

УДК 662.74

## МЕТОДИКИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

© В.М. Васюков, Е.Ю. Исаева, А.В. Колмаков, Р.А. Столяров,  
К.В. Тихомирова, А.Г. Ткачев, А.В. Шуклинов

Ключевые слова: нанокompозиты, углеродные наноструктуры, наноматериалы.

Разработаны методики модифицирования поверхности и приповерхностных слоев цветных металлов и их сплавов углеродными нанотрубками. Для внедрения УНТ в поверхность и приповерхностные слои металлической матрицы глубиной до 15 мкм использовали методы прокатки и гальванического осаждения. Данные методики позволяют варьировать плотность распределения частиц, удельную площадь границ раздела фаз, текстуру, пористость и т. д.

Одним из перспективных наполнителей (получаемых в промышленных масштабах) композитов на основе металлической и полимерной матрицы являются углеродные нанотрубки (УНТ) [1]. Теоретические расчеты и компьютерное моделирование дают величину модуля Юнга вдоль оси трубки  $\sim 1000$  ГПа, а экспериментальные значения прочности лежат в диапазоне от 50 до 150 ГПа, что более чем в десять раз превышает прочность высокопрочных легированных сталей [2]. Становится актуально разрабатывать методики создания нанокompозитов, содержащих УНТ, различными методами [3–8].

Так, в работе [4] авторы приводят метод создания нанокompозитов УНТ/2024Al (рис. 1). Для получения нанокompозитов применяли изостатическое прессование (isostatic pressing) смеси металлического порошка и УНМ в условиях высокого вакуума, необходимого для предотвращения окисления металла.

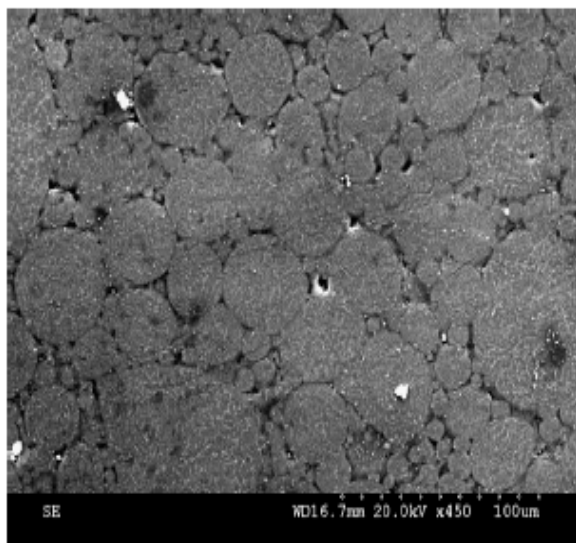


Рис. 1. Фотография растровой электронной микроскопии прессованной смеси УНТ/2024Al [4]

Другой способ создания нанокompозитов приводят авторы работы [5]. Для получения композиций применяли магнетронное распыление (magnetron sputtering) металлов на УНТ. После чего «полуфабрикат» прессовали и спекали (hot pressing and sintering) (рис. 2).

В рассматриваемых работах отмечают увеличение механических свойств композитов (твердости, прочности на разрыв, модуля упругости на  $\sim 20$ –60 %) [4–9]. Однако приведенные методики носят исключительно иллюстративный и модельный характер, поскольку экспериментальные условия свидетельствуют о значительных временных и энергетических затратах, что останавливает их внедрение в технологический процесс.

В своих экспериментах мы модифицировали промышленный алюминиевый антифрикционный сплав АО20-1, используемый при создании вкладышей подшипников скольжения. Его химический состав представлен в табл. 1. В качестве модификатора применяли углеродный наноматериал (УНТ), полученный газофазным химическим осаждением на полупромышленной установке [1]. Он содержит до 80 % многостенных углеродных нанотрубок диаметром  $\sim 40$  нм (остальное – другие наноуглеродные частицы). Интенсивную пластическую деформацию осуществляли в прокатном стане. Степень обжатия за один проход составляла 25 %, а окружная скорость валков – 0,5 м/с. Образцы, с предварительно нанесенной суспензией УНМ, прокатывались со степенью обжатия 25 и 50 %. Поверхности образцов исследовались на растровых электронных микроскопах JSM-6480LV и Hitachi S-800. Рентгеновские спектры и химический анализ металлических фаз и неметаллических включений производили на энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе INCA 350XT Oxford Instruments. Контроль глубины армирования осуществлялся на сканирующем ионном микроскопе Strata 201 с приставкой, представляющей собой квадрупольный масс-спектрометр вторичных ионов SIMSmapIIIxP фирмы «FEI Company».

Снимок шлифа поверхности вкладыша подшипника скольжения (сплав АО20-1), полученный с помощью растровой электронной микроскопии, и его элемент-

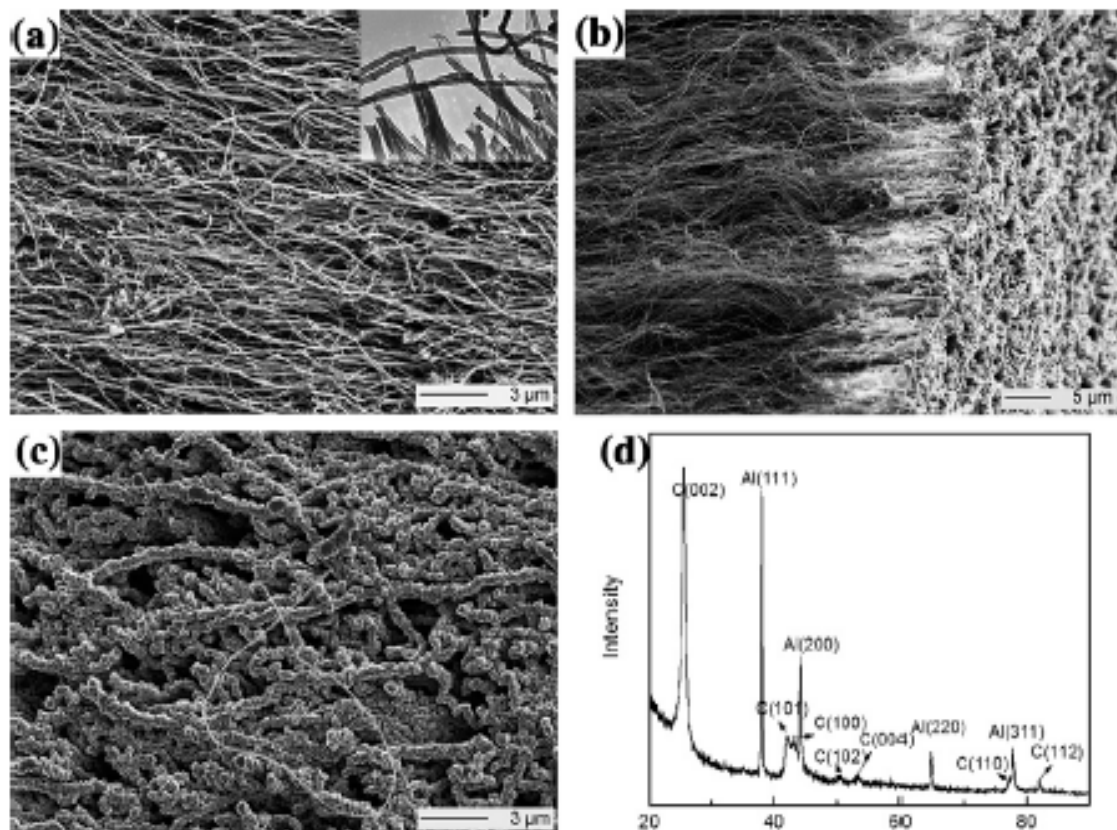


Рис. 2. (a) Фотография растровой электронной микроскопии поверхности УНТ; (b) и (c) вид сбоку и сверху соответственно модифицированной поверхности УНМ/Al; (d) рентгеновский спектр нанокompозита УНМ/Al [5]

ный анализ представлен в работе [9]. Как известно [10], при прокатке со степенью обжатия выше 5–10 % наблюдается динамическая рекристаллизация структуры металла. Также из рис. 3 видно, что зерна довольно сильно разориентированы, что свидетельствует об интенсивном процессе рекристаллизации, проходящем в образце. В то же время они сильно сдеформированы в

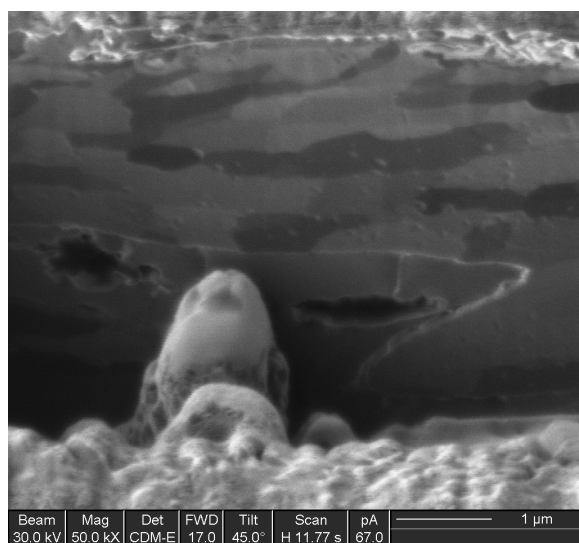


Рис. 3. Зеренная структура приповерхностных слоев сплава АО20-1 после прокатки, выявленная травлением ионным пучком

Таблица 1

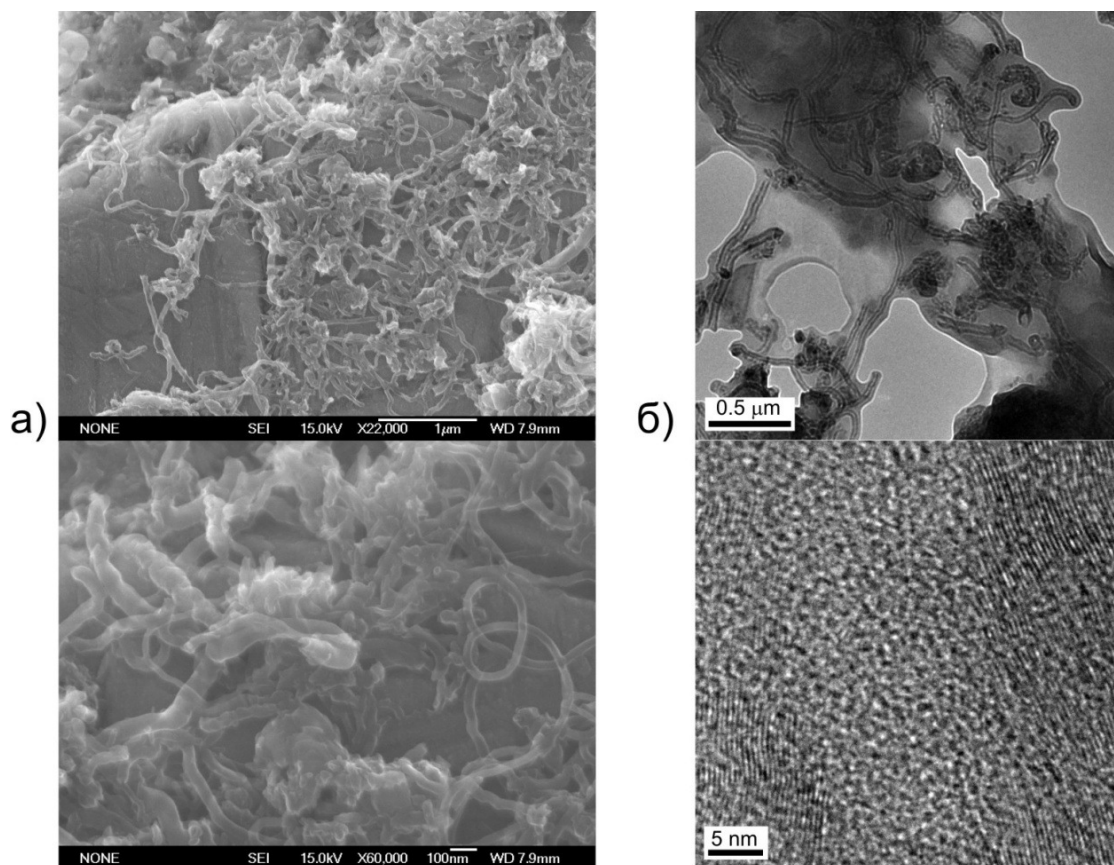
Химический состав сплава АО20-1 (AlSn<sub>20</sub>Cu),  
(ГОСТ 14113-78)

Основные компоненты, %				Примеси, не более, %				
Sn	Cu	Ti	Al	Fe	Si	Zn	другие приме- си (каждый в отдельности)	сумма
17,0– 23,0	0,7– 1,2	0,02– 0,2	ос- таль- ное	0,5	0,5	0,25	0,05	0,1

результате интенсивной пластической деформации (ИПД) (~200 %) и их границы значительно искривлены, что соответствует наличию больших внутренних напряжений и о незавершенности процессов возврата и рекристаллизации.

Таким образом, вкладыш подшипника скольжения представляет собой довольно сложную многокомпонентную систему, изучение свойств которой при взаимодействии с углеродными нанотрубками представляет интерес не только с прикладной, но и с фундаментальной точки зрения.

Углеродный наноматериал (УНМ) «ТАУНИТ», использованный в работе в качестве модификатора поверхности, представляет собой смесь из одностенных и многостенных нанотрубок (до 95–98 %), лукович, фул-



**Рис. 4.** а) Изображение УНМ, полученное с помощью растровой электронной микроскопии; б) структура углеродных нанотрубок, выявленная просвечивающей электронной микроскопией

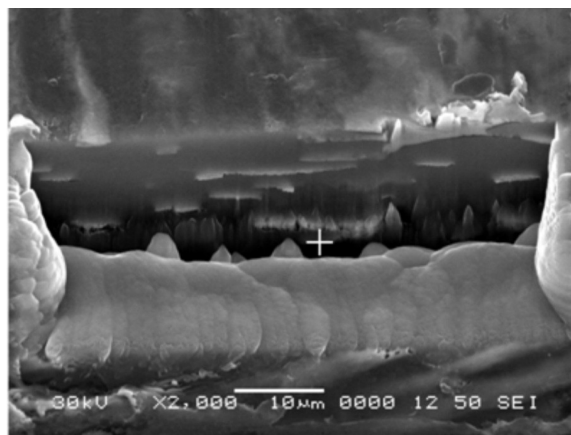
леренов, графита и аморфного углерода (рис. 4а). Изображения микро-, нано- и атомарной структуры модификатора – УНМ «ТАУНИТ» представлены на рис. 4. В обычном состоянии УНМ представляет собой агломераты размером от 1 до 1000 мкм. Для получения просвечивающей электронной микроскопии прямого разрешения суспензия «ТАУНИТ» осаждалась на подложку из аморфного графита. Доказательством трубчатой структуры являются снимки с просвечивающего электронного микроскопа, которые иллюстрируют наличие полости практически у всех углеродных нановолокон. Они могли иметь как закрытые, так и открытые концы (рис. 4б). Атомные плоскости симметричны относительно оси роста нанотрубки и составляют с ней угол  $\sim 10^\circ$ . Расстояние между слоями атомов углерода в нанотрубках  $\sim 0,25$  нм. Многослойные углеродные нанотрубки, используемые в качестве модификатора антифрикционного алюминиевого сплава, по морфологической классификации форм [11] представляют собой «стопку чашек» («ламповые абажуры»). Поэтому можно утверждать, что на внешней и внутренней поверхностях нанотрубки присутствуют свободные химические связи углерода, что существенно увеличивает адгезионные свойства этих трубок по сравнению с их более «идеальными» аналогами.

Внедрение УНМ в матрицу происходит по следующей схеме. В процессе обжата в вальках прокатного стана поверхностные и приповерхностные частицы металла перемещаются преимущественно внутрь образца [10]. На рис. 5 представлено изображение попе-

речного среза образца сплава АО20\_1 с внедренными в него нанотрубками.

Количественный энергодисперсионный анализ показывает, что количество углерода в исследуемой области диаметром около 1 мкм может достигать 8 % по массе (табл. 2). Таким образом, УНМ, помещенный на поверхность металла, с помощью проката занесен в матрицу на глубину до 10–12 мкм.

Модификация поверхностей сплава АО20-1 и проведенные исследования особенностей их микроструктуры находятся в русле новых путей и методов создания наноструктурных приповерхностных слоев.



**Рис. 5.** Поперечный срез поверхности, вытравленный ионным пучком, модифицированного сплава АО20-1

Таблица 2

Элементный состав среза (в точке, указанной белым крестом (рис. 5))

Элемент	Весовой %	Атомный %
C K	8,42	23,11
Al K	54,52	66,60
Sn L	37,05	10,29
Итого	100,00	

Еще один метод создания нанокomпозиций представляет собой гальвано-химическое осаждение УНМ и металлов. В качестве осаждаемого металла в эксперименте была выбрана медь. Светлые шаровидные образования на фотографии – кристаллы меди, выращенные на концах углеродных нанотрубок. Размер кристаллов лежит в диапазоне от 80 нм до 10 мкм (рис. 6).

Элементный анализ нанокomпозита Cu/УНМ «ТАУНИТ», проведенный с помощью рентгеновского детектора Sapphire со сверхультратонким окном, выявил распределение фаз (рис. 7). Частицы Cu осаждаются не только на поверхности, но и проникают по всему объему агломератов УНТ.

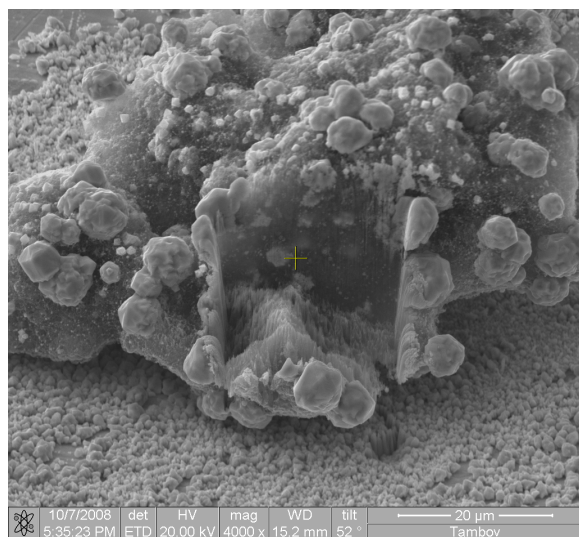


Рис. 6. Поперечный срез ионным пучком нанокomпозита Cu/УНМ «ТАУНИТ»

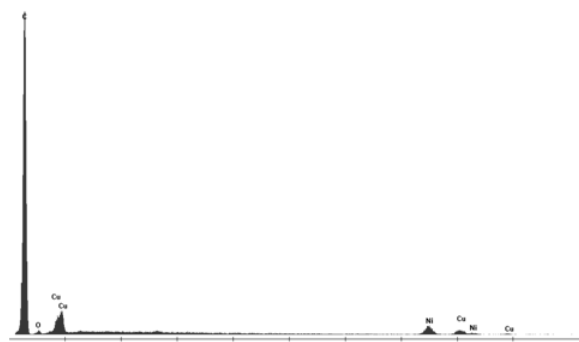


Рис. 7. Результат элементного анализа Cu/УНМ «ТАУНИТ» в площади среза ионным пучком

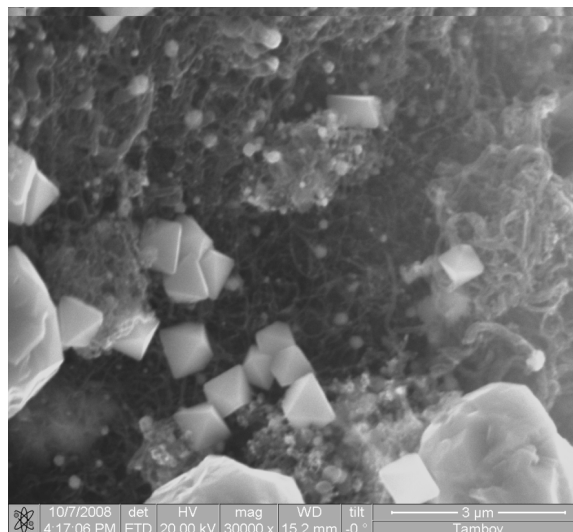


Рис. 8. Изображение растровой электронной микроскопии поверхности композита Cu/УНМ «ТАУНИТ»

Исследование поверхности образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D (рис. 8).

Высокое разрешение позволило определить прекурсоры роста медных монокристаллов. Ими являются частицы Ni размером 40–60 нм, находящиеся на концах нанотрубок – катализаторы, применяемые в методе газофазного химического осаждения при получении УНМ [1].

Используемые в работе материалы (УНМ «ТАУНИТ», сплав АО20-1, медь) для создания нанокomпозитов выпускаются в промышленных масштабах, а методики их получения (прокатка и гальвано-химический метод) являются стадиями существующего производства антифрикционных сплавов на заводах.

Разработаны методики создания нанокomпозитов в полупромышленных масштабах, использующих интенсивную пластическую деформацию приповерхностных слоев. Осуществлена модификация поверхности и приповерхностных слоев матрицы внедрением УНМ на глубину от 50 нм до 15 мкм.

Методом гальванического осаждения созданы нанокomпозиции Cu/УНТ с уникальной структурой. Дальнейшие исследования предполагают обнаружение выдающихся физических свойств нанокomпозиций благодаря использованию нанотрубок. Однако основными задачами остаются оптимизация сопряжения поверхности металлической матрицы и нанотрубок, чтобы на границе раздела создавалась прочная химическая связь на интерфейсе между фазами, а также более глубокое понимание природы физических процессов и свойств нанокomпозитной поверхности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Машиностроение, 2007. 316 с.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 496 с.
3. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braum P.V. Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. P. 230.

4. *Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Li A.B.* Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites // *Materials Science and Engineering*. 2007. A 444. P. 138–145.
5. *Lijie Ci, Zhenyu Ryu, Neng Yun Jin-Phillipp, Manfred Ruhle* Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum // *Acta Materialia*. 2006. V. 54. P. 5367–5375.
6. *Yamamoto G., Omori M., Yokomizo K., Hashida T., Adachi K.* Structural characterization and frictional properties of carbon nanotube/alumina composites prepared by precursor method // *Materials Science and Engineering*. 2007. P. 1758–1762.
7. *Zhou Sh., Zhang X., Ding Zh., Min Ch., Xu G., Zhu W.* Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique // *Composites*. 2007. P. 301–306.
8. *Akhlaghi F., Pelaseyyed S.A.* Characterization of aluminum/graphite particulate composites synthesized using a novel method termed “in-situ powder metallurgy” // *Materials Science and Engineering*. 2004. P. 258–266.
9. *Столяров Р.А.* Растровая электронная микроскопия и микроанализ антифрикционных алюминиевых сплавов АО20-1 и АО10С2 // *Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки*. 2008. Т. 13. Вып. 1. С. 46–47.
10. *Дурнев В.Д., Настич В.П., Дурнев Н.В.* Механика и физика листового проката. М.: Наука и технологии, 2002. 224 с.
11. *Рakov Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга; Логос, 2006. 376 с.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнялась при частичной поддержке РФФИ, гранты №07-02-00906а, №06-08-01433а и приоритетной национальной программы «Образование».

Авторы выражают благодарность Иржаку А.В., Гонтарю И.В., Арсенкину А.М., Тимофееву А.А. (Государственный технический университет «Московский институт стали и сплавов») за помощь при проведении электронно-микроскопических исследований.

Поступила в редакцию 5 сентября 2008 г.

Vasyukov V.M., Isaeva E.Y., Kolmakov A.V., Stolyarov R.A., Tikhomirova K.V., Tkachev A.G., Shuklinov A.B. Methods of color metals and alloys modification by carbon nanostructures.

The methods of modification of a surface and under surface layers of color metals by carbon nanotubes have been worked out. The methods of implantation of carbon nanostructures in matrix up to 15 mkm depth by a cold rolling and galvanic have been used. The given methods allow modifying density of particle distribution, specific area of phase border, texture, porosity, etc.

Key words: nanocomposites, carbon nanostructures, nanomaterials.

## LITERATURE

1. *Tkachev A.G., Zolotukhin I.V.* Equipment and methods of synthesis of solid nanostructures. М.: Mashinostroyeniye, 2007. 316 p.
2. *Golovin Y.I.* Introduction to nanotechnology. М.: Mashinostroyeniye, 2007. 496 p.
3. *Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V.* Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2003. P. 230.
4. *Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Li A.B.* Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites // *Materials Science and Engineering*. 2007. A 444. P. 138–145.
5. *Lijie Ci, Zhenyu Ryu, Neng Yun Jin-Phillipp, Manfred Ruhle* Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum // *Acta Materialia*. 2006. V. 54. P. 5367–5375.
6. *Yamamoto G., Omori M., Yokomizo K., Hashida T., Adachi K.* Structural characterization and frictional properties of carbon nanotube/alumina composites prepared by precursor method // *Materials Science and Engineering*. 2007. P. 1758–1762.
7. *Zhou Sh., Zhang X., Ding Zh., Min Ch., Xu G., Zhu W.* Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique // *Composites*. 2007. P. 301–306.
8. *Akhlaghi F., Pelaseyyed S.A.* Characterization of aluminum/graphite particulate composites synthesized using a novel method termed “in-situ powder metallurgy” // *Materials Science and Engineering*. 2004. P. 258–266.
9. *Stolyarov R.A.* Raster electronic microscopy and microanalysis of antifriction aluminium alloys AO20-1 and AO10C2 // *Tambov University Review. Series: Natural and Technical Sciences*. 2008. Vol. 13. Issue. 1. P. 46–47.
10. *Durnev V.D., Nastich V.P., Durnev N.V.* Mechanics and physics of plate lamination. М.: Nauka i Tekhnologii, 2002. 224 p.
11. *Rakov E.G.* Nanotubes and fullerenes. М.: Universitetskaya Kniga; Logos, 2006. 376 p.