

ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛАСТИН, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА, НА ТВЕРДОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА

© 2021 г. А. А. Возняковский^{1*}, А. П. Возняковский², С. В. Кидалов¹, В. И. Заваринский¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Институт синтетического каучука им. акад. Лебедева, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: alexey_inform@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020;

после доработки 14.07.2020;

принята в печать 20.07.2020

Графеновые наноразмерные пластины (ГНП), полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, были впервые испытаны в качестве добавки к композиту на основе алюминия. Введение до 6 мас.% ГНП позволило повысить твердость исходной алюминиевой матрицы в 2 раза, а также снизить теплопроводность в 9 раз, сохранив низкую плотность, сравнимую с плотностью исходного алюминия.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, графеновые наноразмерные пластины, алюминий, твердость, теплопроводность.

DOI: 10.31857/S0207401X21060169

ВВЕДЕНИЕ

Графеновые наноразмерные структуры, такие как графеновые наноразмерные пластины (ГНП, Graphene NanoPlatelets), активно используются исследователями при создании новых композиционных материалов (КМ) на основе алюминия. Несмотря на то, что в отличие от однослойного бездефектного графена ГНП представляют из себя пачки графеновых листов (до 60 штук) [1], они могут значительно улучшить механические, прочностные и теплофизические свойства исходных металлических матриц, в том числе и алюминия, при использовании в относительно небольших количествах (до 10 мас.%) [2, 3]. Эффективность применения ГНП в качестве наполнителей при создании композитов обусловлена высокими характеристиками самого графена. Так, теплопроводность однослойного графена составляет 5000 Вт/м · К [4], а модуль Юнга – 1 ТПа [5], в то время как его удельная поверхность оценивается в 2630 м²/г [6]. Исходя из свойств графена, исследователи по всему миру ведут работы по созданию на его основе новых металлокомпозитов. Например, в работе [7] с использованием 0.5 мас.% графена удалось повысить твердость по Бринеллю алюминиевого сплава АА2219 на 23%. Авторы работы [8] нашли способ повысить твердость композита по Виккерсу на 41% и снизить его теплопроводность на 39% (при тем-

пературе 100°С) по сравнению с исходным алюминием, используя 2 мас.% графена.

Однако, несмотря на то, что исследователями разработано множество методов синтеза ГНП, таких как жидкофазная эксфолиация графита в поле ультразвука, химическое окисление графита до оксида графита (метод Хаммерса) с последующим восстановлением [9–11], а также различные вариации процесса химического газофазного осаждения (Chemical vapor deposition (CVD)) [12], производительность данных методик остается недостаточной для внедрения ГНП в промышленность. Поэтому множество научных групп по всему миру ищут новые методики синтеза ГНП, которые позволят синтезировать ГНП в больших объемах и по низкой себестоимости.

Одной из таких методик является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – экзотермический химический процесс типа горения, протекающий в автоволновом режиме в смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов. При этом тепловыделение локализовано в узком слое (зоне синтеза) и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Температура в зоне синтеза может достигать 2000°С. Основное достоинство технологии СВС заложено в самом ее принципе – в использовании выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева

реагентов от внешнего источника. Это позволяет процессам СВС успешно конкурировать с традиционными энергоемкими технологиями [13].

Для проведения процесса СВС исходную смесь помещают в реактор, где путем нагрева локальной области вещества проводится иницирование процесса (зажигание). Затем происходит самопроизвольное распространение волны горения, охватывающей последовательно всю смесь, и далее — завершение реакции и остывание синтезированного продукта.

В основном метод СВС используется для синтеза неорганических веществ, в частности твердоплавких материалов [14]. Отдельно стоит отметить возможность использования широкого спектра исходных веществ для синтеза новых материалов многокомпонентного состава [15], а также комбинирования метода СВС с другими методиками, например с методом механоактивации [16].

Подобная “гибкость” метода СВС позволила использовать его для синтеза графеновых материалов. Так, в работе [17] авторам удалось синтезировать малослойный графен, пропуская диоксид углерода через реактор со смесью порошков магния и оксида магния, которые выступали в роли восстановителей. В работе [18] для получения малослойного графена в качестве исходных реагентов использовали оксид графена и фторированный графит, которые смешивались с восстановителями (кремний, магний, нитрид натрия, нитрид лития) до получения смеси стехиометрического состава. Процесс СВС проводили в атмосфере аргона при давлении 10 атм. В работе [19] для синтеза малослойного графена в качестве источников углерода использовались порошок поливинилового спирта, CaCO_3 , MgCO_3 и глюкоза, которые смешивались с порошком магния до получения стехиометрической смеси. Процесс СВС проводили в атмосфере диоксида углерода при расходе газа 0.5 л/с.

Однако используемые в работах [17–19] вариации метода СВС не позволяют получать большие объемы графеновых материалов, что приводит к невозможности испытания этих материалов на практике, особенно в областях, где требуются большие объемы материалов, например при создании композиционных материалов. В наших предыдущих работах мы показали возможность синтеза больших объемов ГНП методом СВС из циклических биополимеров в атмосфере воздуха, а также показали эффективность использования полученных структур в качестве сорбентов радионуклидов [20], а также в качестве активного компонента катода для полевой электронной эмиссии [21].

В данной работе представлены экспериментальные результаты исследования влияния графеновых структур, синтезированных методом

СВС из циклических биополимеров, на твердость и теплопроводность алюминиевого композита на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза ГНП использовалась целлюлоза микрокристаллическая марки ч.д.а, а также нитрат аммония той же марки. В качестве исходной матрицы для синтеза композита использовался алюминиевый порошок марки ПА-4 (ГОСТ 6058-73, размер частиц по паспорту — не более 63 мкм). Средний размер частиц порошка алюминия, определенный авторами методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000, составил 34 мкм.

При синтезе ГНП методом СВС исходный биополимер (целлюлоза) смешивали с нитратом аммония в гравитационном смесителе типа “пьяная бочка” в течение 30 мин в соотношении по массе 4 : 6. Полученную смесь помещали в реактор, где она нагревалась до температуры 300°C, под воздействием которой спонтанно запускался процесс СВС. Подробно методика СВС изложена в работе [20].

Для синтеза композита исходный порошок алюминия смешивали с ГНП в гравитационном смесителе типа “пьяная бочка” в течение 30 мин до получения гомогенной смеси. Концентрации ГНП составляли 0.5, 1, 2.4 и 6 мас.%. Полученные смеси для удаления остаточной воды дополнительно выдерживали при 300°C в течение 2 ч в сушильном шкафу, после чего их прессовали на ручном прессе при давлении 400 МПа в таблетки диаметром 10 мм и помещали в контейнер высокого давления для дальнейшей обработки методом горячего прессования.

Горячее прессование проводилось на гидравлическом прессе ДА0040 усилием в 9.8 МН в камере высокого давления типа “усеченная полусфера” при давлении 1 ГПа и варьировании температуры (550, 750, 850 и 1050°C) с выдержкой в течение 10 с. При указанных температурах были спечены по три образца композита при всех указанных выше концентрациях ГНП. Спекание проводилось в атмосфере воздуха. Нагрев контейнера высокого давления осуществлялся за счет пропуска переменного электрического тока (0.3–0.8 кА) при напряжении 1–5 В в режиме стабилизации электрической мощности. Точность стабилизации последней составляла $\pm 5\%$. Погрешность определения температуры составляла $\pm 50^\circ\text{C}$.

Плотность образцов композиционного материала измеряли методом гидростатического взвешивания с использованием весов AND GR-200 (Япония), а твердость — на твердомере Бринелля ИТБ-3000-АМ (Россия). Погрешность измерения твердости не превышала 5%. Теплопровод-

ность образцов измеряли методом вспышки при комнатной температуре 25°C на установке DXF200 (США). Погрешность измерения теплопроводности не превышала 7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы композита алюминий–ГНП представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 4 мм. Плотность образцов, измеренная гидростатическим методом, составила (2.7 ± 0.05) г/см³ при плотности той же чистого алюминия, что свидетельствует о получении высокоплотных композитов.

На рис. 1 представлены результаты измерения соответственно твердости и теплопроводности образцов композита состава алюминий–ГНП в зависимости от условий спекания. Как видно из рис. 1а, введение ГНП позволило получить практически двукратный (с 28 до 57 НВ) рост твердости композита по сравнению с чистым алюминием. Рост твердости алюминиевого композита при добавлении ГНП объясняется армированием последнего частицами ГНП, которые сами по себе обладают высокими прочностными характеристиками [22]. Необходимо отметить, что при увеличении температуры спекания с 550 до 1050°C происходит резкое падение твердости композита, что может быть связано с деструкцией ГНП в первую очередь за счет протекания реакций между алюминием и ГНП. Интенсивность деструкции ГНП определяется прикладываемой электрической мощностью и продолжительностью температурного воздействия на композит, в данном случае – под воздействием температуры синтеза. Также при увеличении массовой доли ГНП наблюдается тенденция падения твердости композита.

Как видно из рис. 1б, введение ГНП позволило снизить теплопроводность алюминиевого композита в 8–9 раз по сравнению с чистым алюминием. Несмотря на то, что теплопроводность графена, измеренная вдоль плоскости, оценивается величиной, составляющей до 5000 Вт/м · К [4], теплопроводность, измеренная перпендикулярно плоскости графеновых слоев, является довольно низкой и составляет 0.67 Вт/м · К [23]. В результате хаотичного распределения частиц графена по объему алюминиевой матрицы теплопроводность конечного композита резко снижается. При увеличении температуры спекания композита с 550 до 1050°C наблюдается незначительный рост теплопроводности композита, что может быть обусловлено деструкцией ГНП.

Аналогичный эффект наблюдался в нашей работе [24], где было показано, что твердость композита состава алюминий – углеродные нанотрубки с увеличением мощности и продолжительности темпе-

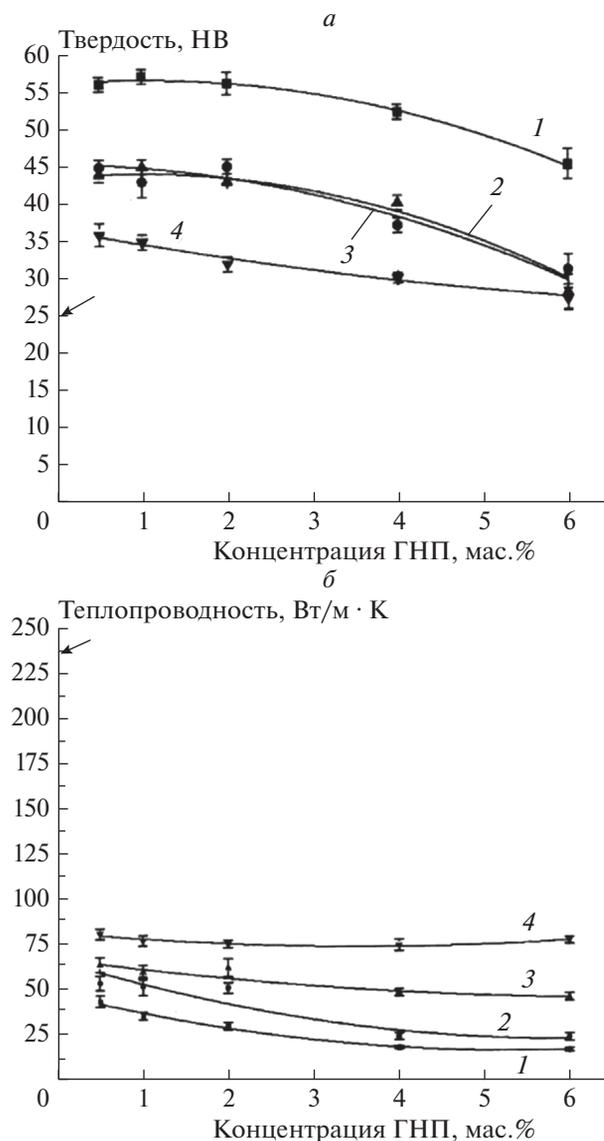


Рис. 1. Зависимость твердости (а) и теплопроводности (б) композита состава алюминий–ГНП от концентрации ГНП, спекенного при давлении 1 ГПа, времени выдержки 10 с и следующих температурах: 1 – 550°C, 2 – 750°C, 3 – 850°C, 4 – 1050°C. Линиями показаны усредненные кривые изменения свойств. Стрелками показаны значения твердости и теплопроводности чистого алюминия.

ратурного воздействия уменьшалась, в то время как теплопроводность композита увеличивалась. Зависимости твердости и теплопроводности композита алюминий–ГНП от температуры спекания обуславливались термической деструкцией углеродных нанотрубок и образованием новой фазы – карбида алюминия (Al_4C_3). Аналогичные химические реакции, видимо, происходят и при использовании ГНП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые было показано, что ГНП, полученные методом СВС, могут успешно применяться в качестве модифицирующих добавок при создании металлокомпозитов на основе алюминия. Экспериментально показано, что введение хаотически распределенных ГНП в концентрации до 4 мас.% приводит к росту твердости в 2 раза и снижению теплопроводности в 9 раз по сравнению с исходным алюминием. Установлено, что ключевое влияние на конечные свойства композита оказывает интенсивность температурного воздействия во время компактирования методом горячего прессования.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-24129мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Um J.G., Jun Y., Alhumade H. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 31. P. 17091.
2. *Nieto A., Bisht A., Lahiri D. et al.* // Intern. Mater. Rev. 2017. V. 62. № 5. P. 241.
3. *Bhoi N.K., Singh H., Pratap S.* // J. Compos. Mater. 2019. V. 54. № 6. P. 813.
4. *Balandin A.A., Ghosh S., Bao W. et al.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 3. P. 902.
5. *Lee C., Wei X., Kysar J.W. et al.* // Science. 2008. V. 321. № 5887. P. 385.
6. *Zhu Y., Murali S., Cai W. et al.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 35. P. 3906.
7. *Pillari L.K., Shukla A.K., Umasankar V.* // Metallogr. Microstruct. Anal. 2010. V. 6. P. 289.
8. *Saboori A., Novara C., Pavese M. et al.* // J. Mater. Eng. Perform. 2017. V. 26. № 3. P. 993.
9. *Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н.* // УФН. 2011. Т. 181. № 3. С. 233.
10. *Гудков М.В., Баженов С.Л., Бехли Л.С., Мельников В.П.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 33.
11. *Гриднев А.А., Гудков М.В., Бехли Л.С., Мельников В.П.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 33.
12. *Volkova Ya.B., Rezhikova E.V., Shakhnov V.A.* // Eng. J. Sci. Innovation. 2013. V. 18. № 6. P. 11.
13. *Сычев А.Е., Мержанов А.Г.* // Успехи химии. 2004. Т. 73 № 2. С. 157.
14. *Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П. и др.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 11. С. 36.
15. *Мурадян Г.Н., Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 38.
16. *Кочетов Н.А., Студеникин И.А.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 43.
17. *Li C., Zhang X., Wang K. et al.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 7. P. 1604690.
18. *Huczko A., Łabędź O., Dąbrowska A. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 2015. V. 252. № 11. P. 2412.
19. *Wang L., Wei B., Dong P. et al.* // Mater. Des. 2016. V. 92. P. 462.
20. *Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Vozniakovskii A.A. et al.* // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostruct. 2019. V. 28. № 3. P. 238.
21. *Возняковский А.П., Фурсей Г.Н., Возняковский А.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 9. С. 46.
22. *Kuang D., Xu L., Lei L. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 273. P. 484.
23. *Wejrzanowski T., Grybczuka M., Chmielewski M. et al.* // Mater. Des. 2016. V. 99. P. 163.
24. *Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V., Kol'tsova T.S.* // J. Compos. Mater. 2019. V. 53. № 21. P. 2959.