

Микроструктура и микротвердость металломатричных композитов с углеродными нанотрубками, полученные интенсивной пластической деформацией

Р. Х. Хисамов^{1†}, К. С. Назаров¹, С. Н. Сергеев¹, Р. Р. Кабиров¹,
Р. Р. Мулюков^{1,2}, А. А. Назаров^{1,2}

[†]r.khisamov@mail.ru

¹Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина 39, Уфа, 450001, Россия

²Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди 32, 450076, Россия

Проведены исследования микроструктуры, рентгеновской дифракции и микротвердости металломатричных композитов армированных углеродными нанотрубками (УНТ), полученные интенсивной пластической деформацией. В качестве исходных материалов для приготовления композитов использовали многостенные УНТ и порошки меди и алюминия. Интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением 5 ГПа были получены композиты, в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной до 0,15 мм. Исследованы композиты медь-УНТ и алюминий-УНТ с весовым содержанием УНТ до 4% и до 2%, соответственно. Исследования с помощью растровой электронной микроскопии показали, что в центре и на краю диска микроструктура отличается. В частности, в центре диска наблюдали поры и трещины, УНТ располагались преимущественно в виде полотна большой протяженности. С увеличением расстояния от центра к краю диска, поры и трещины отсутствовали, скопления УНТ наблюдались в виде кластеров. Анализ микроструктуры композитов с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции показал, что внедрение и увеличение концентрации УНТ в матрице металла приводит к снижению среднего размера зерна до 50 нм. Оценка плотности дислокаций и измерение микротвердости показали, что с увеличением концентрации УНТ, их значения повышаются. В частности, значение микротвердости композита Cu-4%УНТ и Al-2%УНТ в 1,5 раза выше по сравнению с металлом без УНТ. Измерены моменты вращения композитов в процессе кручения под высоким давлением в зависимости от числа оборотов. Измерения показали, что значение момента вращения для образца с УНТ превышает значение момента для образца без УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, интенсивная пластическая деформация, композит, микроструктура, микротвердость

Microstructure and microhardness of metal matrix composites with carbon nanotubes produced by severe plastic deformation

R.Kh. Khisamov¹, K.S. Nazarov¹, S.N. Sergeev¹, R.R. Kabirov¹,
R.R. Mulyukov^{1,2}, A.A. Nazarov^{1,2}

¹Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, 39 Khalturin St., Ufa, 450001, Russia

²Bashkir State University, 32 Z. Validi St., Ufa, 450076, Russia

Research of microstructure, X-ray diffraction and microhardness metal-matrix composites reinforced with carbon nanotubes (CNT) obtained by severe plastic deformation were carried out. As starting materials for the preparation of composites multi-walled CNT and powders of copper and aluminium were used. Composites in the form of discs with a diameter of 10 mm and a thickness of 0.15 mm were obtained by means of high pressure torsion about 5 GPa. Copper-CNT and aluminium-CNT with them 4% and 2% weight content of CNT respectively were investigated. Studies using scanning electron microscopy showed that in the center and on the edge of the disk microstructure is different. In particular, in the center of the disk the pores and cracks were observed. CNT are located predominantly in the form of cloth large extent. With increasing distance from the center to the edge of the disk, pores and cracks were absent, CNT accumulation were observed in the form of clusters. Microstructure analysis of composites using methods of transmission electron microscopy and X-ray diffraction showed that the introduction and increase concentration of CNT in the matrix of metal leads to decrease of the mean grain size up to 50 nm. Evaluation of the dislocation density and microhardness testing showed that with increasing concentration of CNT their values are increased. In particular, microhardness value of composite Cu-4%CNT and Al-2%CNT is 1.5 times higher

compared to the metal without CNT. Rotating moments of composites depending on rotation number in the process of high pressure torsion were measured. Measurements have shown that the value of rotating moment for the sample with CNT exceeds that value for the sample without CNT.

Keywords: carbon nanotubes, severe plastic deformation, composite, microstructure, microhardness

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ), открытые Ииджимой в 1991 г., — материал, обладающий уникальными механическими и физическими свойствами, в том числе высокой прочностью, тепло- и электропроводностью [1—3]. В связи с этим, в последнее десятилетие значительный интерес вызывает исследование возможности получения композитов на основе УНТ с высокими механическими и функциональными свойствами. Поскольку прочность композитов возрастает с уменьшением размеров упрочняющих частиц и расстояний между ними, равномерное распределение УНТ в матрице может дать существенное повышение их механических свойств по сравнению со свойствами ныне используемых композитов, упрочненных микроволокнами углерода. Для компактирования композитов металл-УНТ может быть использовано спекание, высокотемпературное (одностороннее) или изостатическое (всестороннее) прессование, экструзия, высокотемпературная прокатка и другие методы [4,5]. Однако эти процессы проводятся при высоких температурах, когда возможно образование соединений углерода с металлом. Поэтому представляет большой интерес использовать для компактирования нанокompозитов низкотемпературные процессы. Одним из перспективных способов компактирования композитов является интенсивная пластическая деформация (ИПД) [6,7].

Целью настоящей работы было получить компактированием с помощью ИПД композиты меди и алюминия с различным содержанием УНТ, а также исследовать их микроструктуру, микротвердость и момент вращения.

Методика эксперимента

В качестве исходных материалов для приготовления композитов использовали порошки меди и алюминия, смешанные с УНТ. Чистота алюминиевого и медного порошка составила 99,5% и 95%, размер порошинок — около 8—20 мкм и 10—15 мкм, соответственно. Многостенные УНТ чистотой более 95%, диаметром около 20—30 нм и длиной до 30 мкм были получены методом термохимического осаждения из паровой фазы. Порошок меди/алюминия и УНТ смешивали в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице в течение 6 ч при скорости 300 об/мин. Полученные смеси медь-УНТ и алюминий-УНТ подвергали предварительному тепловому изостатическому компактированию под невысоким давлением. Образцы имели форму таблеток диаметром 7 мм и толщиной 1 мм [7].

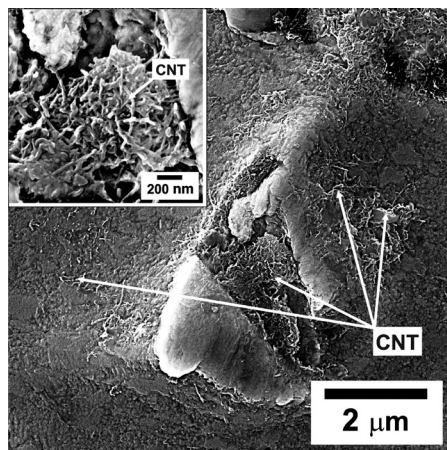
Полученные образцы подвергали компактированию с помощью ИПД методом кручения под квазигидростатическим давлением на наковальнях типа Бриджмена [8]. Давление составило около 5 ГПа, кручение проводили на 5 оборотов со скоростью 2 об/мин. Все полученные образцы после ИПД имели форму дисков диаметром 10 мм и толщиной 0,1—0,15 мм. Таким образом, были получены композитные образцы алюминий-УНТ и медь-УНТ с весовым содержанием УНТ до 2% и до 4%, соответственно.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН 4—07 в Cu-K α излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентано с использованием щелей Соллера на первичном и дифрагированном пучках и графитового кристалл-монокроматора. Исследование микроструктуры образцов проводили на растровых электронных микроскопах (РЭМ) Tescan Mira 3LMH и Tescan Vega 3SBH с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS X-act). Перед исследованием в РЭМ образцы подвергали электрохимическому травлению. Исследование тонкой структуры образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2000EX. Тонкие фольги из исследуемых образцов были получены с помощью установки для струйной электрополировки Struers Tenupol-5. В качестве электролита использовали раствор ортофосфорной кислоты и бидистиллированной воды в соотношении 4:1. Утонение проводили при напряжении около 10 В и токе 0,35 А.

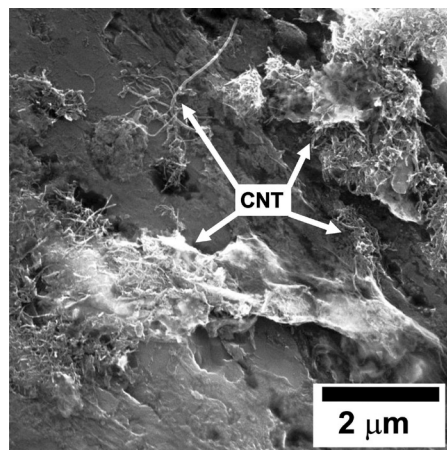
Микротвердость образцов измеряли методом Викерса. Вес нагрузки для получения отпечатков на образцах выбрали $F=1$ Н (100 г) исходя из условия $d=0,7 h$ мкм, где d — длина диагонали отпечатка, h — толщина образца. Нагрузку прикладывали в течение 10 с. Микротвердость измеряли от центра к краю образца через каждые 2 мм, по 10 отпечатков на участок. Погрешность измерений составила не более 10%. Перед измерением микротвердости образцы подвергали шлифовке на бумагах различной зернистости и электрохимической полировке.

Результаты и их обсуждение

Исследования образцов алюминия и меди с УНТ с помощью РЭМ показали, что после компактирования с помощью ИПД микроструктура в различных участках образцов имеет существенные отличия. В частности, во всех исследованных образцах композитов на основе меди в центре образцов наблюдаются развитый рельеф и небольшие поры (рис.1а). В центре образцов на основе алюминия также наблюдаются поры и неровности, есть трещины (рис.1б). Во всех образцах имеются отдельные участки, где УНТ расположены по поверхности



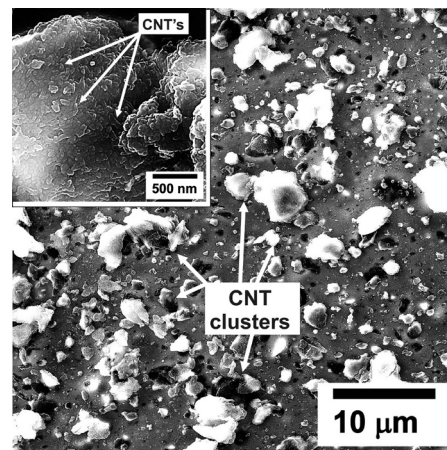
a



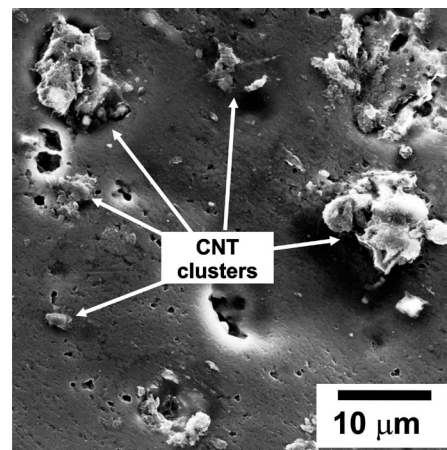
b

Рис. 1. РЭМ изображения образцов с УНТ в центральной части: (а) медь, (б) алюминий.

Fig. 1. SEM images of samples with CNT's in central part: (a) copper, (b) aluminium.



a



b

Рис. 2. РЭМ изображения образцов с УНТ на краю: (а) медь, (б) алюминий.

Fig. 2. SEM images of samples with CNT's at the edge: (a) copper, (b) aluminium.

сти в виде скоплений, и участки, где они располагаются возле неровностей или пор. При большем увеличении видно, что эти скопления по поверхности распределены неравномерно. Размер зерен медной матрицы в центре образцов составил в среднем 200 нм. Размер зерен алюминиевой матрицы оценить не удалось.

В участках, расположенных на расстоянии в половину радиуса от центра и на краю всех исследованных образцов, поверхность, как упоминалось выше, имеет некоторые отличия. В частности, в указанных участках неровности и поры отсутствуют. На поверхности наблюдаются включения как одиночных УНТ, так и их кластеров (рис.2). Эти кластеры располагаются друг от друга на расстоянии большем по сравнению с их размерами. При большем увеличении изображения видно, что кластеры достаточно хорошо распределены по всей поверхности образцов.

Для того чтобы удостовериться, что наблюдаемые кластеры являются скоплениями УНТ, был проведен рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ. Анализ показал, что кластеры содержат до 60% углерода, в то время как на участках без кластеров, т.е. в матрице металла, содержание углерода не превышает 10%. Очевидно, что образование кластеров (в центре

образцов УНТ наблюдаются преимущественно в виде сцепленных клубков) обусловлено «растиранием» клубков УНТ при деформации. Известно, что в образцах, подвергнутых кручению под давлением, локальная степень деформации зависит от местоположения рассматриваемого участка образца: в центре образца степень деформации практически нулевая, а на краю образца — максимальная [9]. В участках, расположенных в середине расстояния от центра до края, и на краю образцов размер зерен оценить не удалось.

Для сравнения были исследованы компактированные ИПД образцы меди и алюминия без УНТ. В них сформировалась зеренная структура с четкими границами и средним размером кристаллитов около 200 нм. В целом, полученные микроstructures характерны для меди и алюминия, подвергнутых ИПД. Исследование тонких фольг показало, что после кручения под давлением в образцах сформировалась сильно искаженная фрагментированная структура. Характер микроstructures и электронограмм свидетельствует о высокой доле высокоугловых границ зерен и наличии больших упругих напряжений. Средний размер фрагментов по темнопольным изображениям в меди и алюминии составляет в среднем 50 и 100 нм, соответственно. Если учесть

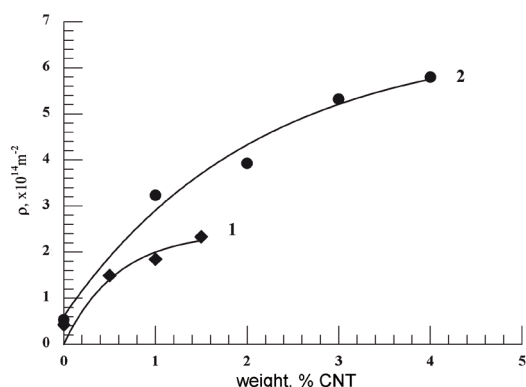


Рис. 3. Зависимость плотности дислокаций от содержания УНТ в алюминии (1) и меди (2).

Fig. 3. Dislocation density dependences of CNT's content: aluminium (1) and copper (2).

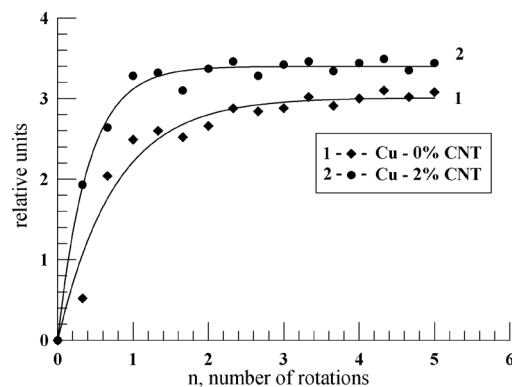


Рис. 5. Зависимость момента вращения от числа оборотов: 1 – Cu, 2 – Cu-2%УНТ.

Fig. 5 Rotation moment dependences of rotation numbers: 1 – Cu, 2 – Cu-2%CNT.

тот факт, что в меди и алюминии после ИПД методом кручения под давлением размер зерен составляет около 200 нм, то в данном случае, с внедрением УНТ в объем образцов меди и алюминия, удалось уменьшить средний размер зерен и создать сильно неравновесную фрагментированную структуру.

С увеличением концентрации УНТ уменьшаются размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и повышаются значения микродеформации решетки в образцах меди и алюминия. В частности, значения ОКР для чистой меди и алюминия составили 171 и 163 нм, соответственно. Значения ОКР для меди, содержащей 4 вес.% УНТ, и для алюминия с 1,5 вес.% УНТ — 52 и 55 нм, соответственно. На основе рентгеноструктурных данных была рассчитана плотность дислокаций в образцах.

После деформации ИПД кручением под давлением плотность дислокаций в образцах меди и алюминия без добавления УНТ составила соответственно $5,3 \times 10^{13}$ и $4,2 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ (рис.4). С увеличением содержания УНТ плотность дислокаций возрастает. В меди с 4 вес. % УНТ плотность дислокаций составляет $5,8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, в алюминии с 1,5% УНТ — $2,3 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

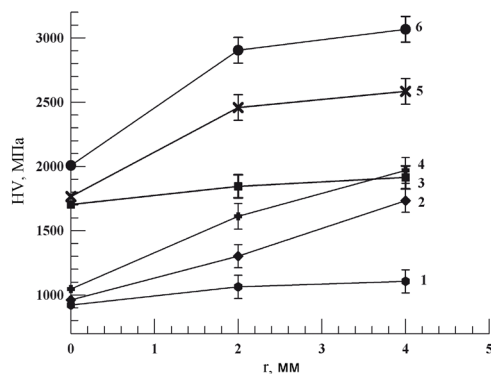


Рис. 4. Микротвердость образцов в различных участках (от центра до края): 1 – Al, 2 – Al-1%УНТ, 3 – Al-2%УНТ, 4 – Cu, 5 – Cu-2%УНТ, 6 – Cu-4%УНТ.

Fig. 4. Microhardness of samples in various areas (from the center to the edge): 1 – Al, 2 – Al-1%CNT, 3 – Al-2%CNT, 4 – Cu, 5 – Cu-2%CNT, 6 – Cu-4%CNT.

Результаты измерений микротвердости образцов меди и алюминия с различным весовым содержанием УНТ после ИПД приведены на рис.5. Как видно из графика, в центре образцов значения микротвердости мало отличаются друг от друга при различных концентрациях УНТ, разница в значениях составляет около 300 МПа. В то же время с удалением от центра образцов значения микротвердости возрастают, а разница в значениях достигает величины 1000 МПа. Таким образом, увеличение концентрации УНТ в образцах приводит к повышению микротвердости.

Повышение микротвердости от центра к краю естественно связать с неравномерностью деформации по образцу и со снижением среднего размера зерен в образце. Как отмечалось выше, введение УНТ в образцы приводит к уменьшению размера зерен, в частности ОКР, и это, исходя из соотношения Холла-Петча [10], приводит к упрочнению композита.

Для определения влияния УНТ на упрочнение металла были измерены моменты вращения в процессе ИПД в зависимости от числа оборотов с помощью тензометрического датчика (рис.5).

Измерения показали, что момент вращения достигает максимального значения при 1–2 оборотах бойка. Последующее увеличение числа оборотов не приводит к изменению момента вращения. Из графика видно, что образец с УНТ имеет повышенные значения момента вращения. Это является дополнительным подтверждением того, что УНТ упрочняет металл. Отношение значений моментов вращения образца меди с УНТ к образцу чистой меди составляет около 1,12. (Отношение величин микротвердости для этих же образцов составляет 1,35). Проведенные оценки показывают, что изменения моментов вращения достаточно хорошо коррелируют с изменениями микротвердости.

Выводы

Получены композиты меди и алюминия армированные углеродными нанотрубками. Композиты были получены с помощью интенсивной пластической деформации

методом кручения под давлением 5 ГПа в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 0,15 мм.

Исследования микроструктуры композитов показали, что введение углеродных нанотрубок и повышение их концентрации в металле может привести к уменьшению среднего размера зерен до 50 нм.

Измерена микротвердость композитов по всей поверхности диска. Показано, что с увеличением концентрации углеродных нанотрубок в металле микротвердость повышается.

Измерены моменты вращения композитов от числа оборотов в процессе кручения под высоким давлением. Показано, что при кручении момент вращения для металла с углеродными нанотрубками выше, чем для металла без них.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 12_08_9301_Вьет_а.

Acknowledgements. Authors acknowledge the support of the Russian Foundation for Basic Research, project № 12_08_93001_Viet_a.

Литература / References

1. S. Iijima. Nature. **354**, 56—58 (1991).
2. E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber. Science. **277**, 1971—1975 (1997).
3. J.P. Salvetat, G.A. D. Briggs, J.M. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. Stockli, N.A. Burnham, L. Forro. Phys. Rev. Lett. **82**, 944—947 (1999).
4. S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal. Int. Mater. Rev. **55**, 41—64 (2010).
5. A. Agarwal, S.R. Bakshi, D. Lahiri. Carbon nanotubes reinforced metal matrix composites. Boca Raton: CRC Press. (2011) 295p.
6. A. Bachmaier, R. Pippan. Int. Mater. Rev. **53**, 41—62 (2013).
7. D.D. Phuong, P.V. Trinh, N.V. An, N.V. Luan, P.N. Minh, R.Kh. Khisamov, K.S. Nazarov, L.R. Zubairov, R.R. Mulyukov, A.A. Nazarov. J. Alloys Comp. **613**, 68—73 (2014).
8. N.A. Smirnova, V.I. Levit, V.I. Pilyugin, R.I. Kuznetsov, L.S. Davydova, V.A. Sazonova. Phys. Met. Metallogr. **61**, 1170—1177 (1986). (in Russian) [Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.И. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сафонова. Физика металлов и металловедение. **61**, 1170—1177 (1986).]
9. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Progr. Mater. Sci. **53**, 893—979 (2008).
10. N.I. Noskova and R.R. Mulyukov. Submicrocrystalline and Nanocrystalline Metals and Alloys. Ekaterinburg. Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk (2003) 279 p. (in Russian) [Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург. УрО РАН (2003) 279 с.]