялось методом конечных элементов в программном комплексе COMSOL Multiphysics.

5.1. Макромасштабное моделирование процесса искро-плазменного спекания (моделирование установки спекания)

Для определения распределения температуры, плотности тока, как в основном материале, так и в присутствии в образце неоднородностей, а также для возможности дальнейшего применения полученной модели при выборе подходящих режимов спекания других материалов с необходимыми свойствами на первой стадии процесс ИПС моделировался в макромасштабе.

Задание модели

Элементами установки Labox 3010К (рисунок 6б) являются: 2 – верхний и нижний стальные электроды (диаметр $d = 200$ мм, высота $h = 60$ мм), в которых проходит водяная система охлаждения 1 (диаметр канала $d = 5$ мм); 3 – прокладки из графитовой фольги ($d = 200$ мм, $h = 1$ мм); 4 – графитовые вставки размерами $d_1 = 200$ мм, $h_1 = 30$ мм; $d_2 = 150$ мм, $h_2 = 30$ мм; $d_3 = 120$ мм, $h_3 = 30$ мм; $d_4 = 90$ мм, $h_4 = 40$ мм; 5 – пуансоны ($d = 20$ мм, $h = 20$ мм); 6 – графитовая пресс-форма (внешний $d = 40$ мм, внутренний $d = 20$ мм, $h = 40$ мм); 7 – прокладки из графитовой фольги ($d = 20$ мм, $h = 0,15$ мм); 8 – образец ($d = 20$ мм, $h = 8,2$ мм).

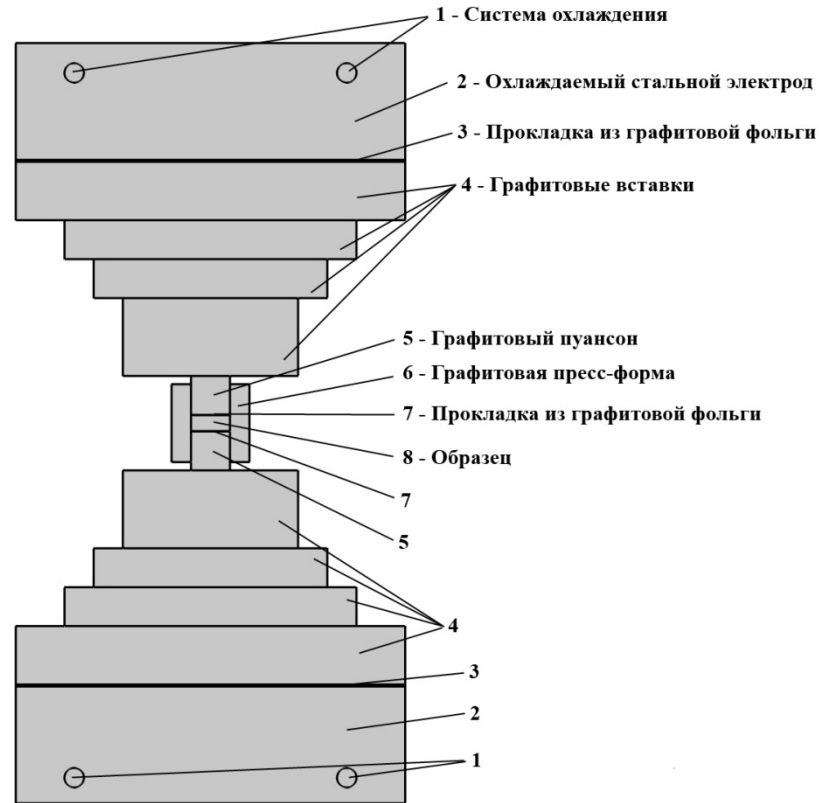


Рисунок 66 – Схема установки ИПС Labox 3010K

Через образец и графитовую пресс-форму проходит электрический ток, что приводит к выделению тепла, и за счет теплопроводности тепло распространяется по всей установке. Механическое давление не учитывается. Для определения максимального значения температуры в образце используют систему уравнений: по закону Фурье составляют уравнение теплопроводности с выделением тепла и по закону Ома уравнение электрического поля, которое описывает прохождение электрического тока через элементы установки:

$$\begin{cases} \rho C_p VT = \text{div}(kVT) + Q_e \\ \text{div}j = 0 \end{cases}, \quad (5.1)$$

где $Q_e = \vec{j}\vec{E} = \sigma E^2$ – Джоулев нагрев, ρ – плотность материала, C_p – теплоемкость материала, k – коэффициент теплопроводности, T – температура, σ – электропроводность материала, j – плотность тока, E – напряженность электрического поля.

В таблице 9 приведены зависимости параметров C_p , σ , k , ρ для элементов установки спекания от температуры. Значение электропроводности порошка в начале спекания неизвестно, но в данном случае в конце процесса значение проводимости образца должно быть близким к проводимости чистого алюминия. Поэтому в качестве материала образца выбирался чистый алюминий.

Граничные условия должны быть следующими: электрический потенциал равен нулю на нижнем стальном электроде, и постоянный ток равен 1000 А на верхнем электроде – на основании экспериментальных значений.

Температура окружающей среды, и, соответственно, установки в начале процесса $T_0 = 300$ К. Поскольку установка находилась в вакуумной камере, тепловые граничные условия определялись отводом тепла от открытых боковых граней стальных электродов 2, графитовых вставок 4, графитовых прокладок 3, графитовых пуансонов 5 и графитовой матрицы пресс-формы 6. Отвод тепла от боковых поверхностей задавался следующим уравнением:

$$q = \varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4) \quad (5.2)$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана, ε – коэффициент излучения материала, для стали и графита выбирались как 0,67 и 0,8, соответственно [112].

При охлаждении водой граничное условие соответствовало температуре 300 К.

Результаты моделирования

Как распределяется температура и электрический потенциал по объему установки в соответствии с моделью, показано на рисунке 67. Полученный потенциал в 2,15 В и рассчитанная средняя температура образца в 610,7 °С близки к экспериментально полученным данным.

Таблица 9 – Физические свойства элементов установки

Параметр	Размерность	Стальной электрод [112]	Графитовая вставка/пресс- форма [112]	Графитовая прокладка [163]	Образец (Al)
Теплоемкость C_p	Дж/кг·К	$344+2,5 \cdot 10^{-1} \cdot T$	$34,27+2,72 \cdot T-9,6 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$	710	900
Теплопроводность k	Вт/м·К	$10,09+1,57 \cdot 10^{-2} \cdot T$	$82,85-0,06 \cdot T+(2,58 \cdot 10^{-5}) \cdot T^2$	Вдоль листа 130 Поперек листа 3	238
Электрическая проводимость σ	См/м	$1/(9,82 \cdot 10^{-7}+1,6 \cdot 10^{-10} \cdot T)$	$1/(2,14 \cdot 10^{-5}-1,34 \cdot 10^{-8} \cdot T+4,42 \cdot 10^{-12} \cdot T^2)$	Вдоль листа 10^5 Поперек листа $0,33 \cdot 10^3$	$3,774 \cdot 10^7 / (1+4 \cdot 10^{-3} \cdot (T-273))$
Плотность ρ	кг/м ³	8430	$1904-0,01414 \cdot T$	1000	2700

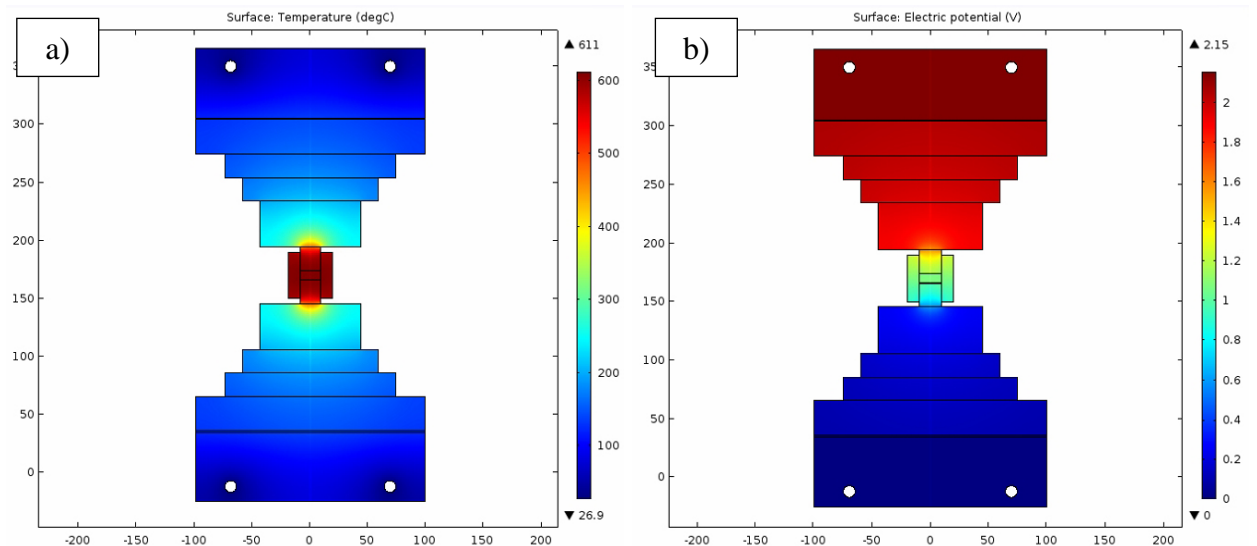


Рисунок 67 – Распределение температуры (а) и потенциала (б) в установке ИПС, полученное при моделировании

Для использования на практике нужны образцы с однородной структурой и обладающие однородными свойствами, что достигается спеканием во всем объеме при одной температуре. Было проверено различие в температурах спекания в разных точках образца и проведены соответствующие расчеты. Распределение температуры от центра образца до края пресс-формы представлено на рисунке 68. Для данной ИПС-установки, где пресс-форма имеет форму цилиндра (рисунок 6б), температура в разных точках спекаемого образца отличается незначительно ($\pm 0,1$ °C).

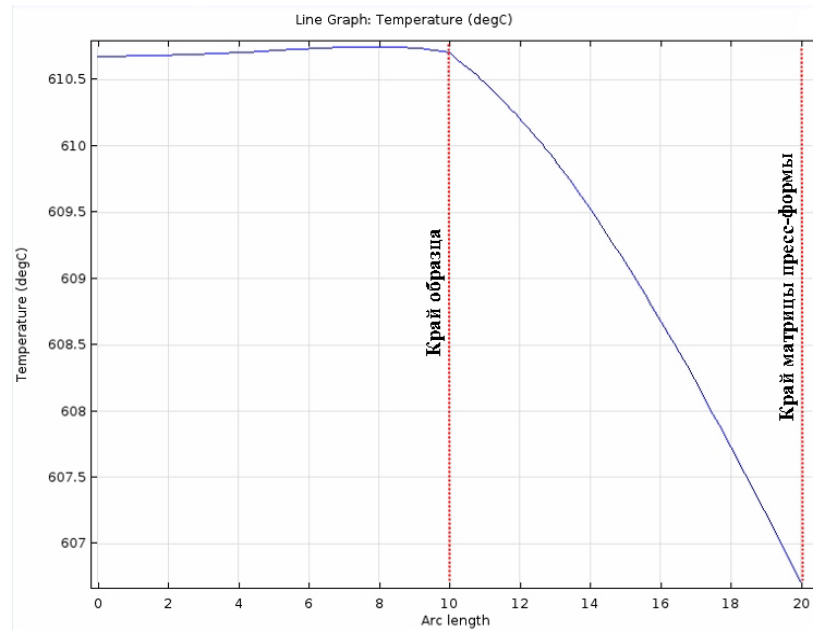


Рисунок 68 – График распределения температуры в образце

График распределения удельной тепловой мощности тока Q_e Вт/м³ от центра образца до края пресс-формы говорит о меньшем Джоулевым нагреве алюминиевого образца по сравнению с графитовой пресс-формой из-за разницы в электропроводности материалов (рисунок 69). Большую часть тепла образец получает от пресс-формы посредством теплопроводности.

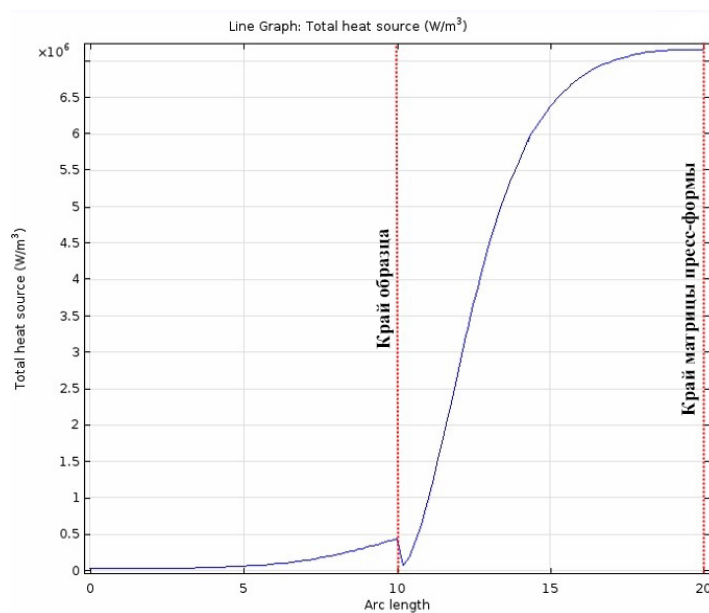


Рисунок 69 – График распределения удельной тепловой мощности тока Q_e в образце

Таким образом, температурное поле внутри образца в значительной степени определяют геометрические параметры пресс-формы. В рассматриваемой модели была проведена оценка зависимости температуры в спекаемом образце от внешнего диаметра графитовой пресс-формы (рисунок 70).

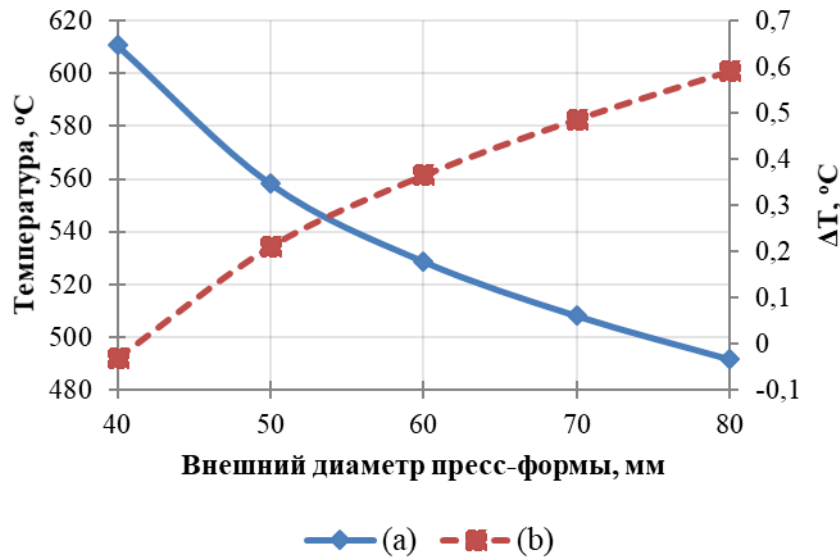


Рисунок 70 – Зависимость температуры от внешнего диаметра пресс-формы:

а) – в центре образца; б) – разности температур в центре образца и с края

Из представленных на рисунке 70 зависимостей видно, что увеличение диаметра пресс-формы приводит к снижению температуры в образце, но при этом разность температур между центром образца и его боковыми поверхностями растет. Расчетным путем были определены необходимые условия спекания в установке ИПС: цилиндрическая пресс-форма с внешним диаметром, не превышающем 40 мм.

Результаты распределения плотности тока показаны на рисунке 71. В связи с лучшей проводимостью алюминия плотность тока к краю образца увеличивается и затем испытывает резкое падение при переходе к материалу пресс-формы. Усредненное значение плотности тока в образце составляет 10^6 А/м².

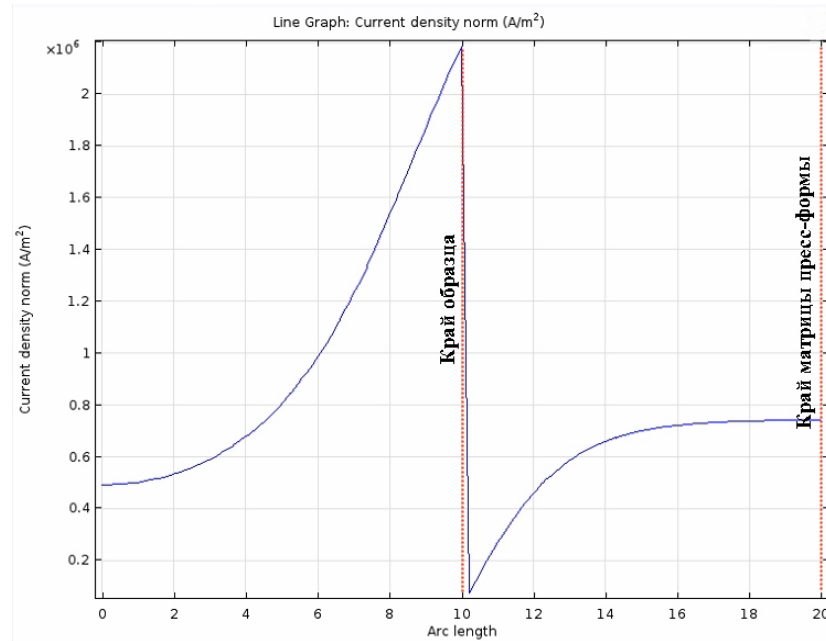


Рисунок 71 – График распределения плотности тока в образце

При введении в центр образца цилиндрического включения, диаметр d которого варьировался от 0,01 до 0,5 мм, $h = 2$ мм, распределение плотности тока меняется как в области включения, так и в остальном объеме образца. Рассматривались три варианта положения включения относительно направления общего вектора напряженности электрического поля (\vec{E}): 0° , 45° и 90° . Отношение электропроводимостей включения и алюминия $\sigma_{ot} = \sigma_{vkl} / \sigma_{Al}$ задавалось от 0,01 до 100. На графиках представлены результаты распределения плотности тока по линии, проходящей через алюминий и центр боковой поверхности цилиндрического включения в зависимости от его угла положения (вставки на рисунках 72-74).

В области малых значений $\sigma_{ot} < 1$, когда проводимость материала включения меньше, ток обтекает включение.

При больших значениях электропроводности материала включения ($\sigma_{ot} > 1$) плотность тока в нем превышает плотность тока в образце. При увеличении угла положения включения плотность тока в основном материале начинает увеличиваться. Значения плотности тока в алюминии

вблизи боковой поверхности включения при $\sigma_{ot} = 100$ равны $0,025 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$, $0,35 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$, $0,48 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$ при положении включения в 0° , 45° и 90° соответственно (рисунки 72-74).

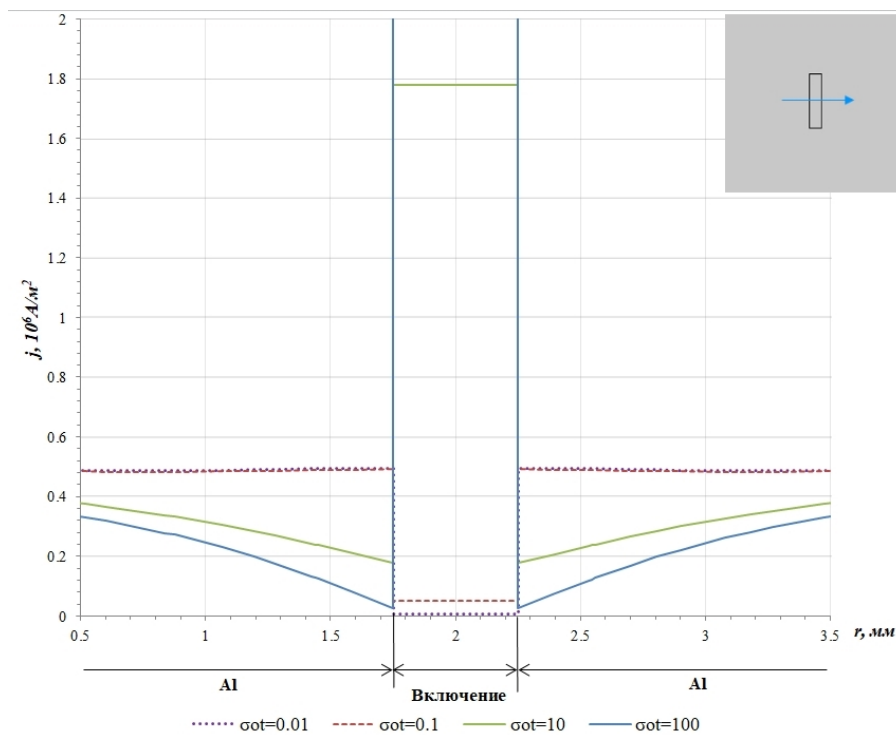


Рисунок 72 – Распределение плотности тока при положении включения в 0° относительно направления \vec{E}

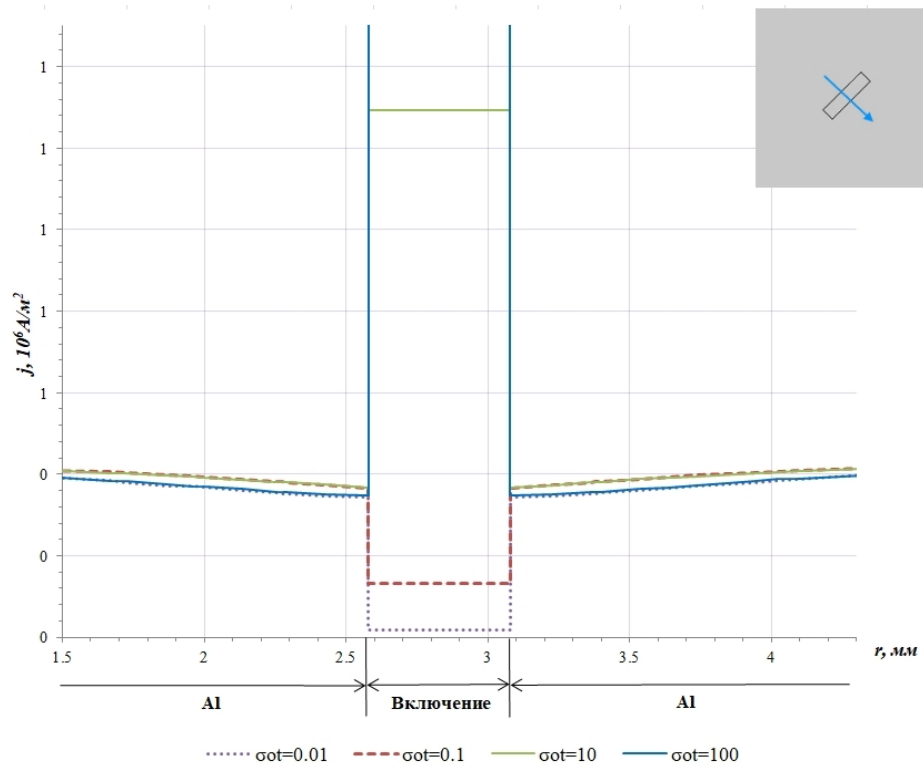


Рисунок 73 – Распределение плотности тока при положении включения в 45° относительно направления \vec{E}

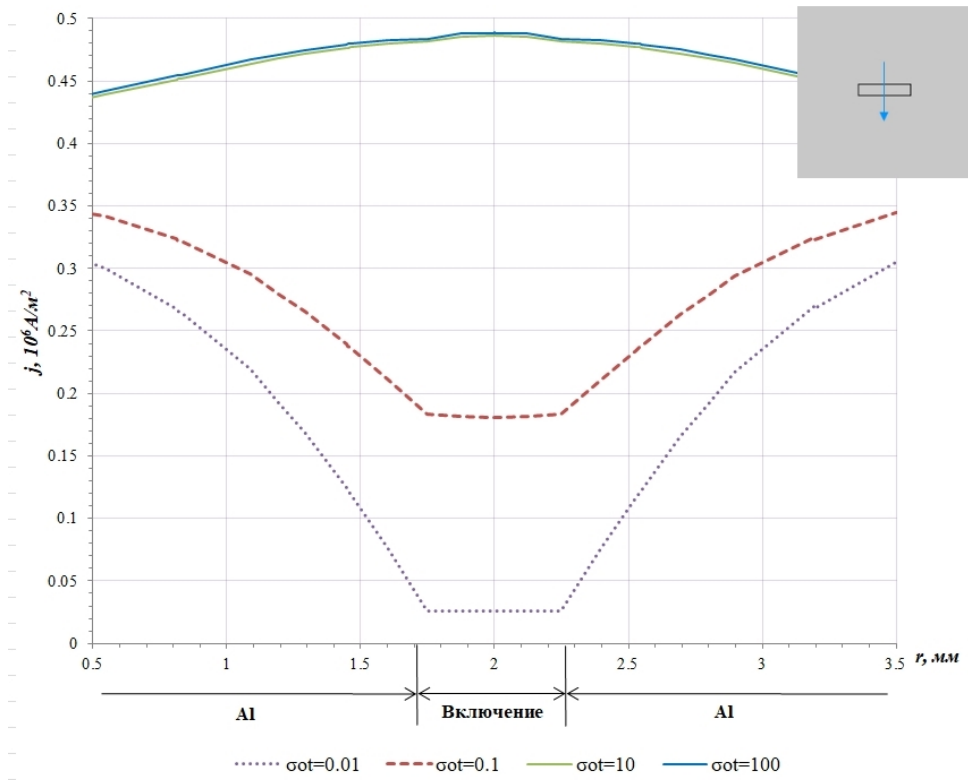


Рисунок 74 – Распределение плотности тока при положении включения в 90° относительно направления \vec{E}

Из графиков видно, что плотность тока мало зависит от размера включений. Из чего следует, что температура внутри образца при внедрении цилиндрического включения с коэффициентами электропроводности и теплопроводности, отличными от основного образца, остается такой же, как в однородном образце, за счет выравнивающего воздействия графитовой пресс-формы на температурное поле спекаемого образца.

Характерное изменение плотности тока в алюминии вблизи боковой поверхности включения соответствует микроструктурным результатам СЭМ (рисунки 44, 45) и объясняет спекаемость порошка алюминия в области агломерации МУНТ. Наблюдаемое на ПЭМ контактное взаимодействие алюминия с боковой поверхностью отдельных МУНТ (рисунок 64), вероятно, также будет зависеть от положения последних в зависимости от направления вектора напряженности электрического поля.

Содержание значительного количества крупных агломератов может приводить к локальным температурным неоднородностям, приводя к нарушению однородности структуры и, соответственно, свойств материала.

5.2. Микромасштабное моделирование

С целью описания наблюдаемых микроструктурных особенностей в области оксидной пленки на частицах Al в присутствии МУНТ было проведено моделирование протекания тока и тепловыделения в системе из нескольких гранул алюминия с расположенной между ними нанотрубкой.

Задание модели

Модель представляет собой термодинамически изолированную систему совокупности компонентов композита (частицы алюминия, оксидный слой и УНТ), описывается нестационарной системой уравнений, зависящей от времени t :

$$\begin{cases} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k\nabla T) + Q_e \\ \text{div} j = 0 \end{cases} \quad (5.3)$$

Расчетное время составляло 36 мс, что соответствует пакету из 12 импульсов тока.

В качестве элементов выбрана группа алюминиевых частиц диаметром $d = 2$ мкм, покрытых оксидным слоем толщиной 25 нм (рисунок 75а). МУНТ диаметром $d = 100$ нм рассматривалась как анизотропный проводник тока и тепла [164-169]. Выбиралось два положения МУНТ относительно направления общего вектора напряженности электрического поля \vec{E} : параллельное (рисунок 75b) и нормальное (рисунок 75c).

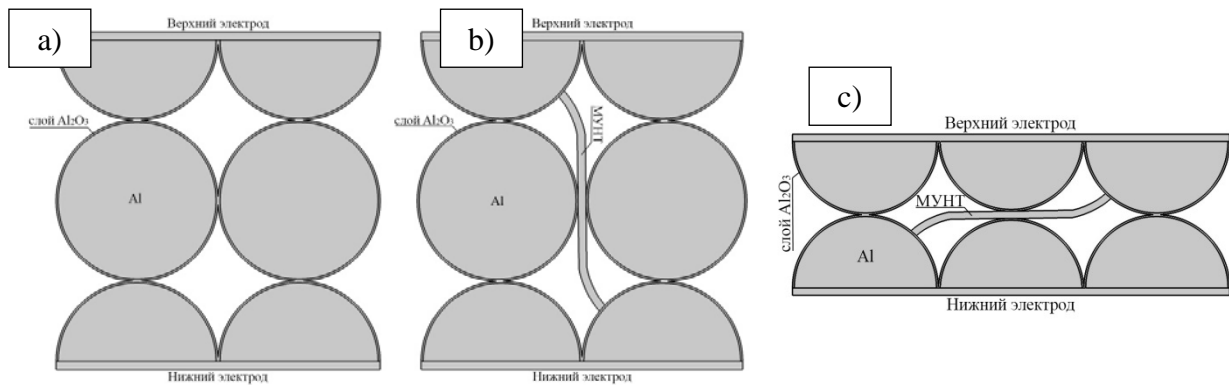


Рисунок 75 – Схемы групп частиц Al: а) – без МУНТ; б) – параллельное положение МУНТ; в) – нормальное положение МУНТ

Как отмечалось, процесс ИПС проходит по двум основным стадиям (1 – возникновение искрового разряда и 2 – Джоулев нагрев). В связи с чем в модели рассматривается момент спекания, при котором произошло образование проводящих каналов («металл-металл») в оксидном слое [109-111] без учета локального плавления материалов при генерации искрового разряда.

Выбранные свойства материалов модели представлены в таблице 10. Электрическая проводимость оксидного слоя задавалась в виде эффективной проводимости на определенной стадии спекания (0,03 См/м), обусловленной

наличием проводящих металлических каналов по данным работ [109-111] (рисунок 76). Ввиду анизотропии свойств модельные расчеты для МУНТ проводились в собственных криволинейных координатах.

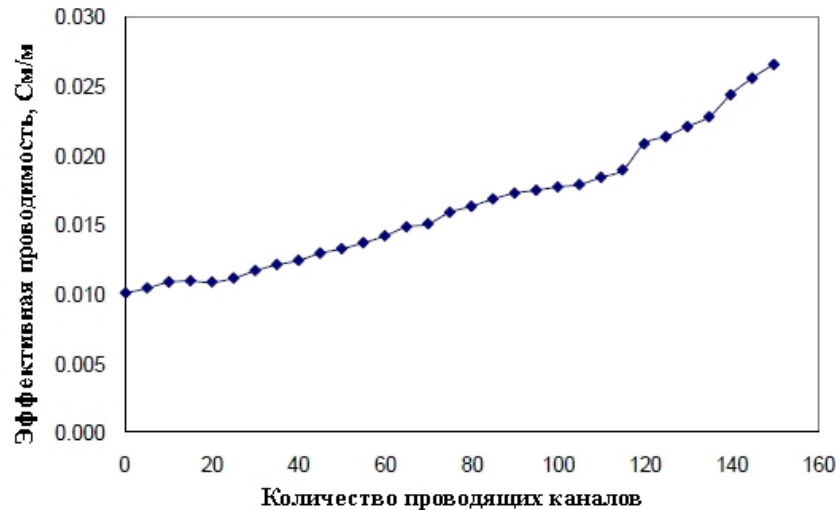


Рисунок 76 – Эффективная проводимость оксидного слоя в зависимости от количества проводящих каналов [109-111]

Таблица 10 – Выбранные свойства материалов

Параметр		Размерность	Al	Al ₂ O ₃	МУНТ
Теплоемкость C_p		Дж/кг·К	900	900	700 [6, 164]
Теплопроводность k		Вт/м·К	238	27	Вдоль осей [7, 165-167] Поперек [168]
Электрическая проводимость σ		См/м	$3.774 \cdot 10^7$	0.03 [109-111]	Вдоль осей [165, 167] Поперек $0.33 \cdot 10^3$ [168]
Плотность ρ		кг/м ³	2700	3900	1800 [6]

Граничные условия для потенциала и электрического тока задавались следующим образом: нулевой потенциал на нижнем алюминиевом электроде и постоянный ток плотностью $5 \cdot 10^5 \text{ А/м}^2$ на верхнем электроде (соответствует плотности тока в центре образца, полученной из макромасштабного моделирования). Указанные области, заданные в качестве электродов, в расчетах передачи тепла не участвовали.

Результаты моделирования

В модели, состоящей из групп частиц алюминия без МУНТ, удельная тепловая мощность тока в области оксида составляет $Q_e = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ Вт/м}^3$. Распределение плотности тока между частицами порошка алюминия показано на рисунке 77. Графики распределения плотности тока (рисунок 78) строились по линиям, отмеченным на рисунке 77.

При добавлении МУНТ происходит падение как Q_e в области оксидного слоя до значений $0,6 \cdot 10^{13} \text{ Вт/м}^3$ и $1,2 \cdot 10^{13} \text{ Вт/м}^3$, так и плотности тока в 2 и 1,5 раза для параллельного и нормального случая соответственно.

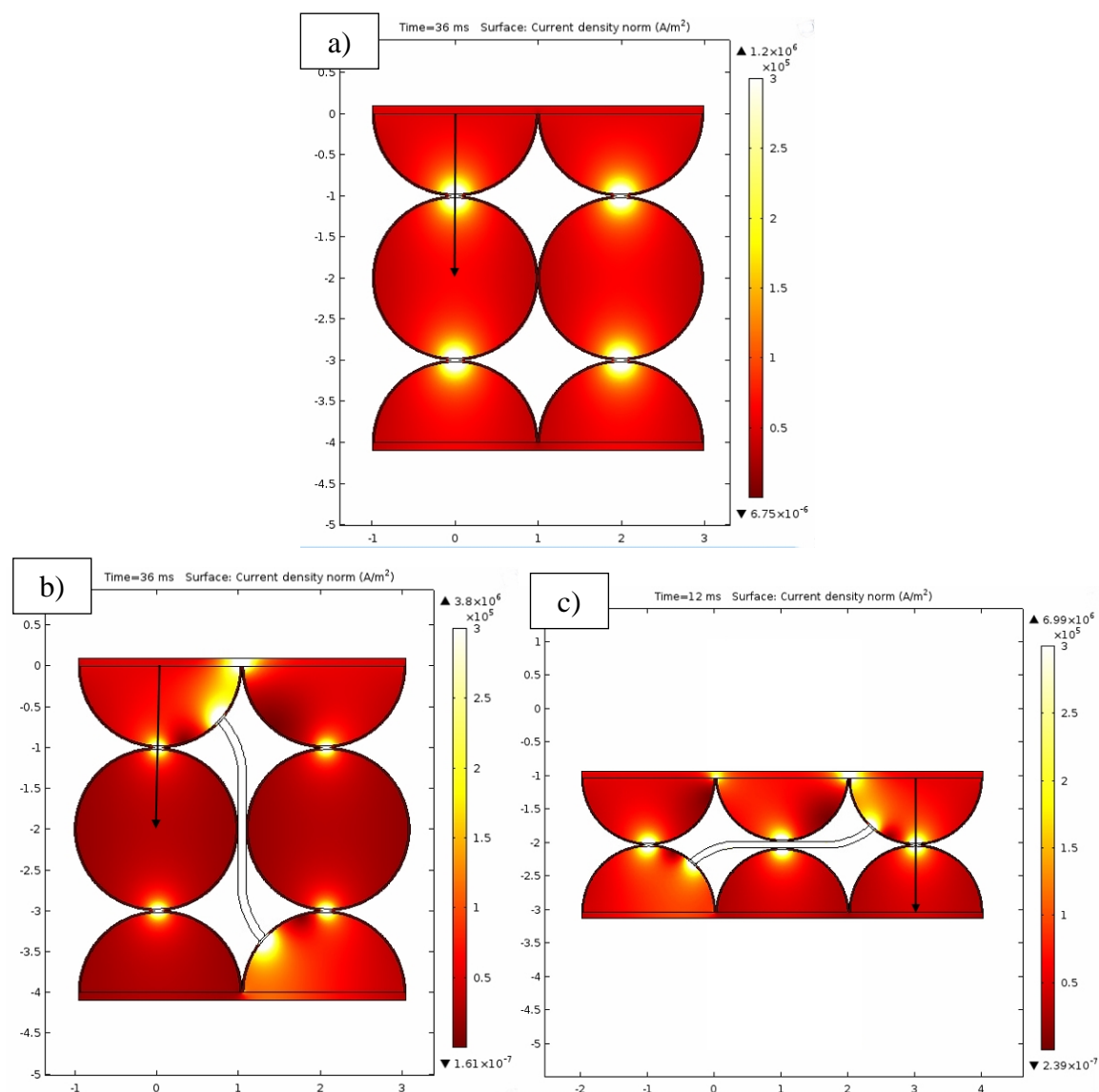


Рисунок 77 – Распределение плотности тока в модели частиц Al: а) – без МУНТ; б) – параллельное положение МУНТ; в) – нормальное положение МУНТ

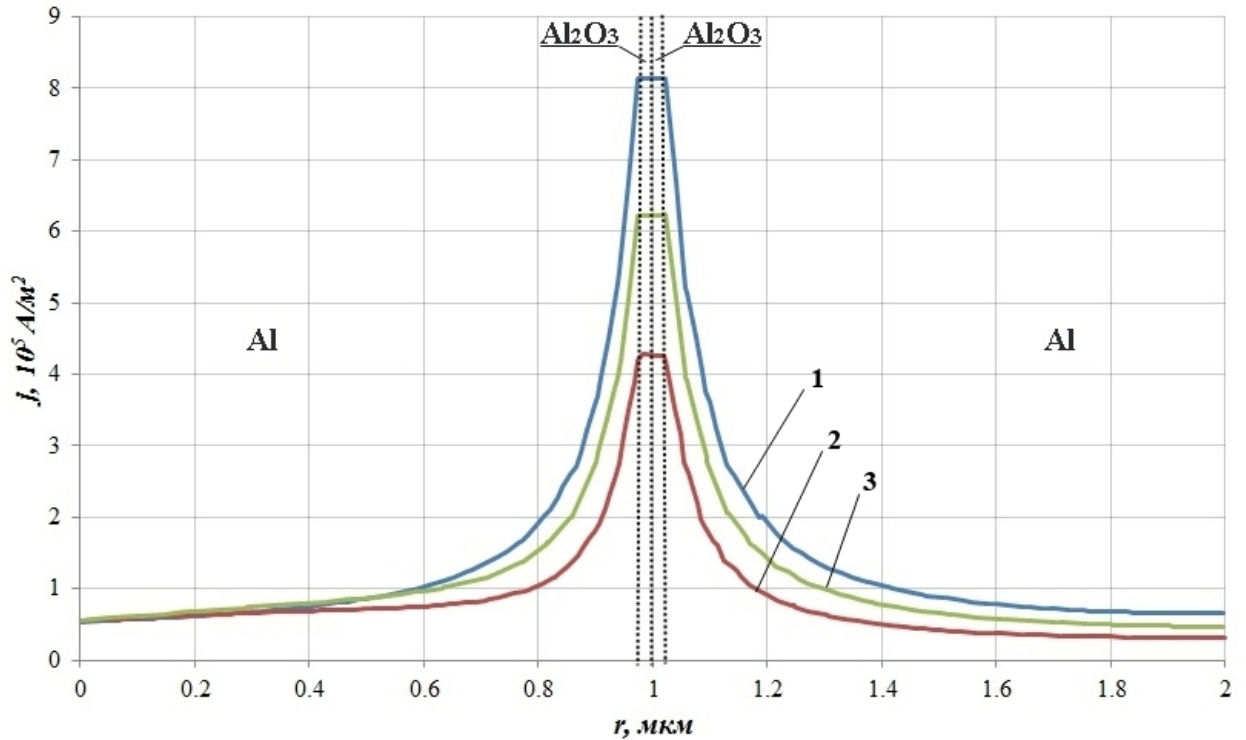


Рисунок 78 – Графики распределения плотности тока между частицами Al:

1 – без МУНТ; 2 – параллельное положение МУНТ; 3 – нормальное положение МУНТ

Поэтому при данных условиях моделирования нагрев частиц алюминия вблизи МУНТ (в том числе и процесс разрушения оксидного слоя) за счет электрического тока будет проходить менее эффективно, что приводит к худшему спеканию частиц матрицы. Это можно заметить на ПЭМ изображениях (рисунок 79).

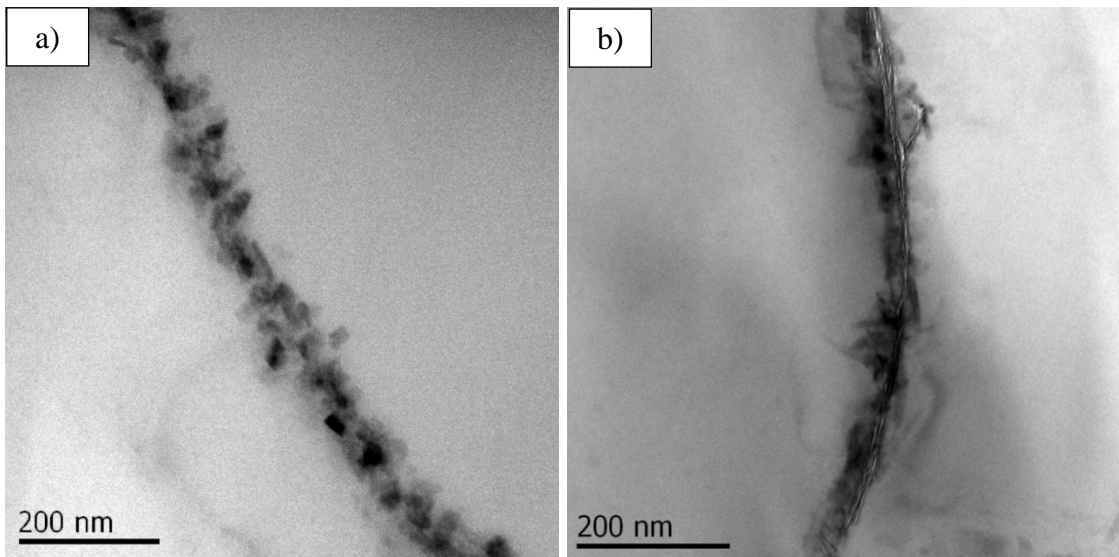


Рисунок 79 – ПЭМ изображения, демонстрирующие отличие разрушения оксидного слоя в: а) Al без МУНТ; б) – Al-0,5 масс.% МУНТ

Выводы по главе 5

1. С учетом выбранных параметров материалов и протекания тока через элементы установки ИПС получены распределения электрического потенциала, плотности тока и температуры. Усредненная по объему температура образца составляет 611 °С, что близко соответствует экспериментальному значению. При применении типовой ИПС-установки разница температур в различных точках образца не составляет больших значений. Расчетная средняя плотность тока, проходящая через образец равна 10^6 А/м².

2. Доказано, что основное значение для конфигурации температурного поля при спекании имеют параметры графитовой пресс-формы. Изменение ее геометрических характеристик, а именно размеров и формы, позволит корректировать процесс спекания и тем самым получать материалы с требуемыми свойствами.

3. Установлено, что наличие цилиндрической неоднородности с электропроводностью большей, чем у основного материала, не оказывает существенного влияния на общее температурное поле, но изменяет профиль распределения плотности тока в основном материале. При изменении угла

положения введенного включения от 0° до 90° относительно общего вектора напряженности электрического поля наблюдается рост плотности тока в основном материале вблизи боковой поверхности включения.

4. Построенная микромасштабная модель, учитывающая физические свойства компонентов композита (частицы алюминия, оксидный слой и УНТ) и подкрепленная микроструктурными результатами, качественно показывает, что нанотрубки, введенные в матрицу, являются причиной снижения плотности тока между частицами металла, что приводит к меньшей эффективности разрушения оксидной пленки (спекаемости порошка алюминия).

Глава 6. Исследование механических свойств композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных многостенными углеродными нанотрубками

6.1. Определение микротвердости композитов методом Виккерса

Методика определения твердости по Виккерсу образцов композитов описана в п. 2.4.1. Полученные значения микротвердости по Виккерсу и характерный отпечаток индентора представлены на рисунках 80 и 81 соответственно.

Повышение микротвердости с увеличением концентрации упрочнителя для композитов с исходными МУНТ можно объяснить образованием и увеличением содержания карбидной фазы, обладающей высокой твердостью и наилучшей адгезией к матрице. Наибольшую микротвердость в 57 HV имеет образец Al-1 масс.% исходные МУНТ.

Максимальное значение в композитах с двумя типами ФМУНТ проявляется для образцов с концентрацией 0,1 масс.%. Микротвердость для Al-0,1 масс.% ФМУНТ (I тип) – 52 HV, Al-0,1 масс.% ФМУНТ (II тип) – 57 HV. Присутствие наибольшего значения микротвердости и ее дальнейшее снижение находит объяснение в п. 6.4.

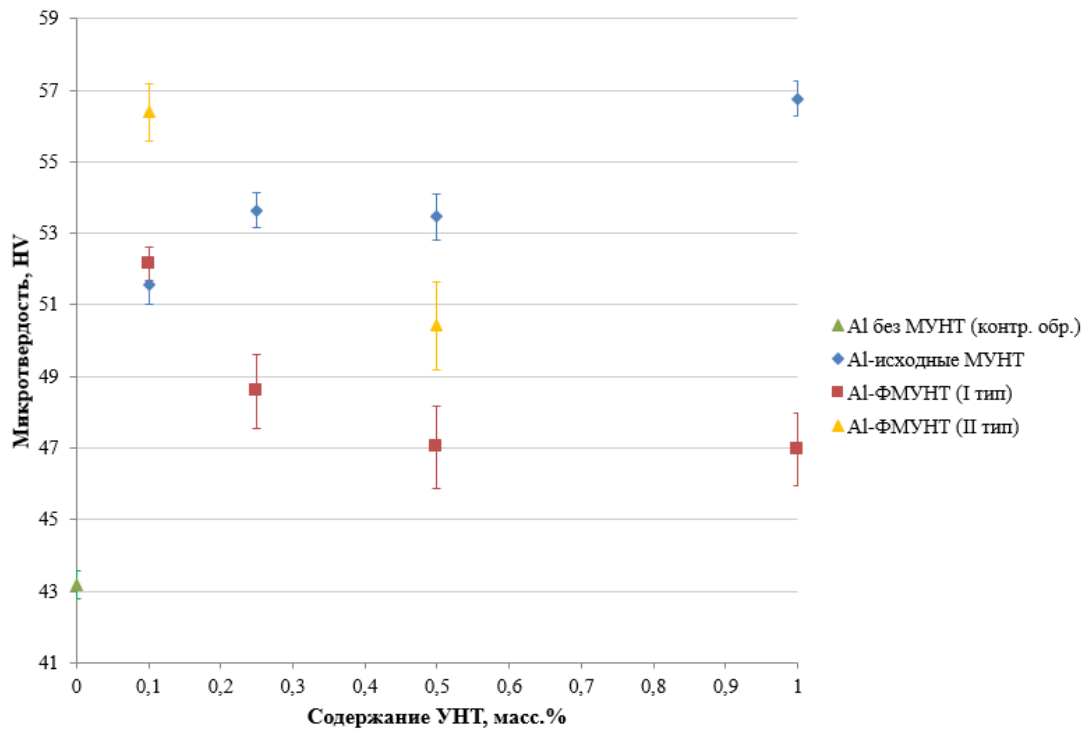


Рисунок 80 – Зависимость значений микротвердости от содержания и типа МУНТ

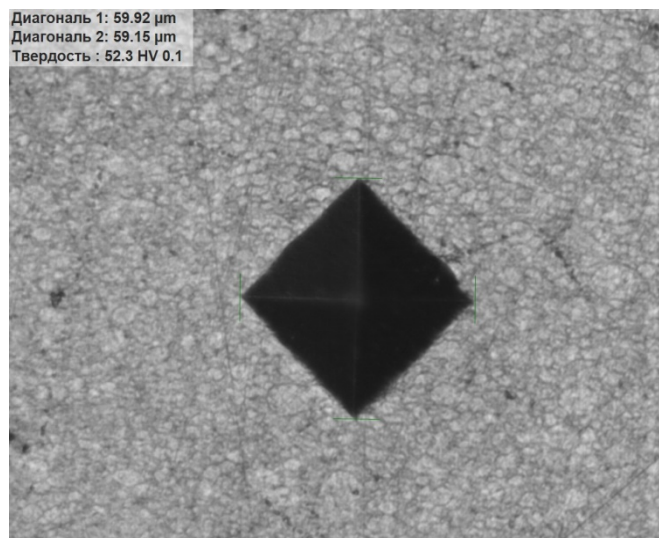


Рисунок 81 – Характерный отпечаток индентора на поверхности композита

6.2. Определение прочностных характеристик композитов

Методика определения прочностных характеристик образцов композитов описана в п. 2.4.2. Испытания на растяжение композитов с исходными МУНТ не представляется целесообразным за счет образования

излишнего количества крупных агломераций нанотрубок, вне зависимости от их содержания, а также образования карбидной фазы. Эти особенности в комплексе будут приводить к широкому разбросу характеристик при испытаниях на растяжение. Поэтому в испытании участвовали образцы Al-ФМУНТ (I тип), в которых достигалась относительно композитов с исходными МУНТ лучшая дисперсность и сохранность структуры упрочняющей фазы.

В таблице 11 приведены механические свойства исследуемых образцов после ИПС. Для всех полученных механических характеристик, в том числе и для микротвердости, прослеживается взаимная корреляция, и максимальные значения достигаются при добавлении 0,1 масс.% ФМУНТ. Прирост составляет 36 % для предела прочности и 11 % для предела текучести по отношению к алюминию без нанотрубок. Относительное удлинение образцов уменьшается с увеличением концентраций ФМУНТ и для композита с наибольшим пределом прочности пластичность сохраняется на уровне ($\delta \sim 30\%$).

Таблица 11 – Механические характеристики композитов Al-ФМУНТ (I тип) после ИПС

Образец	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al-0 масс.% ФМУНТ 600°C, $t_{\text{сп}}=20$ мин (контрольный образец)	125±4	90±3	40±5
Al-0,1 масс.% ФМУНТ 600°C, $t_{\text{сп}}=20$ мин.	170±3	100±4	30±5
Al-0,25 масс.% ФМУНТ 600°C, $t_{\text{сп}}=20$ мин.	150±4	85±3	25±4
Al-0,5 масс.% ФМУНТ 600°C, $t_{\text{сп}}=20$ мин	145±5	80±4	15±3
Al-1 масс.% ФМУНТ 600°C, $t_{\text{сп}}=20$ мин.	135±4	75±4	5±2

6.3. Фрактографические исследования композитов

Для оценки, насколько качественно соединены компоненты композита при спекании, проводят анализ изломов с помощью микрофотографий. В ходе анализа можно получить сведения, имеются ли дефекты в спеченных компактах, об их характере, а также об энергоемкости процессов разрушения.

Структура излома, представленная на рисунке 81 для контрольного образца алюминия, имеет мелкодисперсный ямочный характер, свидетельствующий о вязком разрушении ($\delta = 40\%$). Ямки глубокие, неоднородные по размерам и строению. Средний размер ямок составляет около 3 мкм, хотя встречаются и крупные до 30 мкм.

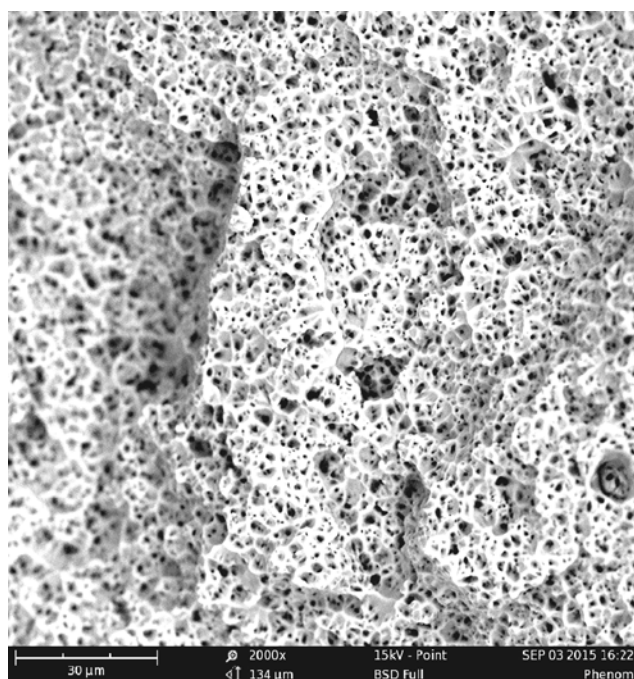


Рисунок 81 – Микрофотография излома контрольного образца после испытания на растяжение

Вязкий характер разрушения в композите Al-0,1 масс.% ФМУНТ сохраняется ($\delta = 30\%$). Сплошность излома подтверждает равномерное распределение упрочняющей фазы в матрице (рисунок 82).

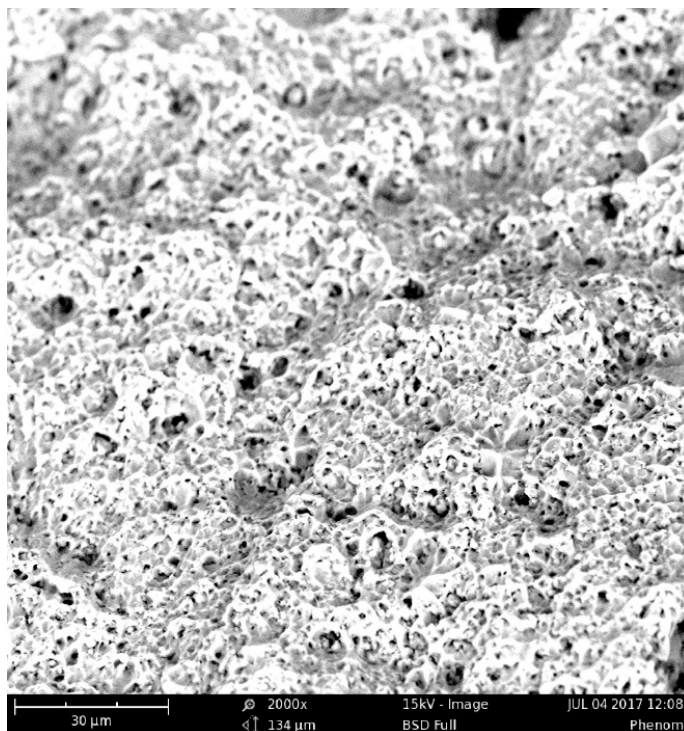


Рисунок 82 – Микрофотография излома композита Al-0,1 масс.% ФМУНТ
после испытания на растяжение

На изломе образца Al-1 масс.% ФМУНТ наиболее выражено разрушение по границам исходных зерен/частиц алюминия (рисунок 84).

В образцах, содержащих ФМУНТ 0,5 масс.% и более, на снижение пластичных свойств также влияет преобладание агломераций нанотрубок, которые можно расценивать как крупные поры, выступающие в роли концентраторов напряжений. Вблизи агломераций наибольшим образом проявляется хрупкий характер разрушения материала (рисунок 83b).

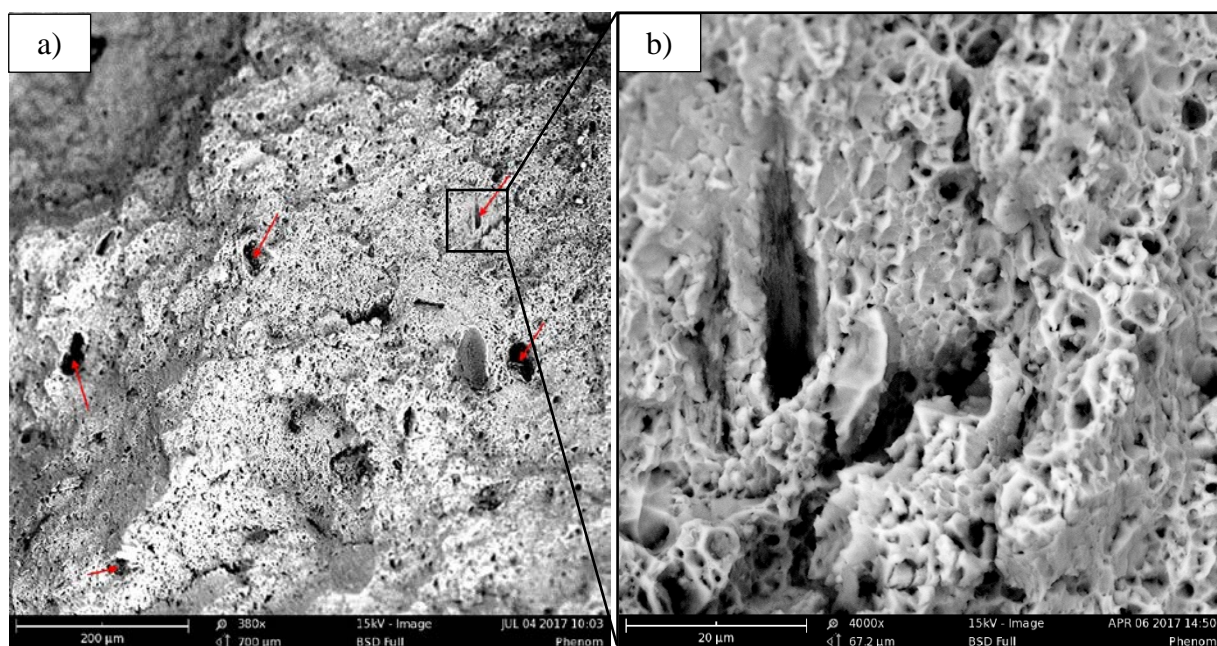


Рисунок 83 – Микрофотографии излома композита Al-0,5 масс.% ФМУНТ, после испытания на растяжение: а) – общий вид, б) – увеличенное изображение выделенной области. Стрелки – агломерации ФМУНТ

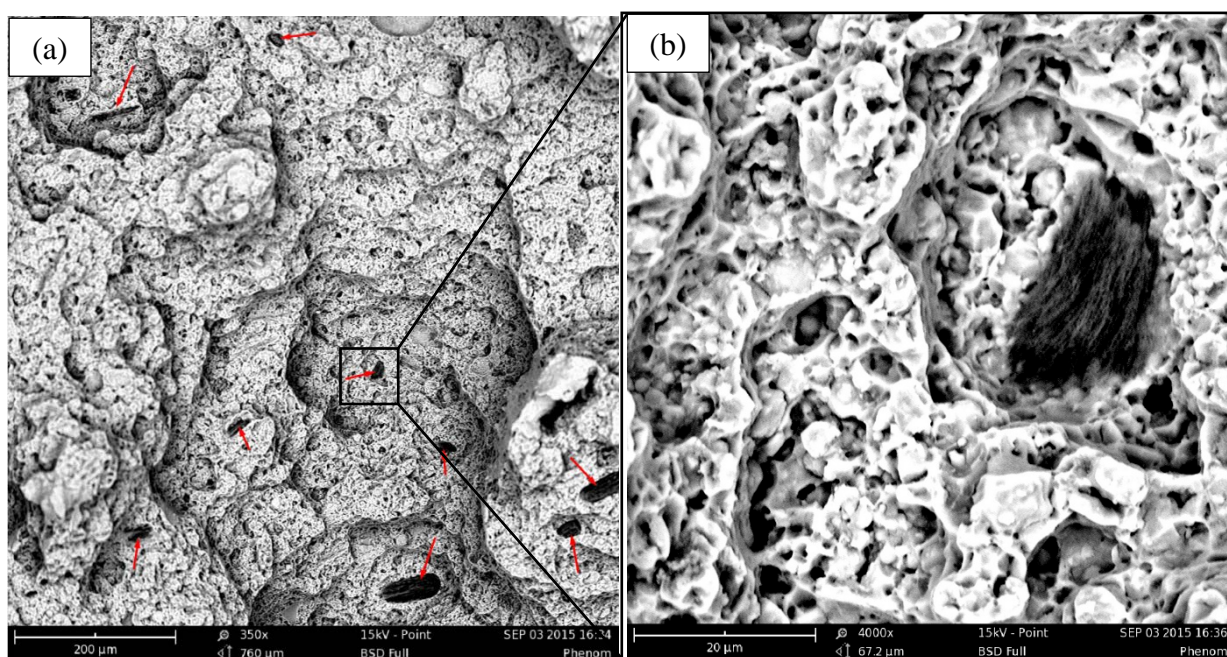


Рисунок 84 – Микрофотографии излома композита Al-1 масс.% ФМУНТ, после испытания на растяжение: а) – общий вид, б) – увеличенное изображение выделенной области. Стрелки – агломерации ФМУНТ

Снижение эффективности разрушения оксидной пленки приводит к преобладанию хрупкого межзеренного разрушения над вязким по мере увеличения содержания ФМУНТ. Таким образом, прослеживается снижение пластичности материала с увеличением содержания упрочнителя.

6.4. Описание механизма изменения прочностных свойств при введении многостенных углеродных нанотрубок в матрицу алюминия

На основе исследований микроструктур и изломов полученных композитов возможно выделить несколько основных факторов, влияющих на их механические свойства: фрагменты оксидной пленки по границам зерен, концентрация отдельных ФМУНТ и степень их агломерации.

Вклад каждого из них рассматривается далее:

1) Влияние границ зерен на предел текучести

Как известно, границы зерен препятствуют движению дислокаций. Когда в зерне с благоприятной ориентировкой достигается напряжение, позволяющее начать дислокационному источнику их испускать, появляющиеся дислокации постепенно скапливаются у границы зерна и создают приграничные поля напряжений. Данные напряжения накладываются на внешние, как следствие в соседних с деформируемым зерном будет достигнуто напряжение текучести. Так выглядит механизм распространения пластической деформация в поликристаллических структурах. Процесс становится более затруднительным при уменьшении размера зерна. Все это в целом делает границы зерен более эффективным препятствием.

Данный механизм описан зависимостью Холла-Петча как эмпирическое соотношение между размером зерна d и пределом текучести для поликристаллических материалов [171, 172]:

$$\sigma_{Tm} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}, \quad (6.1)$$

где σ_0 – напряжение трения, необходимое для скольжения дислокаций в монокристалле; k – коэффициент Холла-Петча.

Ввиду присутствия на границах зерен фрагментов частиц Al_2O_3 следует также учитывать их влияние на предел текучести. О влиянии частиц вторых фаз на прочность рассматривалось в работах Зинера [173-178]. Располагаясь по границам зерен, частицы вторых фаз, оказывая сдерживающую зинеровскую силу, дополнительно повышают устойчивость границ зерен к перемещению решеточных дислокаций от зерна к зерну [173, 178]. В подтверждение на рисунке 85 представлены ПЭМ изображения структуры контрольного образца, подвергнутого деформации (степень 10 %). Частицы Al_2O_3 приводят к образованию скоплений решеточных дислокаций и дополнительно препятствуют их перемещению от зерна к зерну матрицы.

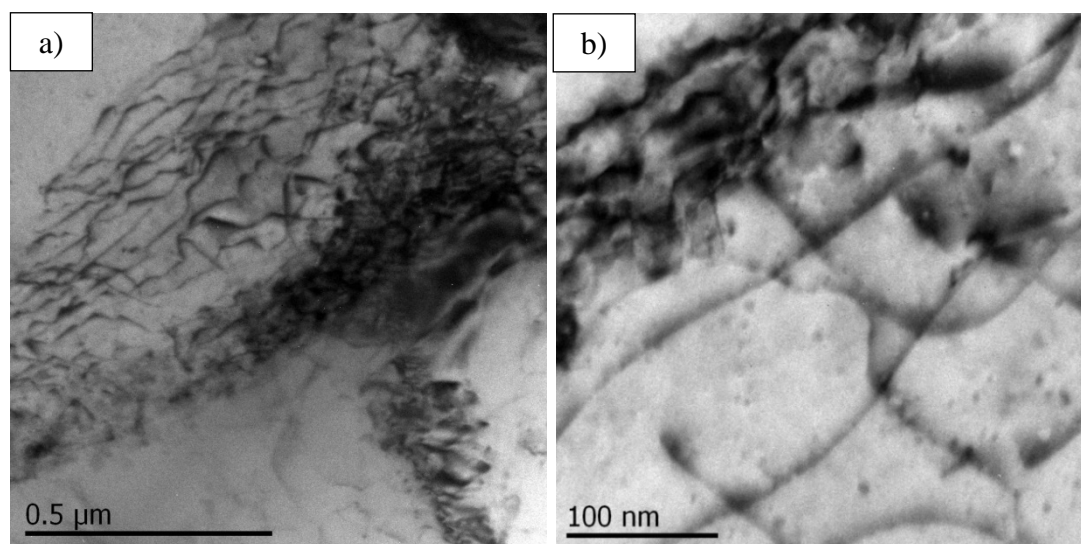


Рисунок 85– а) – ПЭМ изображение микроструктуры деформированного контрольного образца в области границы зерен; б) – увеличенное изображение

Соответственно предел текучести σ_{T_m} при условии наличия по границам зерен частиц вторых фаз может быть описан уравнением Холла-Петча с учетом зинеровских сил [179]:

$$\sigma_{T_m} = \sigma_0 + KG \sqrt{\frac{b}{\left(\frac{4d_p}{3V_p}\right)}}, \quad (6.2)$$

где V_p – объемная доля частиц второй фазы, d_p – размер частиц второй фазы, K – константа, коэффициент Холла-Петча, b – вектор Бюргерса, G – модуль сдвига матрицы.

Исходные данные, использованные для расчетов, сведены в таблице 12.

Характерный размер оксидных частиц d_p выбирался по экспериментальным измерениям из рисунка 49.

Исходя из этого, можно рассчитать предел текучести алюминиевой матрицы в зависимости от размера фрагментов частиц Al_2O_3 (рисунок 86).

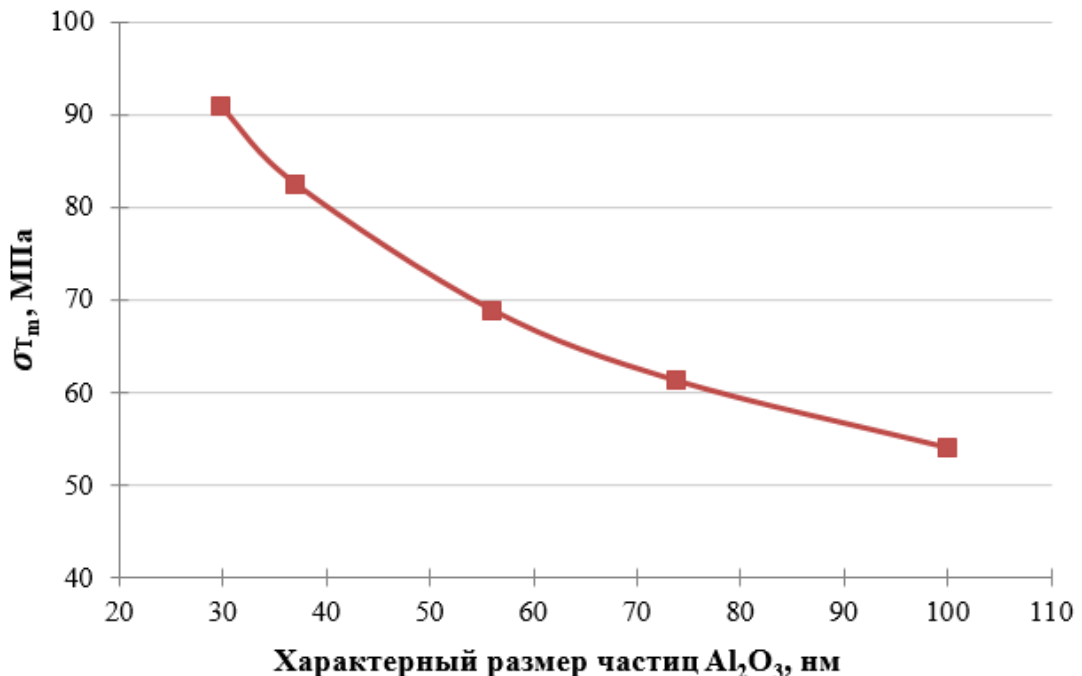


Рисунок 86 – Расчет предела текучести алюминия в зависимости от размера частиц Al_2O_3 (без учета влияния МУНТ)

2) Влияние ФМУНТ на предел текучести

В основе механизма увеличения прочностных свойств в композитах, армированных МУНТ, лежит передача нагрузки от матрицы к упрочнителю [8]. Результаты микроскопических исследований структур композитов в зависимости от деформации свидетельствуют об отсутствии дислокационных скоплений на ФМУНТ, что говорит об отсутствии дисперсного механизма упрочнения. В образце с 0,1 масс.% ФМУНТ по мере увеличения деформации наблюдается нарушение связи на границе раздела между матрицей и упрочнителем. Ориентация ФМУНТ совпадает с направлением деформации (рисунок 87).

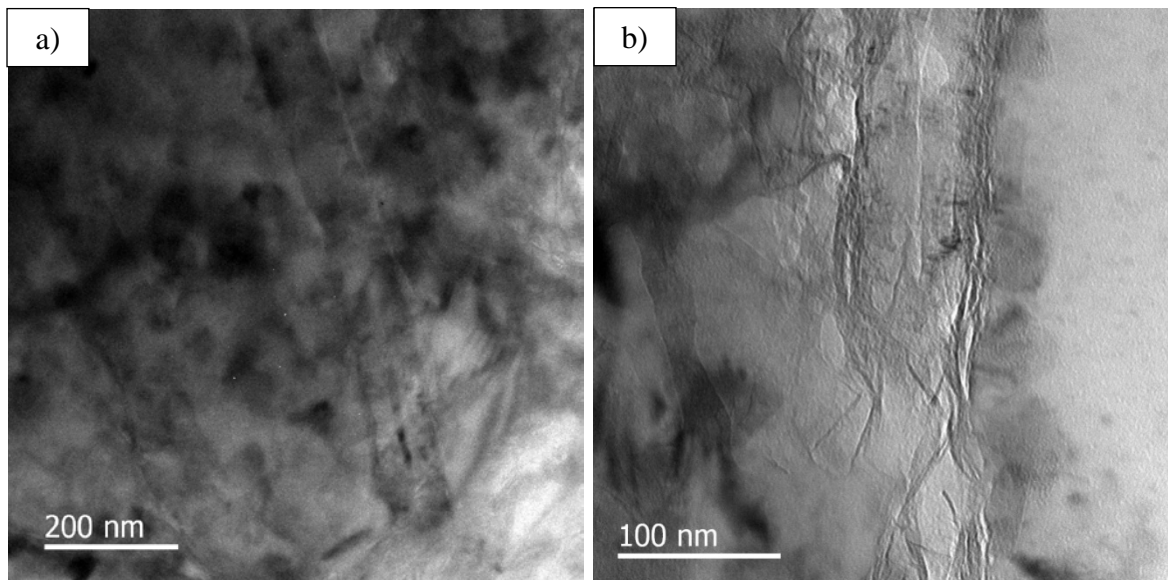


Рисунок 87 – ПЭМ изображения микроструктуры композита Al-0,1 масс.% ФМУНТ (I тип) после деформации со степенью: а) 5 %; б) 10 %.

Среди рассмотренных моделей в Главе 1, п. 1.4, из наблюдаемых микроструктур можно выделить определенную модель, позволяющую описать изменения прочностных свойств. Из всей совокупности рассмотренных моделей расчет предела текучести проводился по модели Халпин-Цая, учитывающей распределение нанотрубок, их размер, и

предполагающей отсутствие межфазных соединений [141]. Предел текучести композита σ_{T_c} (где индекс с – композит) задавался следующим образом:

$$\sigma_{T_c} = \frac{1 + \xi\eta V_f}{1 - \eta V_f} \sigma_{T_m}, \quad (6.3)$$

$$\text{где } \eta = \frac{\alpha(\sigma_{T_f}/\sigma_{T_m}) - 1}{\alpha(\sigma_{T_f}/\sigma_{T_m}) + \xi}. \quad (6.4)$$

Исходные данные, использованные для расчетов, сведены в таблице 12.

Предел текучести матрицы σ_{T_m} для каждого композита выбирался из результатов расчета, представленных на рисунке 86, в соответствии с размером фрагментов оксидных частиц. σ_{T_f} – предел текучести МУНТ.

Коэффициенты ξ и α зависят от степени дисперсии нанотрубок в матрице.

$$\xi_{dispersed} = 2 \left(\frac{l_{МУНТ}}{d_{МУНТ}} \right) e^{(-40V_f - 1)} \quad (6.5)$$

По расчетам при концентрации ФМУНТ 0,5 масс.% и более должен наблюдаться рост предела текучести (рисунок 88, пунктирная линия). Расхождение с экспериментальными значениями по микроструктурным оценкам и данным фрактографии связано с увеличением степени агломерации ФМУНТ при концентрации 0,5 масс.% и более. В этом случае коэффициент ξ может быть задан следующим выражением, учитывающим агломерирование нанотрубок:

$$\xi_{agglomeration} = 2 \left(\frac{l_{МУНТ}}{d_{МУНТ}} \right) e^{(-68V_f - 1,1)} \quad (6.6)$$

В результате, учитывая степень распределения нанотрубок, расчетные данные предела текучести хорошо согласуются с экспериментальными значениями (рисунок 88, сплошная линия). Общее уравнение расчета предела текучести композита σ_{T_c} , учитывающее пористость, размер зерна, наличие фрагментов оксидной пленки по границам зерен, степень распределения МУНТ, может быть представлено в следующем виде:

$$\sigma_{Tc} = \left(\frac{1+\xi\eta V_f}{1-\eta V_f} \right) \left(\sigma_0 + KG \sqrt{\frac{b}{\frac{4d_p}{3V_p}}} \right). \quad (6.7)$$

Хорошее соответствие значений расчета и эксперимента свидетельствуют о том, что на снижение предела текучести преимущественно влияют увеличение размера фрагментов Al_2O_3 и количества агломераций ФМУНТ в структуре композита. При концентрации ФМУНТ в 0,1 масс.% прирост предела текучести связан с наиболее равномерным распределением упрочнителя в матрице, и упрочняющий эффект от ФМУНТ при данном содержании превосходит разупрочняющее действие, связанное с наличием фрагментов Al_2O_3 по границам зерен матрицы.

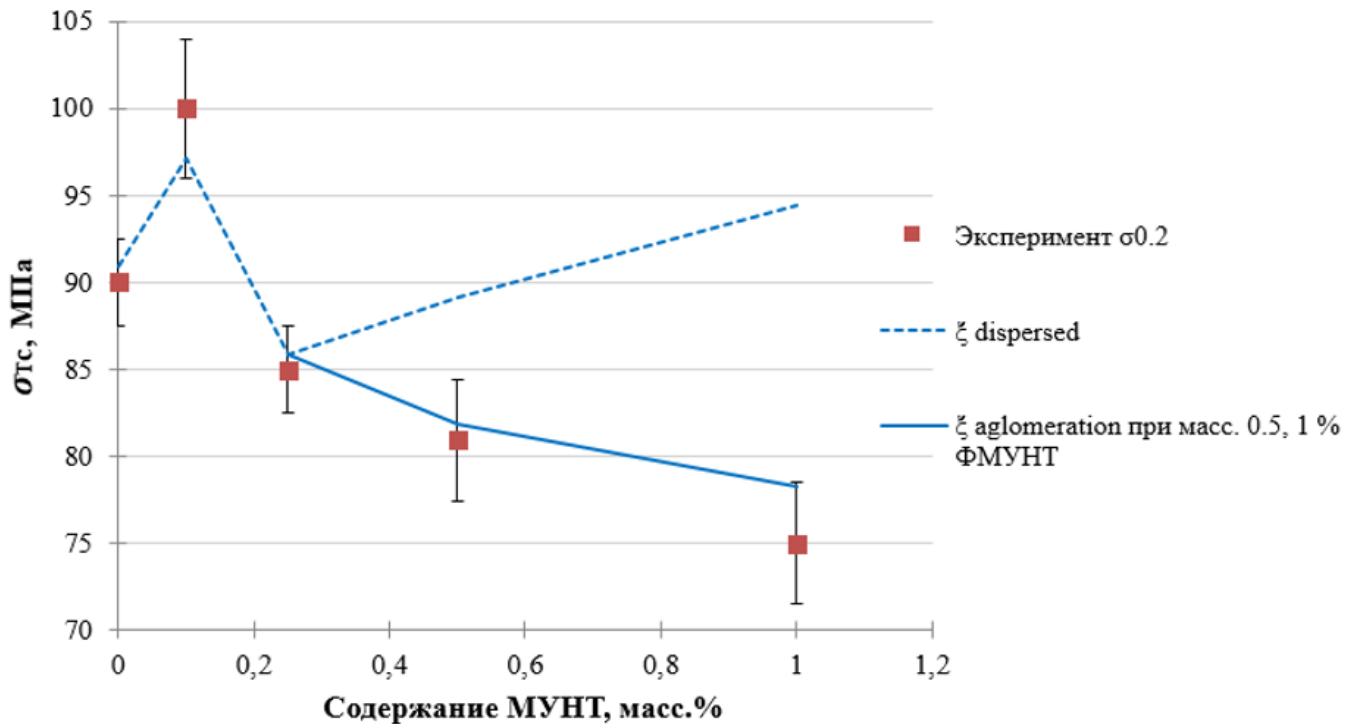


Рисунок 88 – Результаты расчета предела текучести композита Al-ФМУНТ в сравнении с экспериментом

Таблица 12 – Исходные данные для проведения расчетов

σ_0 , МПа	K , МПа·м ^{1/2}	$b \cdot 10^{10}$, м	G , ГПа	V_p	α	σ_{Tf} , ГПа	$l_{\text{МУНТ}}$, МКМ	$d_{\text{МУНТ}}$, нм
9,8	0,2 [180, 181]	2,86	25,5	0,035	1/6 [182, 183]	100 [66, 67]	10	70

Выводы по главе 6

1. Установлено, что снижение пластичности и других механических характеристик композитов происходит с увеличением среднего размера фрагментов Al_2O_3 по границам зерен матрицы при увеличении содержания МУНТ. Обнаружено, что при концентрации МУНТ 0,5 масс.% и более на пластические свойства оказывает влияние агломерации нанотрубок.

2. При концентрации МУНТ в 0,1 масс.% достигнут наибольший прирост механических свойств за счет равномерного распределения упрочнителя в матрице. Упрочняющий эффект от МУНТ при данном содержании превосходит разупрочняющее действие, связанное с наличием фрагментов Al_2O_3 по границам зерен матрицы.

3. Достигнуто повышение микротвердости на 20 %, предела прочности и условного предела текучести на 36 % и 11 %, соответственно, с сохранением пластичности на уровне 30 % при введении ФМУНТ в алюминиевую матрицу в количестве 0,1 масс.%.

4. На основании существующих моделей упрочнения, подкрепленных экспериментальными результатами, оценено влияние структурных составляющих композита на механические свойства. Предложено качественное описание свойств с помощью: 1) модели Холла-Петча с учетом наличия по границам зерен частиц вторых фаз Al_2O_3 , 2) модели Халпин-Цая, учитывающей равномерность распределения нанотрубок. Показано, что снижение пластичности и других механических характеристик композитов происходит с увеличением характерного размера

Al_2O_3 по границам зерен матрицы при увеличении содержания МУНТ. При концентрации МУНТ 0,5 масс.% и более на свойства также оказывает влияние агломерирование нанотрубок.

5. На основании результатов исследования микроструктуры и механических свойств композитов установлено, что для максимального эффекта упрочняющего действия вводимых МУНТ необходимо предпринимать меры по очищению поверхности алюминиевого порошка от оксидной пленки, частично препятствующей как спекаемости частиц Al, так и образованию межфазного взаимодействия между матрицей металла и упрочнителем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено комплексное исследование по установлению особенностей формирования структуры и физико-механических свойств композиционного материала на основе алюминия при введении МУНТ различных типов и сделаны следующие выводы:

1. Методами порошковой металлургии получены образцы композитов с различными типами и концентрациями МУНТ (0; 0,1; 0,25; 0,5; 1 масс.%). Наилучшее распределение МУНТ в матрице на стадии смешивания достигается за счет поверхностной обработки кислотами нанотрубок. В результате применения ИПС на стадии спекания достигнута высокая относительная плотность материалов (порядка 98 %) при температуре спекания в 600 °С с временем выдержки 20 мин и давлении 50 МПа.

2. Установлено, что спекание порошка алюминия методом ИПС при постоянных температуре (600 °С) и времени выдержки (20 мин) приводит к разрушению поверхностного оксидного слоя, средний размер фрагментов которого зависит от концентрации МУНТ и увеличивается от 30 до 100 нм. На основании микроструктурных исследований композита Al-0,5 масс.% ФМУНТ при увеличении времени спекания $t_{\text{сп}}$ от 5 до 40 мин. и постоянной температуре 600 °С характерные процессы при ИПС приводят к образованию вдоль первоначальных границ зерен слоев, толщиной до 150 – 250 нм, содержащих частицы разрушенной оксидной пленки и ФМУНТ.

3. С помощью методов электронной микроскопии показано, что МУНТ преимущественно располагаются по границам зерен алюминиевой матрицы с образованием межфазных локальных пор и пустот, размер которых уменьшается от 50 до 3 нм по мере уменьшения концентрации МУНТ. ФМУНТ, обнаруженные внутри зерен в результате плавления матрицы, сохраняют свою структуру и имеют плотный межфазный контакт с матрицей. При таких же условиях большая часть исходных МУНТ претерпевает деструкцию через образование карбида алюминия Al_4C_3 .

4. Результаты моделирования процесса спекания, с учетом заданных параметров материалов и геометрии элементов установки ИПС, находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями технологических параметров ИПС. Показано, что введение в образец МУНТ, обладающих высокой анизотропной тепло- и электропроводностью, является причиной снижения локальной плотности тока и тепловыделения между частицами металла при ИПС, что приводит к меньшей эффективности разрушения оксидной пленки (спекаемости порошка алюминия) и подтверждается экспериментальными результатами исследований микроструктуры.

5. Из полученных в работе композитов с ФМУНТ установлено, что наибольшей микротвердостью и прочностью обладают композиты с содержанием 0,1 масс.% нанотрубок. В сравнении с контрольным образцом достигнуто повышение микротвердости на 20 %, предела прочности и условного предела текучести на 36 % и 11 % соответственно, с сохранением пластичности на уровне 30 %. При дальнейшем увеличении концентрации ФМУНТ происходит падение механических характеристик композитов.

6. На основании существующих моделей упрочнения, подкрепленных экспериментальными результатами, оценено влияние структурных составляющих композита на механические свойства. Предложено качественное описание свойств с помощью: 1) модели Холла-Петча с учетом наличия по границам зерен частиц вторых фаз Al_2O_3 , 2) модели Халпин-Цая, учитывающей равномерность распределения нанотрубок. Показано, что снижение пластичности и других механических характеристик композитов происходит с увеличением характерного размера Al_2O_3 по границам зерен матрицы при увеличении содержания МУНТ. При концентрации МУНТ 0,5 масс.% и более на механические свойства также оказывает влияние агломерирование нанотрубок.

Список сокращений и условных обозначений

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия;

ИПС – искро-плазменное спекание;

КРС – комбинационное рассеяние света;

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки;

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

УЗ – ультразвук;

УНС – углеродные наноструктуры;

УНТ – углеродные нанотрубки;

ФМУНТ – функционализированные углеродные нанотрубки.

Список использованных источников

1. Конструкционные материалы [Текст]: справочник / Б.Н. Арзамасов [и др.]; под. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с. – ISBN 5-217-01112-2.
2. Композиционные материалы [Текст]: справочник / Л. Р. Вишняков [и др.]; под. ред. Л. Р. Вишнякова. – Киев: Наукова думка, 1985. – 591 с.
3. Хэтч, Д. Е. Алюминий: свойства и физическое материаловедение [Текст]: справочник / Д. Е. Хэтч. – М.: Металлургия, 1989. – 422 с.
4. Леонов, В. В. Материаловедение и технология композиционных материалов [Текст]: учебное пособие / В. В. Леонов, О. А. Артемьева, Е. Д. Кравцова. Красноярск: Сибирский Федеральный Университет, 2010.
5. Андреева, А. В. Основы физикохимии и технологии композитов [Текст]: учебное пособие / А.В. Андреева. – М.: ИПРЖР, 2001. – 192 с. – ISBN 5-93108-008-2.
6. Булярский, С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение: моногр. / С. В. Булярский. – Ульяновск: Стрежень, 2011. – 478 с.
7. Раков, Е. Г. Нанотрубки и фуллерены [Текст]: учебное пособие / Е. Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 376 с. – ISBN 5-98699-0009-9.
8. Agarwal, A. Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites [Текст]: учебник / A. Agarwal, S. R. Bakshi, D. Lahiri. – М.: CRC Press, 2011.
9. Kevorkijan, V.M. Aluminum composites for automotive applications: a global perspective [text] / V. M. Kevorkijan // JOM. – 1999. – V. 11. – P. 54–58.
10. Maruyama, B. Discontinuously reinforced aluminum: current status and future direction [text] / B. Maruyama, W.H. Hunt // JOM. – 1999. – V.1. – P.59.
11. Шоршоров М. Х. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей [Текст]: учебник / под ред. М. Х. Шоршорова. – М.: Машиностроение, – 1981. – 272 с.

12. Tang, F. Solid state-sintering and consolidation of Al powders and Al matrix composites [text]/ F. Tang, I.E. Anderson, S.B. Biner// Journal of Light Metals. – 2002. – V. 2. – N. 4. – P. 201-214. – ISSN: 1471-5317.
13. Pandey, A. B. The fracture toughness and fatigue behavior of DRA [text] / A.B. Pandey, N. Chawla // JOM. – 1999. – V. 51. – N 11. – P. 69.
14. Srivatsan, T. S. Influence, of heat treatment on the tensile properties and fracture behavior of an aluminum alloy-ceramic particle composite [text]/ T.S. Srivatsan, J. Mattingly // Journal of Materials Science. – 1993. – V. 28. – P. 611 – 620.
15. Tang, F. The microstructure-processing-properly relationships in an Al matrix composite system reinforced by Al-Cu-Fe alloy particles [text] / F. Tang // Iowa Stale University. – 2004.
16. Fukunaga, H. Reaction squeeze cast processing and intermetallics dispersed aluminum matrix composites [text]/ H. Fukunaga, G. Sasaki, I. Tsuchitori, T. Fujii, N. Fuyama // Proc. 11 Int. Conf. onCompositeMaterials (ICGM-11). – Jul. 1997. – V. 3. – P.182–191.
17. Delgado J.L. The nano-forms of carbon [text] / J.L. Delgado, M. A. Herranz, N. Martin // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18. – N 13. – P. 1417–1426. – ISSN: 1364-5501.
18. В. И. Трефилов, Д. В. Щур, Б. П. Тарасов и др., Фуллерены – основа материалов будущего [Текст] / В. И. Трефилов [и др.] // Киев: АДЕФ, 2001. – С. 148.
19. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки [Текст] / А.В. Елецкий // УФН. – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 945.
20. Electronic structure of chiral graphene tubules [text] / R. Saito [et al.]// Appl. Phys. Lett. – 1992. – V. 60. – P. 2204. – ISSN 0003-6951.
21. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства [Текст] / А. В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401.

22. Robertson, D. H. Progress on mechanics of carbon nanotubes and derived materials [text] / D. H. Robertson, D. W. Brenner, J. W. Mintmire // Phys. Rev. B. . –1992. – V. 45. – P. 12592.
23. Ab initio structural, elastic and vibrational properties of carbon nanotubes [text] / D. Sanchez-Portal [et al.] // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 12678.
24. Tersoff, J. New empirical-approach for the structure and energy of covalent Systems [text] / J. Tersoff // Phys. Rev. B. –1988. – V. 37. – P. 6991.
25. Brenner, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films [text] / D.W. Brenner // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42.– P. 9458.
26. Treacy, M. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes [text] / M.M. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson // Nature. – 1996. – V. 381. – P. 678.
27. Chopra, N. G. Measurement of the elastic modulus of a multiwall boron nitride nanotube [text] / N. G. Chopra, A. Zettl // Solid State Commun. – 1998. – V. 105. – P. 297.
28. Wong, E. W. Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes [text] / E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber // Science. – 1997. – V. 277. – P.1971.
29. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain [text] / M. R. Falvo [et al.] // Nature. – 1997. – V. 389. – P. 582.
30. Elastic and shear moduli of singlewalled carbon nanotube ropes [text] / J. P. Salvetat [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 82. – P. 944.
31. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes [text] / J. P. Salvetat [et al.] // Adv. Mater. – 1999. – V. 11. – P.161.
32. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging [text] / A. Kis [et al.] // Nature Mater. – 2004. – V. 3. – P. 153.

33. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties [text] / M. F. Yu [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 5552.
34. Modulus, Fracture Strength, and Brittle vs. Plastic Response of the Outer Shell of Arc-grown Multi-walled Carbon Nanotubes [text] / W. Ding [et al.] // *Experimental Mechanics.* – 2007. – V. 47. – P. 25-36. – ISSN: 0014-4851.
35. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load [text] / M. F. Yu [et al.] // *Science.* – 2000. – V. 287. – P. 637.
36. Berber, S. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [text] / S. Berber, Y-K. Kwon, D. Tománek // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 4613–4616. – ISSN: 0031-9007.
37. Раков, Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок [Текст] / Э. Г. Раков // *Успехи химии.* – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 41–57.
38. Раков, Э. Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокн [Текст] / Э. Г. Раков // *Российский химический журнал.* – 2004. – Т. 69. – № 5. – С. 12–20.
39. Sen, R. Carbon nanotubes by the metallocene route [text] / R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 267. – N 3-4. – P. 276–280. – ISSN: 0009-2614.
40. Исследование углеродных наноструктур, полученных методом пиролизного синтеза / Ю. В. Корнеева [и др.] // *Поверхность.* – 2007. – №7. – С. 5–9.
41. Модифицирование методом МОСVD поверхности многостенных углеродных нанотрубок с целью придания им необходимых физико-химических свойств / А. М. Объедков [и др.] // *Поверхность.* – 2009. – № 7. – С. 61–66.
42. Изменение структуры многостенных углеродных нанотрубок при физико-химической обработке [Текст] / Е. С. Климов [и др.] // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* – 2014. – Т. 16. – С. 568–571. – ISSN: 1990-5378.

43. Mechanics of Carbon Nanotubes [text] / D. Qian [et al.] // *Appl. Mech. Rev.*, 2002. – V. 55. – P. 495. – ISSN: 0003-6900.
44. Tasis, D. Carbon Nanotube-Polymer Composites [text]: textbook / D. Tasis. – Royal Society of Chemistry, 2013. – ISBN: 978-1-84973-568-1.
45. Захарычев Е. А. Разработка полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и функционализированных углеродных нанотрубок: дис... канд. хим. наук: 02.00.06: защищена 16.05.13. – Нижний Новгород, 2013.
46. Огнев А. Ю. Упрочнение алюминия и полимерных материалов углеродными нанотрубками: дис... канд. техн. наук: 05.16.09: защищена 23.12.11. – Новосибирск, 2011.
47. Multi-Walled Carbon Nanotube-Aluminum Matrix Composites Prepared by Combination of Hetero-Agglomeration Method, Spark Plasma Sintering and Hot Extrusion [text] / H. Kurita [et al.] // *Materials Transactions*. – 2011. – V. 52. – N 10. – 1960-1965. – ISSN: 1347-5320.
48. Load-bearing contribution of multi-walled carbon nanotubes on tensile response of aluminum [text] / H. Kurita [et al.] // *Composites*. – 2015. – V. 68. – P. 133-139. – ISSN: 1359-835X.
49. Fabrication of 2014 aluminum matrix composites reinforced with untreated and carboxyl-functionalized carbon nanotubes [text] / X. Zhu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 674. – P. 145-152. – ISSN: 0925-8388.
50. The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in α -alumina ceramics for structural reinforcement [text] / M. Estili [et al.] // *Acta Metallurgica*. – 2008. – V. 56. – P. 4070-4079. – ISSN: 0001-6160.
51. Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Composites and their Performance [text] / J. A. Arsecularatne, L. C. Zhang // *Recent Patents on Nanotechnology*. – 2007. – V. 1. – N. 3. – P. 176-185. – ISSN: 1872-2105.

52. Дьячкова, Т. П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок [Текст] : учебник для вузов / Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с. – ISBN 978-5-4442-0050-6.
53. Chemical Modification of the Inner Walls of Carbon Nanotubes by HNO_3 Oxidation [text] / T. Kyotani [et al.] // Carbon, 2001. – V. 39. – P. 782–785.
54. Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Nitric Acid [text] / I. D. Rosca [et al.] // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 3124–3131.
55. The Surface Acidity of Acid Oxidised Multi-walled Carbon Nanotubes and the Influence of In-situ Generated Fulvic Acids on their Stability in Aqueous Dispersions [text] / Z. Wang [et al.] // Carbon. – 2009. – V. 47. – P. 73–79. – ISSN: 0008-6223.
56. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity [text] / G. Ovejero [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45. – P. 2206–2212. – ISSN: 0888-5885.
57. Glebova, N. V. Functionalization of the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes [text] / N. V. Glebova, A. A. Nechitailov // Technical Physics Letters. – 2010. – V. 36. – N 10. – P. 878–881. – ISSN: 1063-7850.
58. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes [text] / V. Datsyuk [et al.] // Carbon. – 2008. – V. 46. – P. 833–840.
59. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology [text] / I. Mazov [et al.] // Applied Surface Science. – 2012. – V. 258. – P. 6272–6280.
60. The Efficiency of the Oxidation of Carbon Nanofibers with Various Oxidizing Agents [text] / A. Rasheed [et al.] // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1072–1080.
61. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ -Functionalization and its Effect on Dispersion of Carbon Nanotubes in Aqueous Media [text] / A. G. Osorio [et al.] // Applied Surface Science. – 2008. – V. 255. – P. 2485–2489. – ISSN: 0169-4332.

62. Reactivity of Different Kinds of Carbon During Oxidative Purification of Catalytically Prepared Carbon Nanotubes [text] / K. Hernadi [et al.] // Solid State Ionics. – 2001. – V. 141–142. – P. 203–209. – ISSN: 0167-2738.
63. Kim, Y. T. Oxidation Treatment of Carbon Nanotubes: an Essential Process in Nanocomposite with RuO₂ for Supercapacitor Electrode Materials [text] / Y. T. Kim, T. Mitani // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – P. 033107.
64. Study on the Chemical Modification of the Walls of Carbon Nanotubes by K₂Cr₂O₇ and HNO₃ [text] / H. Zhou [et al.] // Advanced Material Research. – 2011. – V. 197–198. – P. 571–574.
65. Nondestructive and High-recovery-yield Purification of Singlewalled Carbon Nanotubes by Chemical Functionalization [text] / Y. Lian [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 8848–8854.
66. Controlled Oxidative Cutting of Single-walled Carbon Nanotubes [text] / K. J. Ziegler [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – N. 5. – P. 1541–1547.
67. Functionalization and Dissolution of Nitric Acid Treated Single-Walled Carbon Nanotubes [text] / K. A. Worsley [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – N 50. P. 18153– 8158.
68. Оценка влияния углеродных нанотрубок на триботехнические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена: тез. докл. науч.-практ. конф., 22 апр. 2011г., Томск. – 2011. – С. 97–98.
69. Богданова, Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов [Текст]: учебное пособие / Ю. Г. Богданова. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова. – 2010.
70. Черепанов, А. И. Теория и технология литейных композиционных материалов [Электронный ресурс]: конспект лекций / А.И. Черепанов. – Версия 1.0. – Электрон. дан. и прогр. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 1 электрон. опт. диск (DVD).

71. First-principles phase-coherent transport in metallic nanotubes with realistic contacts [text] / J. J. Palacios [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90. – N 10. – P. 106801.

72. Евдокимов Е. А. Исследование структурно-фазового состава и физико-механических свойств алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных углеродными наноструктурами: дис.... канд. техн. наук: 05.16.06: защищена 05.06.13. – Владимир, 2013.

73. Electronic and geometric structure of C₆₀ and Al₁₁₁ and Al₁₁₀ [text] / A. J. Maxwell [et al.] // *Physical Review. B.* – 1998. – V. 57. – N12. – P. 7312–7326.

74. Kim, K. T. The role of interfacial oxygen atoms in the enhanced mechanical properties of carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites [text] / K. T. Kim, S.I. Cha, T. Gemming // *Small.* – 2008. – V. 4. N. 11. – P. 1936–1940.

75. Park, M. Improved binding between copper and carbon nanotubes in a composite using oxygen-containing functional groups [text] / M. Park, B-H. Kim, S. Kim // *Carbon.* – 2011. – V. 49. – N3. – P. 811–818.

76. Study of the interaction between copper and carbon nanotubes [text] / C. Bittencourt [et al.] // *Chemical Physics Letters.* – 2012. – V. 535. – P. 80–83. – ISSN: 0009-2614.

77. Banhart, F. Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials [text] / F. Banhart // *Nanoscale.* – 2009. – V. 1. – P. 201-203. – ISSN: 2040-3372.

78. Metal Matrix Carbon Consisting Nanocomposites [text] / V. E. Vaganov [et al.] // *Machines, Technologies, Materials.* – 2012. – V. 3. – P. 94-99. – ISSN: 1310-3946.

79. Шалунов, Е. П. Синтез дисперсоидов при реакционном механическом легировании порошкового алюминия углеродом [Текст] / Е. П. Шалунов, М. А. Шведов, И. В. Архипов // *Вестник Чувашского университета. Естественные и технические науки.* – 2014. – № 2. – С. 165–172.

80. Вол, А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем [Текст]: справочник / А.Е. Вол. – М.: Физматгиз, 1955. – 755 с.
81. Костиков В.И. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными волокнами [Текст]: учебник / В.И. Костиков, А.Н. Варенков. – М.: Металлургия, 1984. – 184 с.
82. Processing and properties of carbon nanotubes/aluminum matrix composites [text] / C. Deng [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – V.444. – P. 138–145. – ISSN: 0921-5093.
83. Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum [text] / Ci. Lijie [et al.] // Acta Materialia. – 2006. – V. 54. – P. 5367–5375. – ISSN: 1359-6454.
84. Kwon, H. Effect of Spark Plasma Sintering in Fabricating Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composite Materials [text] / H. Kwon, A. Kawasaki // Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology. – 2011. – P. 431–444. – ISBN 978-953-307-235-7.
85. Shadakshari, R. Carbon Nanotube Reinforced Aluminium Matrix Composites – A Review [text] / R. Shadakshari, K. Mahesha, H. B. Niranjana // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. – 2012. – V. 1. – P. 206–2013. – ISSN: 2319-8753.
86. Interface and interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites [text] / W. Zhou [et al.] // Carbon. – 2015. – V. 96. – P. 919–928. – ISSN: 0008-6223.
87. Investigation of the interfacial reaction between multi-walled [text] / L. Ci [et al.] // Acta Materialia. – 2006. – V. 54. – P. 5367–5375. – ISSN: 0015-3222.
88. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites [text] / W. X. Chen [et al.] // Carbon. – 2003. – V.41. – P. 215–222. – ISSN: 0008-6223.

89. An approach to obtaining homogeneously dispersed carbon nanotubes in Al powders for preparing reinforced Al-matrix composites [text] / C. He [et al.] // Adv. Mater. – 2007. – V. 19. –P. 1128–1132. – ISSN: 0935-9648.

90. Liao, J.Z. Spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites [text] / J.Z. Liao, M. J. Tan, I. Sridhar //Materials & Design. – 2009. – V. 31. – P. 96–100. – ISSN: 0261-3069.

91. Feng, Y. Fabrication and properties of silvermatrix composites reinforced by carbon nanotubes [text] / Y. Feng, H.L. Yuan, M. Zhang //Mater. Char. – 2005. – V.55. – P. 211–218. – ISSN: 1044-5803.

92. Udupa, G. Fabrication of Functionally Graded Carbon Nanotube-Reinforced Aluminium Matrix Laminate by Mechanical Powder Metallurgy Technique - Part I [text] / G. Udupa, S. S. Rao, K. V. Gangadharan // Material Science & Engineering. – 2015. – V. 4. – P. 1-5. – ISSN: 2169-0022.

93. Fabrication of aluminum–carbon nanotube composites and their electrical properties [text] / C. L. Xu [et al.] //Carbon. – 1999. – V.37. – P. 855–858. – ISSN: 0008-6223.

94. Zhong, R. Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes [text] / R. Zhong, H. Cong, P. Hou // Carbon. – 2003. – V.41. – P. 848–851. – ISSN: 0008-6223.

95. Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites [text] / Z.Y. Liu [et al.] // Composites. – 2012. – V. 43. – P. 2161–2168. – ISSN: 1359-835X.

96. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite / T. Kuzumaki [et al.] // Journal of Materials Research. – 1998. – V. 13. – P. 2445–2449. – ISSN: 0884-2914.

97. Получение компактного материала алюминий–углеродные нановолокна методом горячего прессования [Текст] / Т.С. Кольцова [и др.] // ЖТФ. – 2014. – Т. 84. – Вып. 11. – С. 47–51. – ISSN: 0044-4642.

98. Effect of hot pressing modes on the structure and properties of an ‘aluminum – carbon nanofibers’ composite material [text] / A. I. Rudskoy [et al.] // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2015. – V. 56. – P. 525-530. – ISSN: 0026-0673.
99. High-performance metal matrix composites reinforced by carbon nanotubes: tesas. doc. scientific.- prakt. conf., 26 aug. 2011 г., Corea, 2011.
100. Microstructural and mechanical characterization of Al–MWCNT composites produced by mechanical milling [text] / R. Perez-Bustamante [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2009. – V.502. – P. 159–163. – ISSN: 0921-5093.
101. Manjunatha, L. H. Fabrication and Properties of dispersed carbon nanotube–Al6061 composites [text] / L. H. Manjunatha, P. Dinesh // *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. – 2013. – V. 2. – P. 500–508. – ISSN: 2319-8753.
102. Carbon nanotube dispersion in aluminum matrix composites—Quantification and influence on strength [text] / O. Carvalho [et al.] // *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. – 2016. – V. 23. – P. 66–73. – ISSN: 1537-6494.
103. Alekseev, A. V. Aluminum foil reinforced by carbon nanotubes [text] / A.V. Alekseev, M. R. Predtechenskiy // *Tanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2016. – V. 7. – P. 185–189.
104. Болдин, М. С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания [Текст]: Учебно-методическое пособие / М. С. Болдин. – Нижний Новгород: Нижегородский. госуниверситет, 2012. – 59 с.
105. Григорьев Е. Г. Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков [Текст]: учеб. пособие / Е. Г. Григорьев, Б. А. Калинин // М.: МИФИ, 2008. – 152 с.
106. Кессель, Х. У. Современные SPS-технологии на пути к производству новых материалов [Текст] / Х. У. Кессель // *FCT SystemeGmbH*. – 2009. – Т. 86. – С. 1–15.
107. Tokita, M. Mechanism of spark plasma sintering [text] / M. Tokita // – 2001. – P. 1–13.

108. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials [text] / M. Suarez [et al.] // InTech, 2013. – V. 13. – P. 319–342. – ISBN: 978-953-51-0974-7.
109. Olevsky, E. A. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials [text] / E. A. Olevsky, L. Froyen // ScriptaMaterialia. – 2006. – V. 55. – P. 1175–1178. – ISSN: 1359-6462.
110. Olevsky, E. A. Multi-scale modeling of sintering: A Review [text] / E. A. Olevsky, V. Tikare, T. Garino // J. Amer. Ceram. Soc. – 2006. – V. 89. – N. 6. – P. 1914-1922. – ISSN: 1551-2916.
111. Olevsky, E. A. et al. Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering: II. Finite Element Analysis of Scalability [text] / E. A. Olevsky [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – V. 95. – N 8. – P. 2414–2422. – ISSN: 1551-2916.
112. Temperature Control in Spark Plasma Sintering: An FEM Approach [text] / G. Molenat [et al.] // Metallurgy. – 2010. – V. 2010. – P. 9. – ISSN: 1687-9473.
113. О создании функционально-градиентных термоэлектриков методом искрового плазменного спекания [Текст] / Л.П. Булат [и др.] // ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – Вып. 21. – С. 79-87. – ISSN: 0044-4642.
114. Тепловые и электрические поля при искровом плазменном спекании термоэлектрических материалов [Текст] / Л.П. Булат [и др.] // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. – 2014. – Т. 9. – С. 38–45. – ISSN: 2500-0373.
115. Распределение температуры и плотности тока при искровом плазменном спекании неоднородных образцов [Текст] / Л. П. Булат [и др.] // ЖТФ. – 2016. – Т. 86. – Вып. 1. – С. 70–77. – ISSN: 0044-4642.
116. Bulat, L. P. Targeted Use of SPS Method for Improvement of Thermoelectrics [text] / L. P. Bulat, I. A. Nefedova, D. A. Pshenay-Severin // Advances in Science and Technology. – 2014. – V. 93. – P. 168–173. – ISSN: 1662-0356.

117. Localized Overheating Phenomena and Optimization of Spark-Plasma Sintering Tooling Design [text] / D. Giuntini [et al.] // *Materials*. – 2013. – V. 6. – P. 2612–2632. – ISSN: 1996-1944.

118. Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites [text] / H. Kwon [et al.] // *Carbon*. – 2009. – V.47. – P. 570–577. – ISSN: 0008-6223.

119. Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials [text] / H. Kwon [et al.] // *Compos. Sci. Technol.* – 2010. – V. 70. – P. 546–550. – ISSN: 0266-3538.

120. Nagae, T. Effects of Pulse Current on an Aluminum Powder Oxide Layer During Pulse Current Pressure Sintering [text] / T. Nagae, M. Yokota, M. Nose // *Materials Transactions*. – 2002. – V. 6. – P. 1390-1397.

121. Cavaliere, P. Carbonnanotube reinforced aluminum matrix composites produced by spark plasma sintering [text] / P. Cavaliere, B. Sadeghi, A. Shabani // *Journal of Materials Science*. – 2017. – V. 52. – N. 14. – P. 8618–8629. – ISSN: 0022-2461.

122. Tribological properties of carbon fiber-reinforced aluminum composites processed by spark plasma sintering [text] / K. H. Jung [et al.] // *CARBONLETT*. – 2017. – V. 21. – P. 103-106. – ISSN: 1976-4251.

123. Carbon nanotube-reinforced Al alloy-based nanocomposites via spark plasma sintering [text] / A. Maiti [et al.] // *Journal of Composite Materials*. – 2014. – V. 49. – P. 1937–1946. – ISSN: 0021-9983.

124. Saheb, N. Sintering Behavior of CNT Reinforced Al6061 and Al2124 Nanocomposites [text] / N. Saheb // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2014. – V. 2014. – P. 9. – ISSN: 1687-8434.

125. Esawi, A. Carbon nanotube-reinforced aluminium strips [text] / A. Esawi, M. Elborady // *Composites Science and Technology*. – 2008. –V. 68. – N. 2. – P. 486–492. – ISSN: 0266-3538.

126. Friction and wear characteristics of the carbon nanotube-aluminum composites with different manufacturing conditions [text] / I-Y. Kim [et al.] // *Wear*. – 2009. – V. 267. – N 1–4. – P. 593–598. – ISSN: 0043-1648.
127. Characterization and Spark Plasma Sintering of Mechanically Milled Aluminum-Carbon Nanotube (CNT) Composite Powders [text] / K. Morsi [et al.] // *Journal of Composite Materials*. – 2010. – V.44. – P. 1991–2003. – ISSN: 0021-9983.
128. Vadav, V. SPARK PLASMA SINTERING OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES: thesis. ... Master of Science: protected 07.2011. – Oklahoma, 2011.
129. Peeling of carbon nanotubes during tensile failure in aluminum matrix composites [text] / B. Chen [et al.] // *JWRI*. – 2014. – V. 43. – P. 29-32.
130. Borash, P. Spark plasma extrusion of dual matrix aluminum-carbon nanotube composites: thesis. ... Master of Science: protected 06.07.2010. – San Diego, 2010.
131. Liao, J. Z. Spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites [text] / J. Z. Liao, M. J. Tan, I. Sridhar // *Materials and Design*. – 2009. – V. 31. – P. 96-100. – ISSN: 0261-3069.
132. Characterization of carbon nanotubes/Cu nanocomposites processed by using nano-sized Cu powders [text] / K. T. Kim [et al.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2004. – V. 821. – P. 3–25. – ISSN: 0272-9172.
133. Fabrication and microstructure of Fe₃Al matrix composite reinforced by carbon nanotube [text] / L-X, Pang [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2007. – V. 447. – P. 146–149. – ISSN: 0921-5093.
134. Kim, K. T. Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites [text] / K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2007. – V.449–451. – P. 46–50. – ISSN: 0921-5093.
135. Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing [text] / S. I. Cha [et al.] // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 17. – P. 1377–1381. – ISSN: 0935-9648.

136. Fabrication and effective thermal conductivity of multi-walled carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites for heat sink applications [text] / K. Chu [et al.] // *Composites Sci. Tech.* – 2010. – V.70. – P. 298–304. – ISSN: 0266-3538.
137. Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites [text] / H. J. Choi [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2008. – V.59. – P. 360–363. – ISSN: 1359-6462.
138. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite [text] / T. Kuzumaki [et al.] // *J. Mater. Res.* – 1998. – V.13. – P. 2445–2449. – ISSN: 0884-2914.
139. Reinforcing effects of carbon nanotubes in structural aluminum matrix nanocomposites [text] / H. Choi [et al.] // *J. Mater. Res.* – 2009. – V.24. – P. 2610–2616. – ISSN: 0884-2914.
140. Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying [text] / S. R. Bakshi [et al.] // *Surf. Coat. Tech.* – 2008. – V.202. – P. 5162–5169. – ISSN: 0257-8972.
141. Yeh, M. K. Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes [text] / M. K. Yeh, N. H. Tai, J. H. Liu // *Carbon*. – 2006. – V.44. – P. 1–9. – ISSN: 0008-6223.
142. High-performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase [text] / J. N. Coleman [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2004. – V.14. – P. 791–798. – ISSN: 1616-3028.
143. Dual strengthening mechanisms induced by carbon nanotubes in roll bonded aluminum composites [text] / D. Lahiri [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2009. – V.523. – P. 263–270. – ISSN: 0921-5093.
144. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites [text] / R. George [et al.] // *Scripta Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 1159–1163. – ISSN: 1359-6462.
145. Orowan, E. Zur Kristall Plastizität. III. Über den Mechanismus des Gleitvorganges [text] / E. Orowan // *Z. Phys.* – 1934. – V.89. – P. 634–659.
146. Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites [text] / Q. Li [et al.] // *Composites Sci. Tech.* – 2009. – V.69. – P. 1193–1199. – ISSN: 0266-3538.

147. Effect of Carbon Nanotube Dispersion on Mechanical Properties of Aluminum-Silicon Alloy Matrix Composites [text] / P. Chandran [et al.] // *Materials Engineering and Performance*. – 2014. – V. 23. – P. 1028-1037. – ISSN: 1059-9495.

148. Кремлев К.В. Синтез, строение и свойства новых гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок, модифицированных металлосодержащими покрытиями: дис.... канд. хим. наук: 02.00.04: защищена 05.06.17. – Нижний Новгород, 2017.

149. Изменение поверхности и некоторых технологических свойств углеродных нанотрубок при их модифицировании [Текст] / Е.С. Климов [и др.] // *Башкирский химический журнал*. – 2014. – Т. 21. – № 4 (3). – С. 568-571.

150. Горский С. Ю. Разработка процесса функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04: защищена 22.10.14. – Тамбов, 2014.

151. Климов Е. С. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала [Текст] / Е. С. Климов [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т. 87. – № 8. – С. 1128-1132. – ISSN: 0044-4618.

152. Huang, Y. Y. Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties [text] / Y. Y. Huang, E. M. Terentjev // *Polymers*. – 2014. – V. 4. – P. 275–295. – ISSN: 2073-4360.

153. Модифицирование методом МОСVD поверхности многостенных углеродных нанотрубок с целью придания им необходимых физико-химических свойств / А. М. Объедков [и др.] // *Поверхность*. – 2009. – № 7. – С. 61–66.

154. Optical Evaluation of the Metal-to-Semiconductor Ratio of Single-Wall Carbon Nanotubes [text] / Y. Miyata [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112. – P. 15997–16001.

155. Spark Plasma Sintering As a Solid-State Recycling Technique: The Case of Aluminum Alloy Scrap Consolidation [text] / D. Paraskevas [et al.] // *Materials*. – 2014. – V. 7. – P. 5664–5687. – ISSN: 1996-1944.

156. Microstructure of a carbon fiber-reinforced aluminum matrix composite fabricated by spark plasma sintering in various pulse conditions [text] / G. Lalet [et al.] // Journal of Materials Science. – 2014. – V. 49. – P. 3268-3275. – ISSN: 0022-2461.

157. Aluminum matrix composites reinforced with multi-walled boron nitride nanotubes fabricated by a high-pressure torsion technique [text] / Y. Xue [et al.] // Materials and Design. – 2015. – V. 88. – P. 451–460. – ISSN: 0264-1275.

158. Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminium powder [text] / G. Xier [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – V. 359. – P. 384–390. – ISSN: 0921-5093.

159. Omori, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) [text] / M. Omori // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – V. 287. – P. 183–188. – ISSN: 0921-5093.

160. Nagae, T.; Tomiya, S. & Yokota, N. (2001). Compaction and application of the aluminum powder by spark plasma sintering process [text] / T. Nagae, S. Tomiya, N. Yokota // Toyama Industrial Technology Center. – 2001. – V. 89. – P. 89–93. – ISSN: 0914-2207.

161. Анненков, Ю. М. Физическая модель искрового плазменного спекания керамики [Текст] / Ю.М. Анненков, С.А. Акарачкин, А.С. Ивашутенко // Бутлеровские чтения. – 2012. – Т. 39. – № 9. – С. 130–137. – ISSN: 2074-0948.

162. Григорьев, Е. Г. Кумулятивные процессы при электроимпульсном спекании порошковых материалов [Текст] / Е. Г. Григорьев // Московский инженерно-физический институт.

163. ТраверсТрансТрейд закрытое акционерное общество [Электронный ресурс]: база данных. – Режим доступа http://traverss.ru/grafitovaya_folga_graf

164. Thermodynamic Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes [text] / V. B. Muratov [et al.] // Journal of Superhard Materials. – 2012. – V. 34. – P. 173–178. – ISSN: 1063-4576.

165. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе [Текст] / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – № 3. – С. 233-272. – ISSN: 0042-1294.

166. Браже, Р. А. Теплопроводность планарных и нанотубулярных супракристаллических структур при температурах ниже температуры Дебая [Текст] // Р. А. Браже, В. С. Нефедов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 56. – Вып. 3. – С. 602-606. – ISSN: 0367-3294.

167. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based Nanocomposites A Review [text] // P.-C. Ma [et al.] // Composites: Part A. – 2010. – V. 41. – P. 1345-1367. – ISSN: 1359-835X.

168. ADVANCED TECHNOLOGIES CENTER [Электронный ресурс]: база данных. – Режим доступа: www.nanoscopy.net

169. Химия и периодическая таблица [Текст]: учебник / К. Сайто [и др.]; под. ред. К. Сайто. – М.: Мир, 1982. – 320 с.

170. Brassell, G.W.Effects of porosity on strength of carbon-carbon composites [text] / G. W. Brassell, J. A. Horak, B. L. Butler // J. Comp. Mater. –1975. – V.9. – P. 288–296. – ISSN: 0263-8223.

171. Hall, E.O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results [text] / E. O. Hall // Proc. Phys. Soc. B. – 1951. – V. 64. – P. 747–753. – ISSN: 0370-1301.

172. Petch, N.J. The cleavage strength of polycrystals [text] / N. J. Petch //Journal of the Iron and Steel Institute. – 1953. – V.173. – P. 25–28. – ISSN: 0021-1567.

173. Recrystallization and grain growth phenomena in a particle-reinforced aluminum composite [text] / D. C. Van Aken [et al.] // Metall. Mater. Trans. A. –1995. – V.26. – P. 1394–1405. – ISSN: 1073-5623.

174. Current issues in recrystallization: A review [text] / R. D. Doherty [et al.] //Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – V.238. – P. 219–274. – ISSN: 0921-5093.

175. Hassold, G.N. Effects of particle size on inhibited grain growth [text] / G. N. Hassold, E. A. Holm, D. J. Srolovitz // *Scr. Metall. Mater.* – 1990. – V.24. – P. 101–106. – ISSN: 0956-716X.

176. Stearns, L.C. Particle-inhibited grain growth in Al₂O₃-SiC: I, experimental results [text] / L. C. Stearns, M. P. Harmer // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – V. 79. – P. 3013–3019. – ISSN: 1551-2916.

177. Nishizawa, T. Examination of the Zener relationship between grain size and particle dispersion [text] / T. Nishizawa, I. Ohnuma, K. Ishida // *Mater. Trans. JIM.* – 1997. – V.38. – P. 950–956. – ISSN: 0916-1821.

178. Nes, E. On the Zener drag [text] / E. Nes, N. Ryum, O. Hunderi // *Acta Metallurgica.* – 1985. – V. 33. – P. 11–22. – ISSN: 0001-6160.

179. Li, J.C.M. Petch relation and grain boundary sources [text] / J. C. M. Li // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1963. – V.227. – P. 239–247. – ISSN: 0543-5722.

180. Saada, G. Hall-Petch revisited [text] / G. Saada // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – V.400–401. – P. 146–149. – ISSN: 0921-5093.

181. Louchet, F. Hall-Petch law revisited in terms of collective dislocation dynamics [text] / F. Louchet, J. Weissa, J. Richeton // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – P. 075504. – ISSN: 0031-9007.

182. Halpin, J. C. Effects of environmental factors on composite materials [text] / J. C. Halpin, S. W. Tsai // *Air Force Materials Laboratory Technical Report AFRL-TR-67-423.* – 1969.

183. Halpin, J. C. The Halpin-Tsai equations: A review [text] / J. C. Halpin, J. K. Kadros // *Polym. Eng. Sci.* – 1976. – V. 16. – P. 344–352. – ISSN: 0032-3888.