

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»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре физического материаловедения в ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, Голованов Виктор Николаевич

Официальные оппоненты:

Толочко Олег Викторович, доктор технических наук, профессор Высшей школы физики и технологий материалов, ведущий научный сотрудник Лидирующего исследовательского центра «Цифровое проектирование и моделирование (Smart Design)», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Кокорин Валерий Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материаловедение и обработка металлов давлением», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ульяновский государственный технический университет»

Ведущая организация: Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

Защита диссертации состоится «11» декабря 2020 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.278.01 при ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный университет», расположенном по адресу: г. Ульяновск, ул. Набережная р. Свияги, 106, корп. 1, ауд. 703.

С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Ульяновского государственного университета и на сайте ВУЗа – <https://www.ulsu.ru>, а также с авторефератом можно ознакомиться на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки РФ – <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 432970, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, д. 42, УлГУ, Отдел подготовки кадров высшей квалификации.

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета

Вострцова Любовь Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, 2].

Известны работы, в которых описаны значительные успехи в достижении заметного упрочнения алюминиевой матрицы дисперсными частицами и волокнами [2, 3].

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 [4].

Среди наноразмерных упрочнителей особое место занимают многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Их уникальные свойства [5] 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 [6].

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.

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.

Основные задачи

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 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 (по специальности 01.04.07 – технические

науки), 1 статья, входящая в международную базу Scopus (по специальности 01.04.07 – технические науки), 6 работ в прочих изданиях и 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована важность темы диссертации, сформулированы цели и задачи проводимых исследований, научная новизна и практическая значимость, основные научные положения, выносимые на защиту, а также краткое содержание структуры изложения диссертационной работы.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертационной работы. Рассмотрены методы синтеза и приведена классификация МУНТ. Представлены данные по физико-механическим свойствам МУНТ, которые показывают перспективность использования их в композиционных материалах. Рассмотрены варианты межфазного взаимодействия металла с поверхностью МУНТ в зависимости от обработки наноструктур. Проведен анализ работ по получению и исследованию структуры и свойств композитов на основе металла с добавлением МУНТ. В том числе приведены данные по возникающим проблемам, ограничениям и трудоемкости при получении композитов, содержащих МУНТ, существующими на данный момент методами. Рассмотрены механизмы упрочнения и модели, описывающие прочностные свойства композитов Al-МУНТ.

Во второй главе представлено описание используемых в работе исходных материалов, методик экспериментов, включая технологический подход формирования композиционных образцов, и оборудования, на котором производили исследования.

Материалом матрицы был выбран порошок алюминия ПАД-6* (СТО 22436138-006-2006) производства ООО “Валком-ПМ”, средний размер частиц 3 мкм.

В качестве упрочняющей фазы были выбраны МУНТ, полученные методом МОСVD. МУНТ использовались в исходном состоянии и после процесса обработки поверхности (функционализации) в смеси кислот, с целью улучшения связи с матричным материалом.

Получение композиционных материалов с наноструктурами требует решения ряда технических задач: равномерное распределение наноструктур в матрице; создание условий, предотвращающих деструкцию наноструктур и образование нежелательных химических реакций при смешивании и консолидации композита.

Основные операции получения композитов представлены ниже:

I. Смешивание компонентов. Для достижения однородной структуры материала и высоких механических свойств необходимо, чтобы распределение компонентов в порошковой

смеси было равномерным. В связи с интенсивным агломерированием наноразмерных упрочняющих добавок был предложен способ приготовления смеси компонентов в несколько этапов:

1. Подготовка дисперсии матричного порошка ПАД-6* при ультразвуковой (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). Получение готовых компактов проводили путем ИПС в вакууме с одновременным приложением механического давления.

Оптимальными характеристиками спекания, при которых на поверхностях заготовок отсутствовали трещины, останавливался рост усадки, и относительная плотность компактов не демонстрировала существенного увеличения, были выбраны: давление 50 МПа на всем этапе 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, 40 мин.

В результате указанным образом подготавливалась серия образцов с различным содержанием и типом нанотрубок, представленная в таблице 1.

Таблица 1 – Список полученных образцов

	Исходные МУНТ	ФМУНТ
	Время выдержки при спекании ($t_{сп}$), мин.	
0 масс.% (контр. образец)	20	
0.1 масс.%	20	20
0.25 масс.%	20	20
0.5 масс.%	20	5, 20, 40
1 масс.%	20	20

Для получения дисперсии нанотрубок и алюминиевого порошка, и последующего приготовления смесей использовались УЗ ванна САПФИР УЗВ-12 ТТЦ и УЗ диспергатор УЗГ 12-0.1/22. Спекание порошковых смесей проводилось при помощи установки ИПС LABOX 3010K.

Структурные исследования исходных материалов, так и полученных композитов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Phenom ProX, просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI Tecnai G2, установки комбинационного рассеяния света (КРС) Renishaw inVia и дифрактометра Bruker D2 Phaser.

Химический анализ материалов определялся на микрорентгенофлуоресцентном анализаторе Bruker M4 TORNADO.

Определение механических характеристик на растяжение проводили на универсальной электромеханической испытательной машине w+b LFM 125 кН. Микротвердость по Виккерсу определяли на приборе Qness Q10M.

В третьей главе представлены результаты исследований используемых МУНТ, описано влияние поверхностной обработки на изменения свойств поверхности.

По данным СЭМ исходные МУНТ после УЗ обработки в спирте разделяются на фрагменты, длина которых составляет десятки микрон. МУНТ после функционализации имеют более короткую длину фрагментов (~10 мкм).

Детальное изучение морфологии используемых нанотрубок 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 рис. 1а. МУНТ, подвергнутые функционализации в течение 70 мин, имеют более развитую дефектную поверхность по сравнению с исходными МУНТ (рис. 1б, с). Таким образом обеспечивается требуемый эффект химической активации поверхности нанотрубок, что выражается в разрушении преимущественно поверхностных слоев нанотрубок с сохранением их основной структуры.

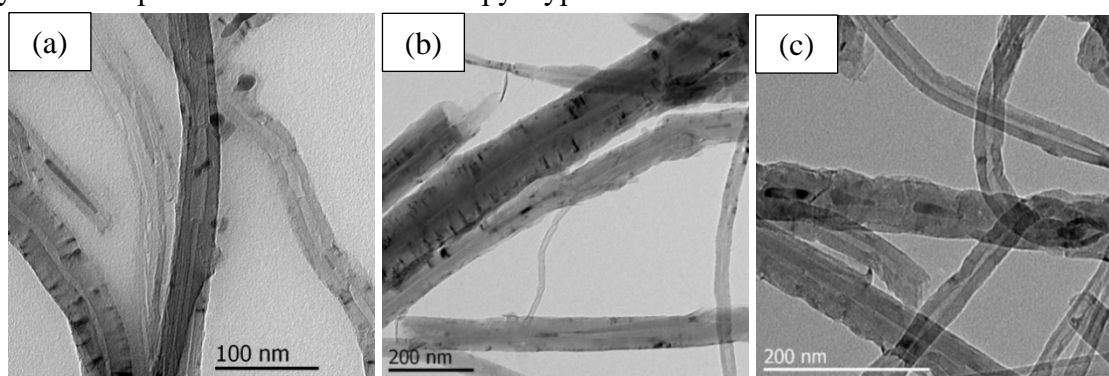


Рис. 1 – ПЭМ изображения: а) – исходные МУНТ; б, с) – ФМУНТ

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния МУНТ и технологических параметров на микроструктуру и свойства композиционных материалов.

В первом разделе главы показаны результаты распределения МУНТ в порошке алюминия после совместного перемешивания. 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 (рис. 2а). В случае использования ФМУНТ наблюдаются отдельные трубки длиной в среднем ~10 мкм, равномерно распределенные в порошке алюминия (рис. 2б, с). Встречаются агломерации существенно меньшего размера (10-30 мкм) концентрация которых уменьшается вместе с уменьшением концентрации нанотрубок. 0.1 масс.% ФМУНТ является наиболее удачной концентрацией, при которой агломераций обнаружить не удалось.

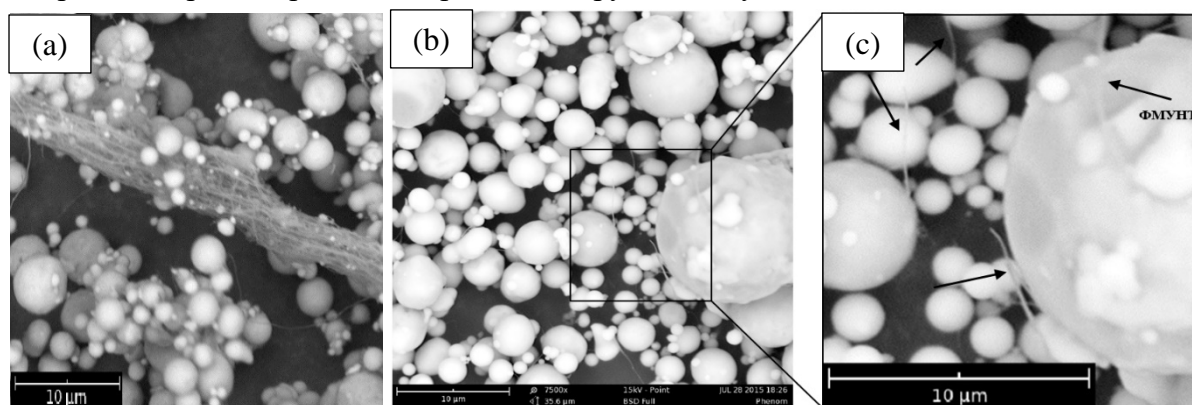


Рис. 2 – СЭМ изображения порошковых смесей: а) – Al-0.5масс.% исх. МУНТ; б,с) – Al-0.5 масс.% ФМУНТ

Во втором разделе главы подробно исследованы особенности спекания алюминиевой матрицы методом ИПС в зависимости от концентрации и типа МУНТ, исследован межфазный контакт МУНТ с матрицей и определено влияние технологических параметров на структурную сохранность нанотрубок.

Относительные плотности полученных образцов после ИПС приведены в таблице 2. Более резкое падение плотности наблюдается у образцов с исходными МУНТ при увеличении их концентрации, что связано с худшим распределением и увеличением агломераций трубок на стадии смешивания.

Таблица 2 – Относительные плотности полученных композитов при $t_{\text{сп}}=20$ мин

	Исходные МУНТ	ФМУНТ
	Относительная плотность, %	
0 масс. % (контр. образец)	98.64±0.01	
0.1 масс. %	98.58±0.02	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
1 масс. %	95.79±0.03	97.66±0.03

При анализе микроструктуры контрольного образца на ПЭМ прослеживаются зерна с четкой границей раздела (рис. 3а). 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 (рис. 3б). Разрушение слоя Al_2O_3 при ИПС ведет к появлению зон полного спекания частиц алюминия, свободных от оксида (обозначены стрелками) (рис. 3б).

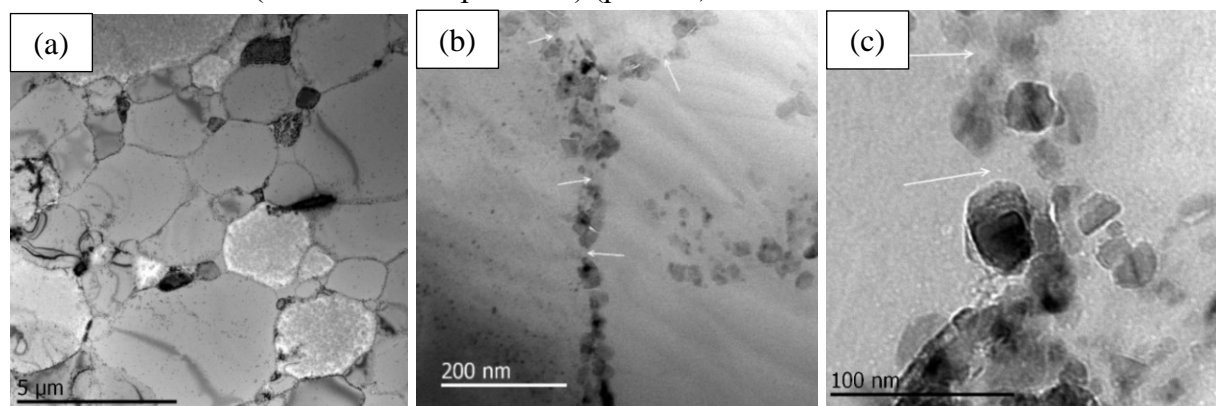


Рис. 3 – ПЭМ микроструктура контрольного образца (Al без МУНТ): а) – общий вид; б, с) – граница зерен с фрагментами разрушенного слоя Al_2O_3

С увеличением концентрации МУНТ от 0 до 1 масс. % характерный размер фрагментов разрушенного оксидного слоя увеличивается от 30 до 100 нм. Результаты расчета характерного размера фрагментов Al_2O_3 в зависимости от концентрации нанотрубок представлены на рис. 4.

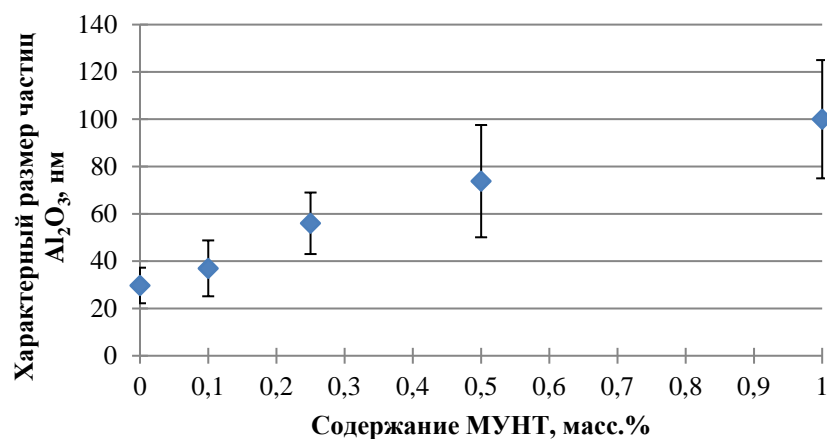


Рис. 4 – Результаты расчета характерного размера фрагментов Al_2O_3 в зависимости от концентрации МУНТ

Таким образом, со снижением эффективности разрушения слоя Al_2O_3 в структуре композитов наблюдается уменьшение количества зон полного спекания частиц порошка алюминия, прослеживается увеличение количества и размера пор между частицами порошка металла (рис. 5).

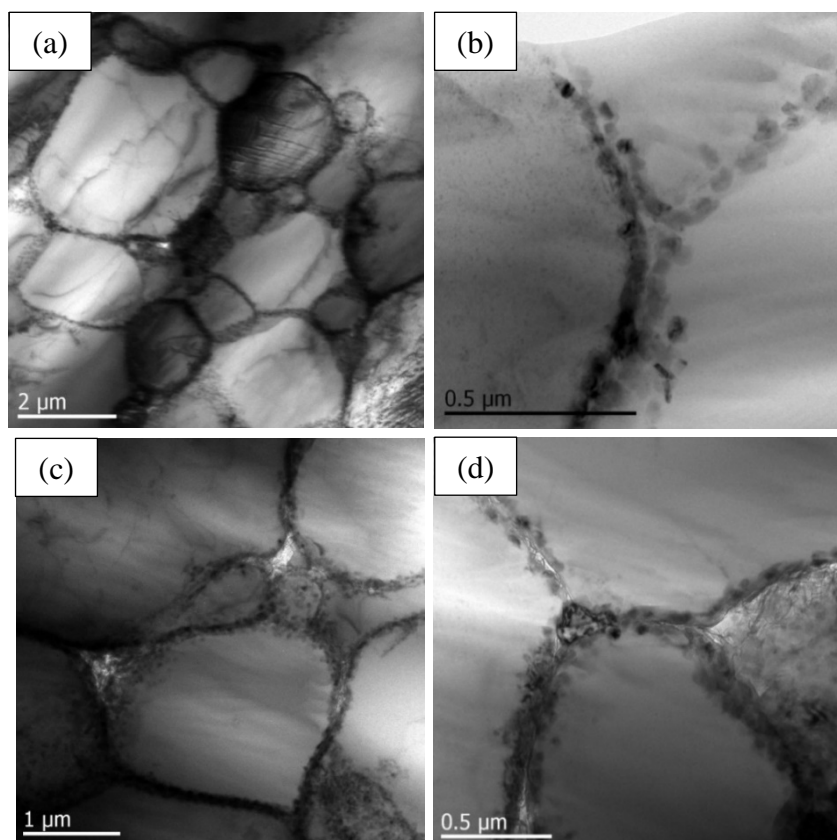


Рис. 5 – ПЭМ изображения микроструктур композитов: а), б) – Al-0,1 масс.% ФМУНТ; в), г) – Al-0,5 масс.% ФМУНТ

В структуре композитов отдельные МУНТ и их агломерации преимущественно встречаются по границам зерен матрицы. С увеличением содержания нанотрубок между зернами алюминия и боковой поверхностью (относительно оси) наноструктур прослеживается увеличение характерных несплошностей/пустот. В образцах с содержанием МУНТ 0,25 масс. % и более ширина данных областей лежит в пределах от 10 до 50 нм (стрелки на рис. 6в, г). Образец

с 0.1 масс.% ФМУНТ имеет наименьшее количество подобных областей, связанных с отсутствием взаимодействия компонентов композита, ширина которых невелика (не более 3-5 нм, стрелка на рис. 6а).

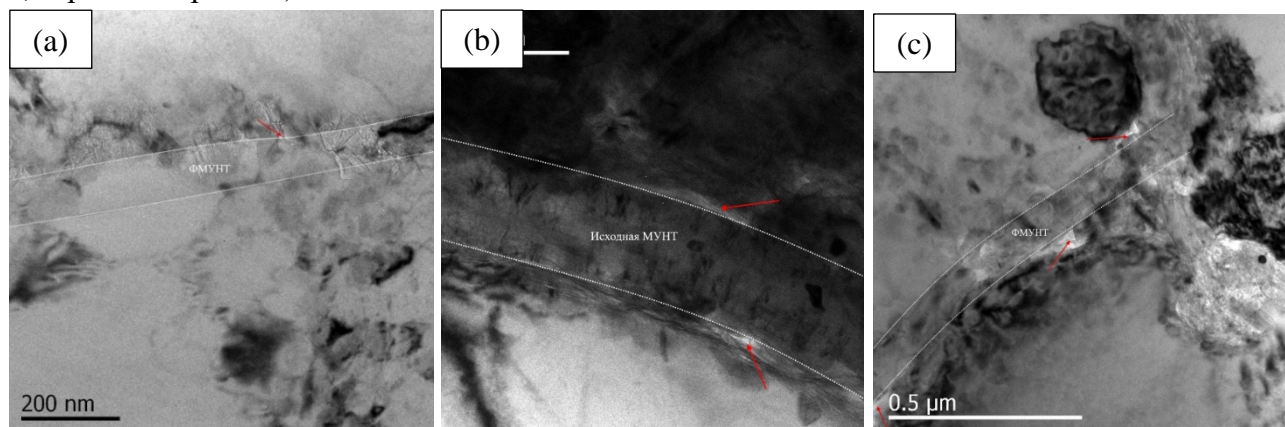


Рис. 6 – ПЭМ изображение микроstructures композитов: а) – Al-0,1 масс.% ФМУНТ, б) – Al-0,25 масс.% исходные МУНТ, в) – Al-0,5 масс.% ФМУНТ

Несмотря на твердотельный характер спекания (600°C), часть трубок обнаруживается внутри алюминиевых зерен, что может быть объяснено локальным плавлением матрицы в процессе ИПС [7, 8].

По представленным ПЭМ изображениям ФМУНТ, вне зависимости от морфологии, сохраняют свою структуру (рис. 7). Наличие полярных групп на поверхности после функционализации наноструктур приводит к ограничению протекания химической реакции образования Al_4C_3 .

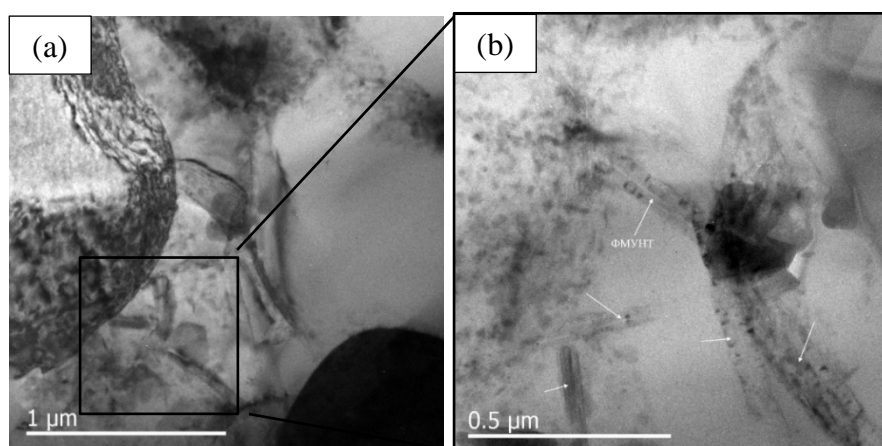


Рис. 7 – ПЭМ изображения ФМУНТ внутри зерна матрицы: а) – общий вид, б) – увеличенное изображение выделенной области

Деструкцию с образованием карбида алюминия претерпевают исходные нанотрубки, что подтверждается рефлексами на электронограммах и результатами КРС.

Обнаруженные фрагменты частиц карбидной фазы внутри зерен матрицы полностью повторяют морфологию вводимых МУНТ (рис. 8). Толщина большей части карбидных частиц лежит в пределах 100-140 нм. Нанотрубки, оказавшиеся внутри зерен, меньше представленного размера, не претерпевают разрушению, за счет более совершенной структуры (рис. 8а).

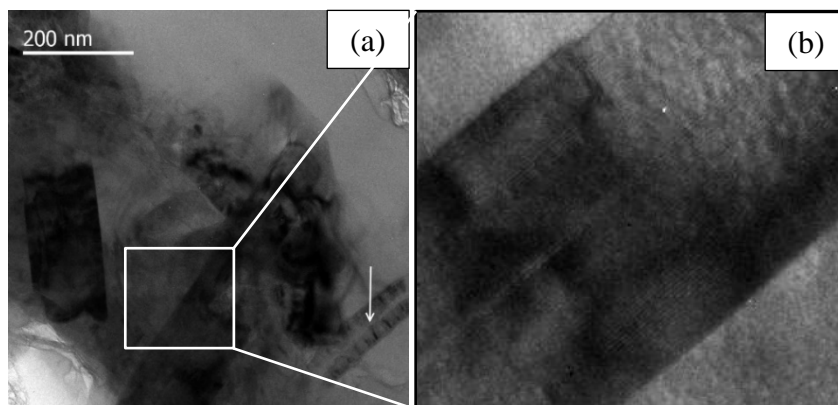


Рис. 8 – ПЭМ изображения морфологии карбидов: а) – общий вид (стрелкой обозначена исходная МУНТ, не подвергшаяся деструкции); б) – увеличенное изображение выделенной области Al_4C_3

Во втором разделе главы рассмотрены микроструктурные особенности композитов Al-ФМУНТ в зависимости от времени выдержки при ИПС.

Исследование микроструктуры в зависимости от времени выдержки при ИПС ($t_{сп}=5-40$ мин) проводилось на образце Al-0.5 масс.% ФМУНТ. При наименьшем времени $t_{сп}=5$ мин. целостность оксидной пленки по большей части сохраняется (области 2 на рис. 9а). За счёт недостаточного времени спекания, размер и количество характерных зон с межчастичным металлическим контактом незначительны (область 1 на рис. 9а). С увеличением времени спекания наблюдается все более выраженное разрушение оксидной пленки (области 1 на рис. 9б, с) и перемещение ее фрагментов в глубину зерна на расстояние до 150-250 нм (рис. 9б, с). Размер и количество неспекенных областей уменьшаются (области 2 на рис. 9б). И после 40-минутного спекания почти все межзеренные границы представляют собой области полного спекания с характерной структурой, изображенной на рис. 9с.

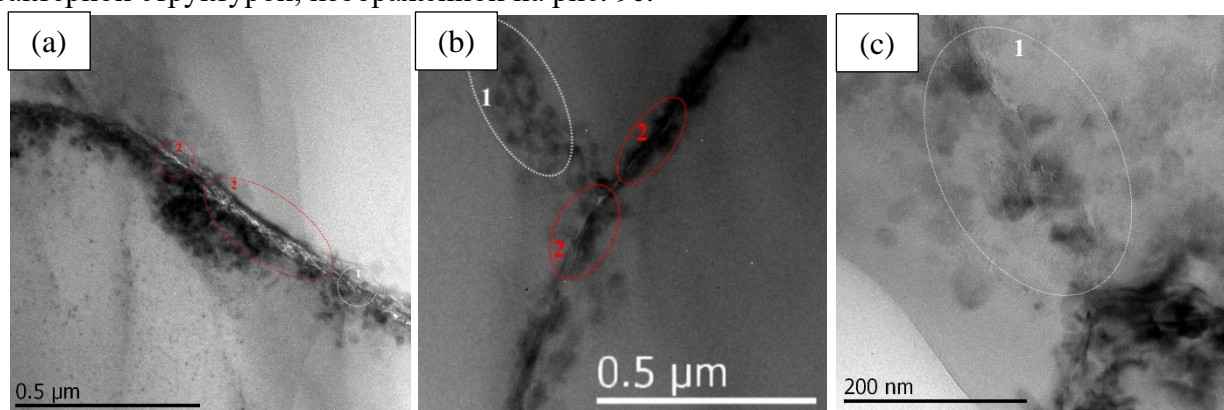


Рис. 9 – ПЭМ изображения микроструктур композитов Al-0,5 масс.% ФМУНТ, показывающие характер спекания частиц Al: а) – $t_{сп}=5$ мин.; б) – $t_{сп}=20$ мин.; с) – $t_{сп}=40$ мин.

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 рис. 10б, 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 (рис. 10а). Встречающиеся ФМУНТ во всех случаях демонстрируют сохранение своей структуры и не претерпевают деструкцию до образования карбидной фазы, что также подтверждается методом КРС.

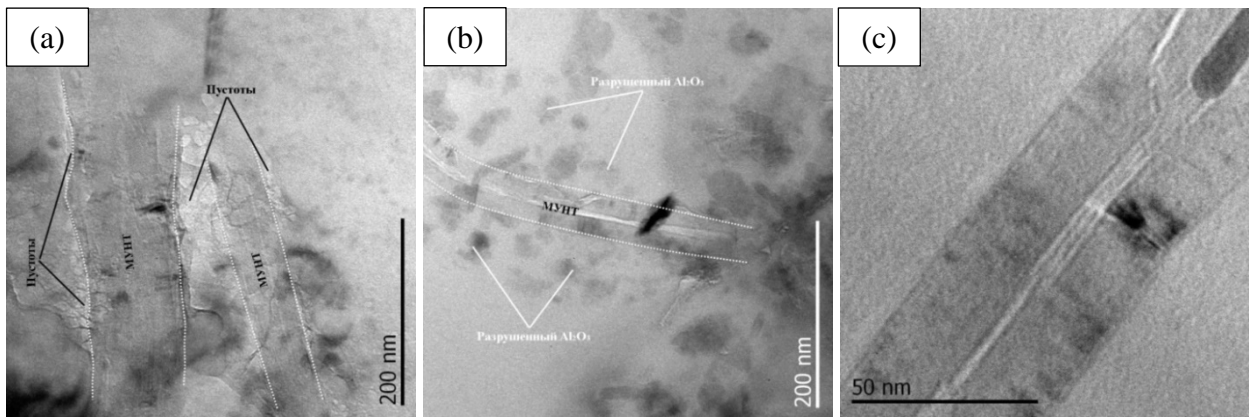


Рис. 10 – Виды контактов матрицы с боковой поверхностью ФМУНТ при $t_{\text{сп}} = 40$ мин.: а) – контакт преимущественно отсутствует; б) и с) – плотный контакт

В пятой главе проведено моделирование ИПС в макро- и микромасштабе, с учетом параметров установки ИПС и физических свойств компонентов композита.

Моделирование выполнялось методом конечных элементов в программном комплексе COMSOL Multiphysics. В основе расчетов применялись уравнения сохранения электрического заряда и баланса энергии.

В первом разделе главы проведено моделирование установки ИПС для определения распределения температуры, плотности тока в спекаемом образце, а также для возможности дальнейшего применения полученной модели при выборе подходящих режимов спекания других материалов с необходимыми свойствами.

По результатам моделирования полученный потенциал в 2,15 В и рассчитанная средняя температура образца в 611 °С (рис. 11а) близки к экспериментально полученным данным. Расчетная средняя плотность тока, проходящая через образец равна 10^6 А/м² (рис. 11б).

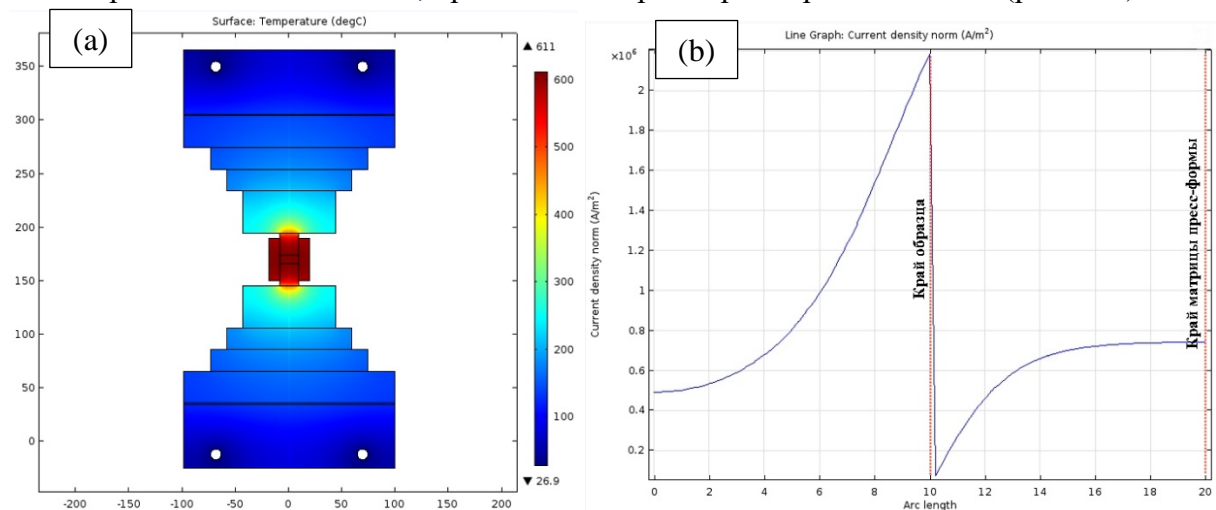


Рис. 11 – Результаты моделирования: а) – распределение температуры в установке ИПС; б) – график распределения плотности тока в образце и пресс-форме

При введении в образец цилиндрической неоднородности с электропроводностью большей, чем у основного материала, общее температурное поле не меняется, но изменяется 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.

Во втором разделе главы с целью качественного описания наблюдаемых микроструктурных особенностей рассматривается микро-масштабная модель, состоящая из нескольких гранул алюминия с расположенной между ними МУНТ (рис. 12). Модель представляет собой термодинамически изолированную систему совокупности компонентов композита, учитывает протекание через компоненты композита электрического тока, который приводит к нагреву и спеканию частиц.

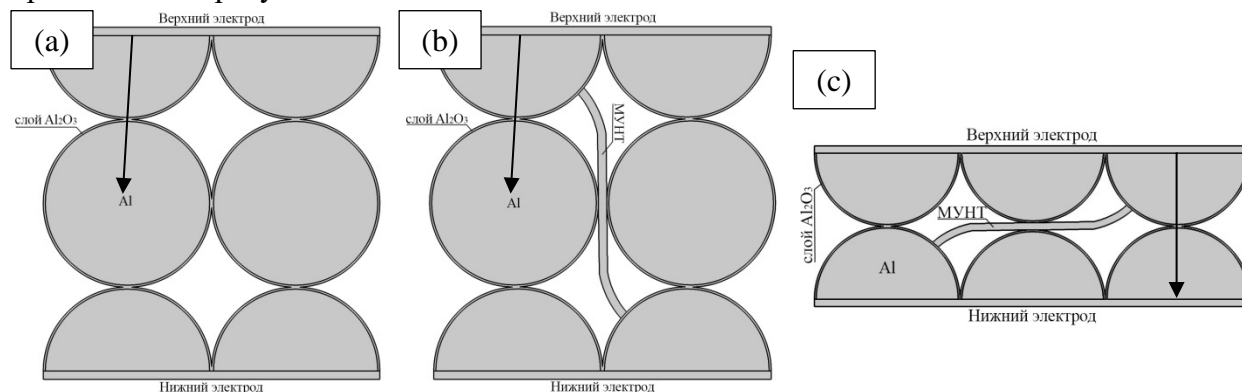


Рис. 12 – Схемы групп частиц Al: а) – без МУНТ; б) – параллельное положение МУНТ; в) – нормальное положение МУНТ

В модели, состоящей из групп частиц алюминия без МУНТ, удельная тепловая мощность тока в области оксида составляет $Q_e = 2.2 \cdot 10^{13}$ Вт/м³.

При добавлении МУНТ происходит падение Q_e в области оксидного слоя до значений $0.6 \cdot 10^{13}$ Вт/м³ и $1.2 \cdot 10^{13}$ Вт/м³, так и плотности тока в 2 и 1.5 раза для параллельного и нормального случая, соответственно. Графики распределения плотности тока (рис. 13) строились по отмеченным стрелкам на рис. 12.

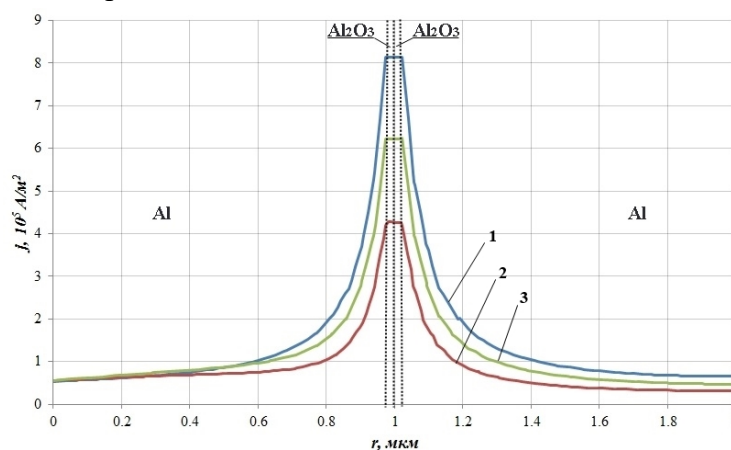


Рис. 13 – Графики распределения плотности тока между частицами Al:

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 счёт электрического тока будет проходить менее эффективно, что приводит к худшему спеканию частиц металла.

В шестой главе представлены результаты исследования механических свойств алюмоматричных композитов с введенными МУНТ, а также рассмотрено влияние структурных параметров на прочностные характеристики композитов.

Для полученных композитов определяли зависимости микротвердости, предела прочности, текучести, относительного удлинения на растяжение и характера разрушения от концентрации вводимых нанотрубок.

В первом разделе главы представлены результаты микротвердости композитов (таблица 3). Повышение микротвердости с увеличением концентрации упрочнителя для композитов с исходными МУНТ можно объяснить образованием и увеличением содержания карбидной фазы, обладающей наилучшей адгезией к матрице. Наибольшую микротвердость в 57 МПа имеет образец А1-1 масс.% исх. МУНТ.

Максимальное значение в композитах с ФМУНТ проявляется для 0.1 масс.% и прослеживается дальнейшее падение микротвердости с дальнейшим увеличением содержания нанотрубок. Микротвердость для А1-0.1 масс.% ФМУНТ – 52 МПа.

Во втором разделе главы приведены результаты прочностных испытаний на растяжение. Испытания на растяжение композитов с исходными МУНТ не представляется целесообразным, за счет образования излишнего количества агломераций нанотрубок, вне зависимости от их содержания, а также образования карбидной фазы, что в целом будет приводить к широкому разбросу характеристик на растяжение. Поэтому в испытании на растяжение участвовали образцы А1-ФМУНТ, в которых достигалась, относительно композитов с исходными МУНТ, лучшая дисперсность и сохранность структуры упрочняющей фазы.

В таблице 3 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 20% для микротвердости, 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 3 – Механические характеристики композитов А1-ФМУНТ после ИПС

Образец	HV	σ_b , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
А1-0 масс.% ФМУНТ 600°С, $t_{сп}=20$ мин (контрольный образец)	43±1	125±4	90±3	40±5
А1-0.1 масс.% ФМУНТ 600°С, $t_{сп}=20$ мин.	52±1	170±3	100±4	30±5
А1-0.25 масс.% ФМУНТ 600°С, $t_{сп}=20$ мин.	49±1	150±4	85±3	25±4
А1-0.5 масс.% ФМУНТ 600°С, $t_{сп}=20$ мин	47±1	145±5	80±4	15±3
А1-1 масс.% ФМУНТ 600°С, $t_{сп}=20$ мин.	47±1	135±4	75±4	5±2

В третьем разделе главы представлены фрактографические исследования композитов.

Структура излома, представленная на рис. 14а для контрольного образца алюминия, имеет мелкодисперсный ямочный характер, свидетельствующий о вязком разрушении ($\delta=40\%$).

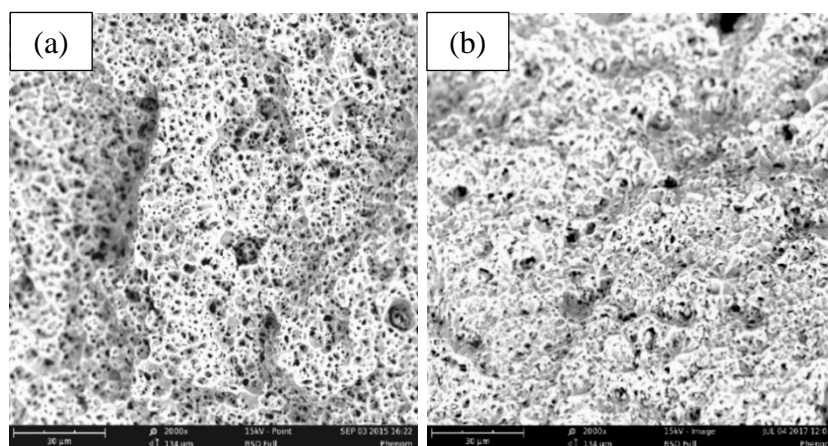


Рис. 14 – Микрофотографии изломов после испытания на растяжение: а) – контрольного образца; б) – композита Al-0.1 масс.% ФМУНТ

Вязкий характер разрушения в композите Al-0.1 масс.% ФМУНТ сохраняется ($\delta=30\%$). Сплошность излома подтверждает равномерное распределение упрочняющей фазы в матрице (рис. 14b).

В образцах содержащих ФМУНТ 0.5 масс.% и более на снижение пластичных свойств также влияет преобладание участков, соответствующих агломерациям ФМУНТ, которые можно расценивать как крупные поры, выступающие в роли концентраторов напряжений. В областях с агломерциями наибольшим образом проявляется хрупкий характер разрушения материала по границам исходных зерен/частиц алюминия (рис. 15).

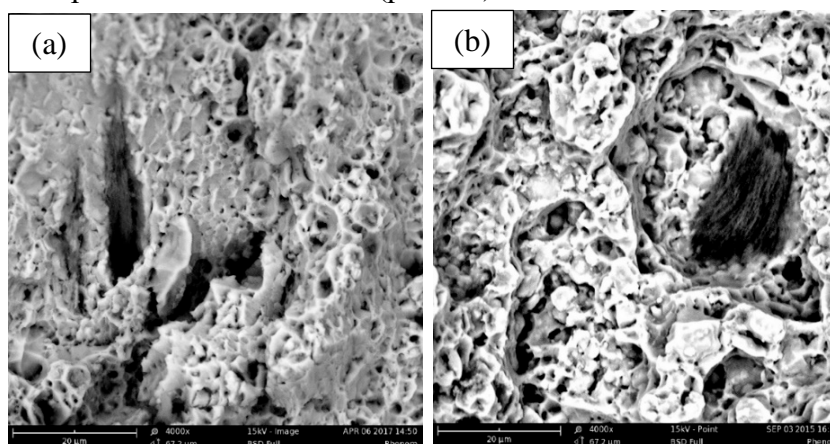


Рис. 15 – Микрофотографии излома композита после испытания на растяжение: а) – Al-0.5 масс.% ФМУНТ; б) – Al-1 масс.% ФМУНТ

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.

В четвертой части главы на основе исследований микроструктур и существующих моделей упрочнения оценено влияние структурных составляющих композита на 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, механические свойства поликристаллических материалов связаны с размером их зерна зависимостью Холла-Петча. Для оценки предела текучести эта зависимость имеет вид [6, 9].

$$\sigma_{T_m} = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}}$$

где σ_0 – напряжение трения, необходимое для скольжения дислокаций в монокристалле; K – коэффициент Холла-Петча, d – размер зерна поликристаллического материала (матрицы).

Ввиду присутствия на границах зерен алюминиевой матрицы фрагментов частиц Al_2O_3 следует также учитывать их влияние на предел текучести. Располагаясь по границам зерен частицы вторых фаз, оказывая сдерживающую зинеровскую силу, дополнительно повышают устойчивость границ зерен к перемещению решеточных дислокаций от зерна к зерну [9]. Предел текучести σ_{T_m} при условии наличия по границам зерен фрагментов частиц Al_2O_3 может быть описан уравнением Холла-Петча с учетом зинеровских сил [9]:

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

где V_p – объемная доля фрагментов частиц Al_2O_3 , d_p – размер фрагментов частиц Al_2O_3 , K – константа, коэффициент Холла-Петча, b – вектор Бюргерса, G – модуль сдвига матрицы.

Исходные данные, использованные для расчетов, сведены в таблице 4.

Характерный размер оксидных частиц d_p выбирался по экспериментальным измерениям из рис. 4. Исходя из этого, оценим предел текучести алюминиевой матрицы в зависимости от размера фрагментов частиц Al_2O_3 (рис. 16).

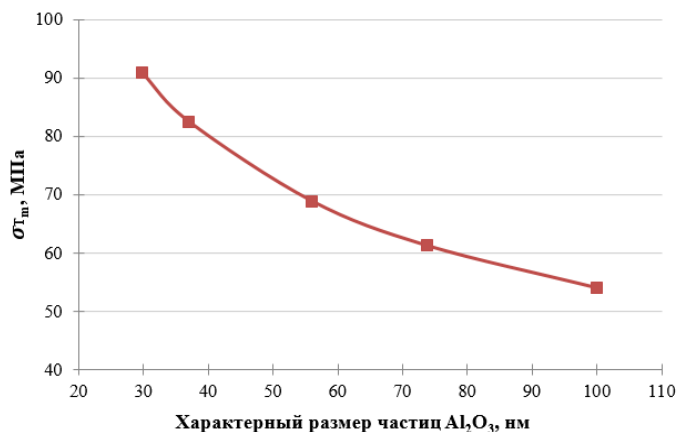


Рис. 16 – Расчет предела текучести алюминия в зависимости от размера частиц Al_2O_3 (без учета влияния МУНТ)

2) Влияние ФМУНТ на предел текучести

Расчет изменения предела текучести проводился по модели Халпин-Цая. Данная модель, как правило, подходит для расчета прочности изотропных композитов, армированных хаотично ориентированным волокном, и предполагает отсутствие межфазных соединений (карбида алюминия) [6, 10]. Предел текучести композита σ_{T_c} (где индекс с – композит) задавался следующим образом:

$$\sigma_{T_c} = \frac{1 + \xi\eta V_f}{1 - \eta V_f} \sigma_{T_m}$$

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

Предел текучести матрицы σ_{T_m} для каждого композита выбирался из результатов расчета, представленных на рис. 16, в соответствии с размером фрагментов оксидных частиц. σ_{T_f} – предел текучести МУНТ, V_f – объемная доля МУНТ. Коэффициенты ξ и α зависят от степени дисперсии нанотрубок в матрице.

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

где $l_{МУНТ}$ – длина МУНТ, $d_{МУНТ}$ – диаметр МУНТ.

По данным расчетам при концентрации ФМУНТ 0.5 масс.% и более должен наблюдаться рост предела текучести (рис. 17 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:

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

В результате, учитывая степень распределения нанотрубок, расчетные данные предела текучести хорошо согласуются с экспериментальными значениями (рис. 17). Общее уравнение расчета предела текучести композита σ_{T_c} , учитывающее размер зерна, наличие фрагментов оксидной пленки по границам зерен, степень распределения МУНТ, может быть представлено в следующем виде:

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

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.

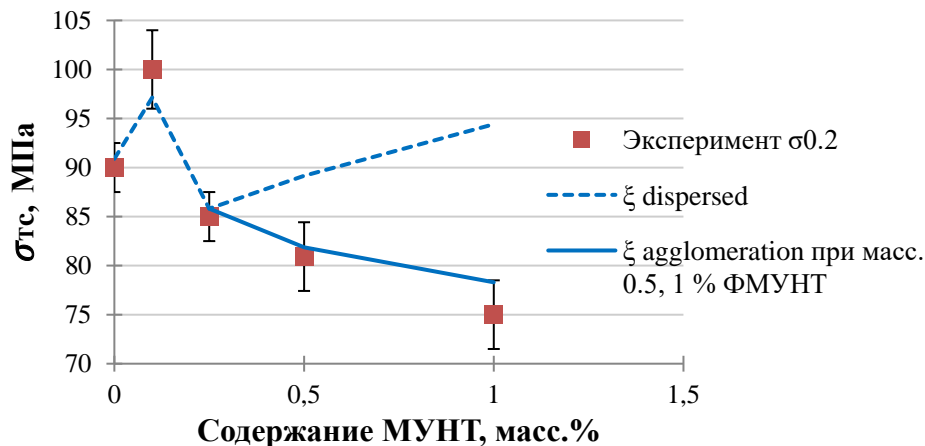


Рис. 17 – Результаты расчета предела текучести композита Al-ФМУНТ в сравнении с экспериментом

Таблица 4. 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 [11, 12]	2,86	25,5	0,035	1/6 [13]	100 [14, 15]	10	70

Заключение

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 публикаций

Статьи:

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., 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., Пыntenков 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.

Тезисы и материалы конференций:

1. Бунаков Н.А., Потапов С.Н., Козлов Д.В. Механическое легирование алюминия углеродными нанотрубками // Материалы nano-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сб. тр. 13-й Междунар. науч. конф.-шк. – Саранск. – 2014.
2. 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 особенности синтеза углеродных нанотрубок // Приоритетные направления развития науки и технологий: тезисы докладов XIV Всероссийской научн.-техн. конф. – Тула. – 2014.
3. Бунаков Н.А., Козлов Д.В., Голованов В.Н., Климов Е.С. Композиционный материал на основе алюминия с углеродными нанотрубками: получение, структура, свойства // Актуальные проблемы физической и функциональной электроники: материалы 18-й Всероссийской молодежной научной школы-семинара. – Ульяновск. – 2015.
4. Бунаков Н.А., Козлов Д.В., Голованов В.Н., Климов Е.С. Микроструктура композиционного материала на основе алюминия с добавлением многостенных углеродных нанотрубок // Актуальные проблемы физической и функциональной электроники: материалы 18-й Всероссийской молодежной научной школы-семинара. – Ульяновск. – 2016.
5. Бунаков Н.А. Микроструктура алюмоматричного композиционного материала с добавлением углеродных нанотрубок после искро-плазменного спекания // Межотраслевая научно-техническая конференция «Реакторные материалы атомной энергетики»: тезисы докладов. – Екатеринбург. – 2018.

Список литературы

1. Конструкционные материалы [Текст] : справочник / Б. Н. Арзамасов [и др.] ; под ред. Б. Н. Арзамасов. – М. : Машиностроение, 1990. – 688 с. – ISBN 5-217-01112-2.
2. Композиционные материалы [Текст] : справочник / Л. Р. Вишняков [и др.] ; под ред. Л. Р. Вишняков. – Киев : Наукова думка, 1985. – 591 с.
3. 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.
4. Андреева, А. В. Основы физикохимии и технологии композитов [Текст] : учебное пособие / А. В. Андреева. – М. : ИПРЖР, 2001. – 192 с. – ISBN 5-93108-008-2.
5. Булярский, С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение : моногр. / С. В. Булярский. – Ульяновск : Стрежень, 2011. – С. 478.
6. Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Matrix Composites [text] / Sohail M [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2020. – 1901176.
7. 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.
8. 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.
9. A Unified Model for the Prediction of Yield Strength in Particulate-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites [text] / F. A. Mirza, D. L. Chen // Materials. – 2015. – V. 8. – P. 5138-5153. – ISSN: 1996-1944.

10. Agarwal, A. Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites [Текст]: учебник / A. Agarwal, S. R. Bakshi, D. Lahiri. – М.: CRC Press, 2011.
11. Saada, G. Hall-Petch revisited [text] / G. Saada // Mater. Sci. Eng. A. – 2005. – V400–401. – P. 146–149. – ISSN: 0921-5093.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.