

УДК 669.018.9

НАНОРАЗМЕРНЫЙ УГЛЕРОД В СТРУКТУРЕ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА

© 2020 г. А. С. Аронин^{а, *}, И. М. Аристова^{а, **}, Г. Е. Абросимова^{а, ***},
В. В. Васенев^{б, ****}, В. Н. Мироненко^{б, ****}

^аИнститут физики твердого тела РАН, Московская область,
Черноголовка, 142432 Россия

^бОАО “Композит”, Московская область, Королев, 141070 Россия

*e-mail: aronin@issp.ac.ru

**e-mail: aristova@issp.ac.ru

***e-mail: gea@issp.ac.ru

****e-mail: info@kompozit-mv.ru

Поступила в редакцию 02.11.2019 г.

После доработки 28.12.2019 г.

Принята к публикации 10.01.2020 г.

Исследованы особенности тонкой структуры алюмоматричного композита Al–Si–Ni с низким температурным коэффициентом линейного расширения после механоактивации с добавками наноразмерного восстановленного оксида графена. Структура исследована методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей, просвечивающей и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено наличие квазиграфеновых слоев на поверхности частиц алюминия и кремния. Показано, что эта оболочка защищает их от комкования при механическом легировании, существенно повышая технологичность процесса механоактивации и последующего компактирования. Таким образом обеспечивается, возможность получения композиционных материалов с однородной структурой и более высокими физическими свойствами (применение ВОГ вместо электродного графита снижает температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) композита на 10%).

Ключевые слова: поверхность, алюмоматричный композит, термостойкость, восстановленный оксид графена, микроструктура.

DOI: 10.31857/S102809602007002X

ВВЕДЕНИЕ

Графен (монослой атомов углерода) вызывает огромный интерес главным образом из-за необычных электронных свойств и эффектов, которые возникают из-за его действительно атомной толщины [1, 2]. Он считается одним из самых перспективных материалов для будущей электроники и фотоники. Графен обладает рядом необычных свойств. Это самый тонкий, прочный, гибкий и самый тугоплавкий материал [3]. Такие свойства сделали графен чрезвычайно популярным материалом. В настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на определение областей практического применения материалов этого типа. В процессе таких работ возникла идея использовать модификации графена, в частности, восстановленный оксид графена (ВОГ) [4–7], в качестве поверхностно-активного вещества, находящегося на поверхностях раздела между металлическими частицами и

защищающего их от комкования при измельчении, а также предотвращающего их рост при компактировании. Оксид графена представляет собой наноуглеродный материал, полученный из природного графита путем окисления, расслоения и термического восстановления. Он характеризуется высокой дисперсионной способностью, большой удельной поверхностью, смазывающей способностью и низким коэффициентом трения. В частности, удельная поверхность по БЭТ (теория Брунауэра–Эммета–Теллера) составляет более 500 м²/г. Частицы ВОГ имеют высокое (до 20000) отношение среднего диаметра (20 мкм и ниже) к толщине (2–10 атомных слоев).

Структура и свойства сплавов на основе Al широко изучались для различных структурных состояний [8–10]. В настоящей работе рассматриваются алюмоматричные композиты Al–Si–Ni с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), которые подвер-

гаются механоактивации в присутствии наноразмерного ВОГ и последующему компактированию. Легкие алюмоматричные композитные материалы (КМ) с низким ТКЛР предназначены для использования в промышленности точного приборостроения, двигателестроения и других отраслях машиностроения. Среди этих материалов большой интерес представляют заэвтектические порошковые КМ на основе систем Al–Si и Al–Si–Ni с ТКЛР 10–13 ppm/°C. Выбор компонентов обусловлен тем, что кремний уменьшает ТКЛР более эффективно, чем большинство других элементов (Ni, Fe, Cr и другие переходные металлы) и соединений (SiC, Al₃N₄). Добавление никеля также приводит к снижению ТКЛР, оптимизации ряда физико-механических свойств, но его содержание не может быть большим из-за высокой плотности. ТКЛР композиционного материала уменьшается с увеличением концентрации кремния. В заэвтектическом силумине, полученном методом литья, содержание кремния ограничивается, как правило, 15–20%. Промышленная технология порошковой металлургии позволяет повысить содержание кремния до 30%. Для получения ТКЛР порядка 10–13 ppm/°C, объемная доля Si должна составлять до 50%. Это может быть достигнуто путем включения Si в алюминиевую матрицу активационным механическим легированием [11]. Для получения массивных изделий из порошковых материалов используется компактирование.

Следует отметить, что размер и форма частиц порошка оказывают существенное влияние на плотность и механические свойства материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы состава Al–45 мас. % Si–3 мас. % Ni были получены методом механоактивации порошка состава Al–(25–30%)Si–(5–7%)Ni с порошковым кремнием, измельченным до размера менее 2 мкм. При этом процессе достигается как необходимое измельчение составляющих, так и их перемешивание. Процесс механоактивации проводился в высокоэнергетических мельницах с использованием стальных шаров. Чтобы избежать агломерации порошковых составляющих, изолировать частицы порошка друг от друга и повысить технологичность последующего компактирования использовали ВОГ в количестве 0.5–1 мас. %. Из массивных брикетов после компактирования для исследований структуры вырезали образцы, которые имели цилиндрическую форму диаметром 3 мм и длину приблизительно 50 мм.

Структуру исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей, просвечивающей и высоко разрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Съемка рентгенограмм осуществлялась на автоматическом рент-

геновском дифрактометре Siemens D500 с использованием CoK α -излучения. Для исследования структурной однородности образцов и распределения элементов использовали метод рентгено-спектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Supra 50 VP. Структуру граничных областей исследовали с помощью высоко разрешающего электронного микроскопа JEM 2100. При наличии графеноподобной поверхностно-активной добавки (ПАД) анализ межзеренных слоев проводили при увеличении, достаточном для надежной визуализации плоскостей (002) графеноподобного углерода (межплоскостное расстояние (002) графена равно 0.338 нм).

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили методом ионного утонения с использованием VERSA 3D HighVac. ТКЛР в температурном интервале 50–150°C определяли на dilatометре DIL 402PC Netzsch.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исходного ВОГ представляет собой полосы многослойного псевдографена. Типичное изображение структуры показано на рис. 1. На рис. 2 приведена рентгенограмма порошка Al–45% Si–3% Ni. Для более наглядного представления наиболее интенсивные отражения на рисунке обрезаны. Как видно из рентгенограммы, основными фазами в порошках с углеродным наполнителем после шарового размолла являются Al и Si. Дифракционные пики на рентгенограммах от углерода имеют малую интенсивность из-за его малой концентрации и низкой амплитуды рассеяния углеродом рентгеновских лучей. При анализе неосновных отражений можно выделить и другие фазы (Al₃Ni, а также следы фаз SiC, SiO₂, Al₂O₃), однако суммарное количество этих фаз не превышает нескольких процентов. Ni также частично находится в твердом растворе в решетке Al (о чем свидетельствует небольшое уменьшение параметра решетки Al). Рентгенограммы КМ до и после компактирования практически идентичны (рис. 3). Для наглядности рентгенограммы смещены вдоль оси ординат.

Структура порошковых образцов и компактных брикетов алюмоматричного композита с графеноподобной ПАД (рис. 4) неоднородна, и типична для этого класса материалов [11–13]. Размер зерен в компактных брикетах варьируется от десятков нанометров до десятков микрометров. В структуре имеются поры, наблюдаются заметные различия в структуре межзеренных границ. Одни из них имеют малую толщину, размер других может достигать до сотен нанометров. Последние содержат поры и области пониженной плотности.

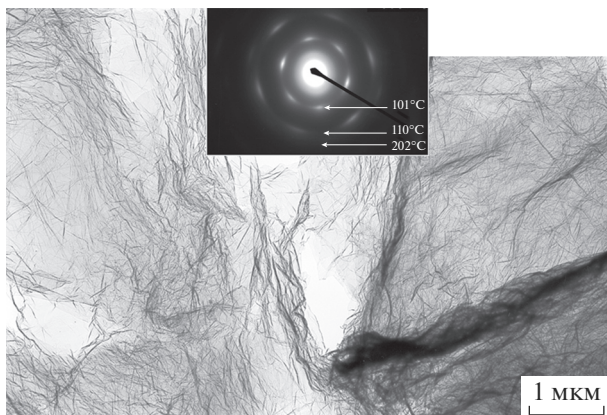


Рис. 1. Микроструктура восстановленного оксида графена (электроннограмма на врезке).

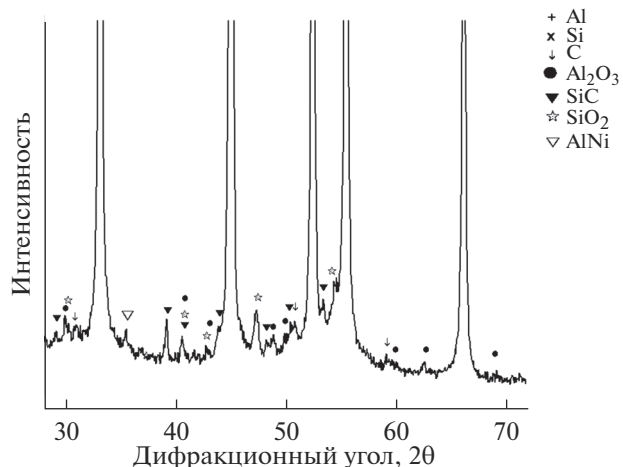


Рис. 2. Участок рентгенограммы порошка Al–45% Si–3% Ni.

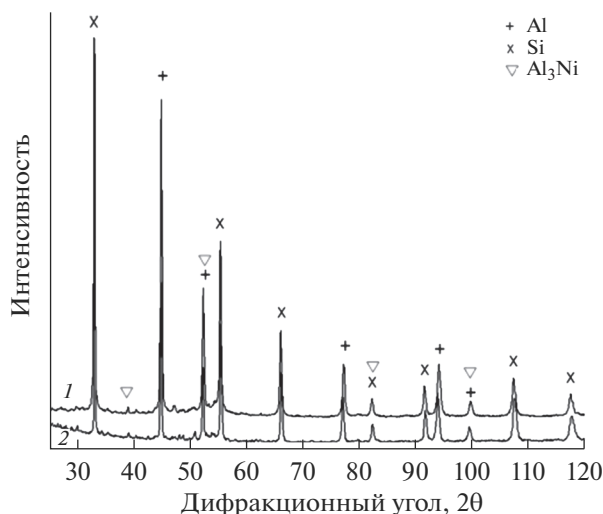


Рис. 3. Рентгенограммы образцов до (1) и после компактирования (2).

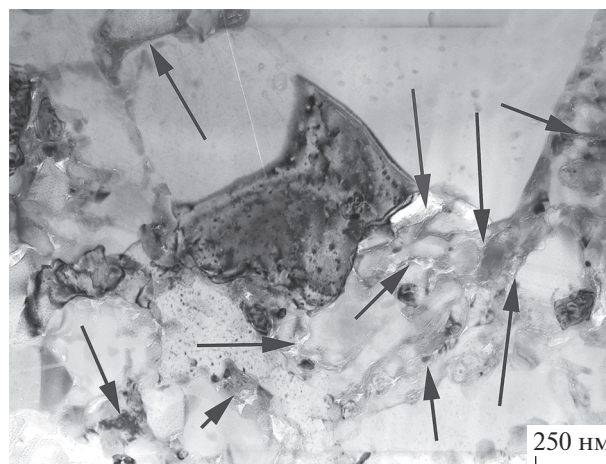


Рис. 4. Микроструктура образца после компактирования. Стрелками указаны места ожидаемого расположения углерода.

На рис. 5а, 5б показана структура образцов после компактирования. Обнаружено, что после механоактивации слои графеноподобной ПАД покрывают поверхность частиц алюминия и кремния, причем покрытие частиц является островковым (не сплошным). После компактирования углерод содержится в форме межзеренных слоев (рис. 5в) толщиной в несколько сотен нанометров и в виде областей размером около одного микрометра, которые, вероятно, образовались из углерода, оставшегося свободным в порошковой композиции. Структура межзеренного слоя соответствует структуре графеноподобного углерода. На рис. 5 приведены изображения частиц Al и Si после шарового помола и структура компактных брикетов. Видно, что слои ВОГ покрывают по-

верхность частиц в порошке и расположены между частицами в компакте. Толщина поверхностного углеродного слоя составляет 5–10 нм. Таким образом, оболочка из графеноподобного углерода предохраняет частицы порошка от комкования при механоактивации и обеспечивает возможность получения КМ с однородной структурой и более высокими свойствами.

Увеличения размера частиц в результате компактирования обнаружено не было. По-видимому, оболочка графеноподобного углерода защищает частицы порошка от комкования при механическом легировании и обеспечивает возможность получения КМ с однородной структурой.

Для сравнения были получены компактированные образцы с добавлением электродного гра-

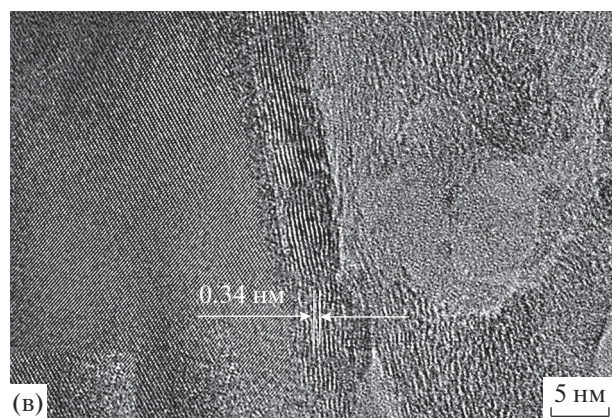
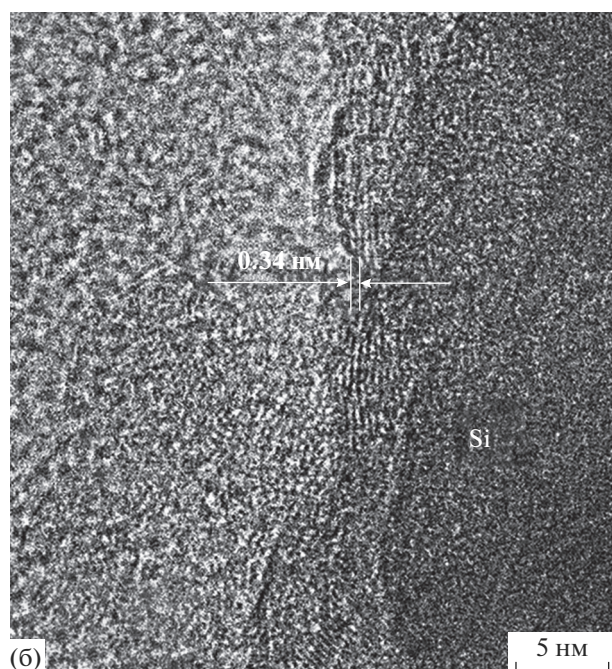
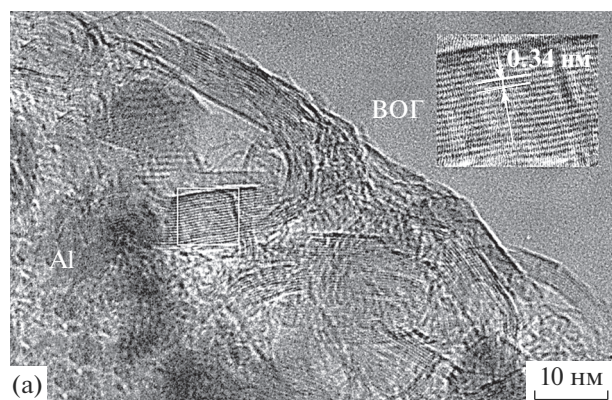


Рис. 5. ВРЭМ-изображения структуры оболочки на частицах алюминия (а) и кремния (б) после механического легирования, а также межзеренного слоя в компактном брикете (в). На вставке показана отмеченная область с большим увеличением.

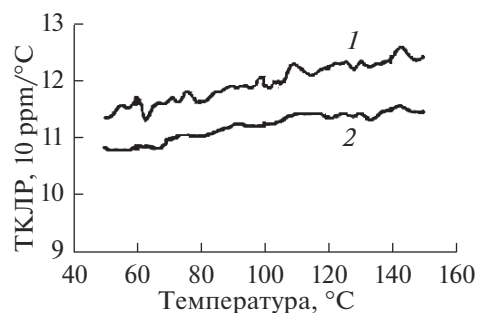


Рис. 6. Истинный (физический) ТКЛР композита, механически легированного в присутствии электродепозитного графита (1) и нанодисперсного ВОГ (2).

фита вместо псевдографена (ВОГ). На рис. 6 показаны сравнительные характеристики (ТКЛР) композитов, полученных с разными углеродными ПАД. Полученные результаты свидетельствуют, что использование ВОГ вместо электродного графита снижает ТКЛР примерно на 10% (рис. 6). Более того, в случае добавления ВОГ структура была более однородной.

Таким образом, композиты с матрицей из алюминия и его сплавов и нанодисперсными графеноподобными наполнителями демонстрируют существенно более высокие характеристики и представляют интерес в связи с потенциальной возможностью улучшения физико-механических свойств подобных материалов.

Характер распределения графеноподобного углерода позволяет предположить более эффективное взаимодействие с матрицей по сравнению с обладающими высокой прочностью и термомеханическими свойствами углеродными нанотрубками и нановолокнами [14–16]. Это особенно существенно, поскольку потенциальная польза использования нанотрубок и нановолокон до сих пор остается под вопросом, так как ряд исследований показал незначительный эффект улучшения свойств либо вовсе отсутствие такого эффекта [17].

ВЫВОДЫ

Исследована структура порошковых образцов Al–42.5% Si–3% Ni с добавками 0.5–1% (мас.) восстановленного оксида графена после механического легирования. Обнаружено, что в процессе размолла в шаровой мельнице графеноподобный углерод адсорбируется на поверхности частиц алюминия и кремния. Показано, что оболочка квази-графенового углерода на поверхности частиц предохраняет их от слипания в процессе механического легирования и обеспечивает получение образцов с однородной структурой, характеризующейся хорошими физическими свойствами (в частности, низким ТКЛР).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводилось в рамках Государственного задания ИФТТ РАН. Декларация интересов: конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // *Science*. 2004. V. 306. № 5696. P. 666. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
2. *Geim A.K., Novoselov K.S.* // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 183–191.
3. *Los J.H., Zakharchenko K.V., Katsnelson M.I., Fasolino A.* // *Phys. Rev.* 2015. V. B. 91. № 4. P. 045415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.045415>
4. *Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B.* // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 132. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>
5. *Gholampour A., Valizadeh K.M., Tran D.N.H. et al.* // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2017. V. 9. P. 43275.
6. *Ming Li, Xu Wu, Yang Yi. et al.* // *Materials Characterization*. 2018. V. 143. P. 197.
7. *Qiu-hong Yuan, Zhi-qiang Qiu, Guo-hua Zhou. et al.* // *Materials Characterization*. 2018. V. 138. P. 215.
8. *Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A.* // *Materials Letters*. 2016. V. 183. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.053>
9. *Abrosimova G.E., Aronin A.S.* // *Phys. Solid State*. 2009. V. 51. P. 1765. <https://doi.org/10.1134/S1063783409090017>
10. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С.* // Рентген., синхротрон и нейтрон. исслед. 2015. № 2. С. 28. (*Abrosimova G.E., Aronin A.S.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron and Neutron Tech.* 2015. V. 9. № 1. P. 134.)
11. *Vasenev V.V., Mironenko V.N., Butrim V.N.* // *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2017. V. 3 P. 41.
12. *Mironenko V.N., Vasenev V.V., Petrovich S.Y., Myshlyaev V.S.* // *Tsvetnye Metally*. 2018. V. 4. № 904. P. 86.
13. *Vasenev V.V., Mironenko V.N., Butrim V.N.* // *Intern. Conf. Powder Metallurgy and Particulate Materials sponsored by the Metal Powder Industries Federation*. Chicago, 2013. № 7. P. 156.
14. *Li Q., Rottmair Ch.A., Singer R.F.* // *Composites Science and Technology*. 2010. V. 70. P. 2242.
15. *Bakshi S.R., Agarwal A.* // *CARBON*. 2011. V. 49. P. 533.
16. *Bansal S.A., Singh A.P., Kumar S.* // *Materials Research Express*. 2018. V. 5. № 7. P. 075602.
17. *Molina-Aldareguia J.M., Elizalde M.R.* // *Composites Science and Technology*. 2010. V. 70. P. 2227.

Nanocarbon in the Structure of a Hypereutectic Aluminum Matrix Powder Composite

A. S. Aronin^{1, *}, I. M. Aristova^{1, **}, G. E. Abrosimova^{1, ***}, V. V. Vasenev², V. N. Mironenko^{2, ****}

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Moscow district, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*JSC “Kompozit”, Moscow district, Korolev, 141070 Russia*

*e-mail: aronin@issp.ac.ru

**e-mail: aristova@issp.ac.ru

***e-mail: gea@issp.ac.ru

****e-mail: info@kompozit-mv.ru

Peculiarities of the fine structure of Al–Si–Ni aluminum matrix composite with low thermal coefficient of linear expansion, mechanically alloyed in the presence of nano-sized reduced graphene oxide (RGO) is investigated. The structure was studied by X-ray diffraction analysis, scanning, transmission and high-resolution transmission electron microscopy. It was detected the presence of quasi-graphene layers on the surface of aluminum and silicon particles and it was assumed that this shell protects them from clumping during mechanical alloying, significantly increasing the manufacturability of the process of mechanical activation and subsequent compaction. Thus, it is possible to obtain composite materials with a homogeneous structure and higher physical properties (the use of RGO instead of electrode graphite reduces the thermal coefficient of linear expansion (TCLE) of the composite by 10%).

Keywords: aluminum-silicon composite, powder metallurgy, thermal stability, reduced graphene oxide, microstructure.