

УДК 669.046.516

**ВОЗДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЦЕСС
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИЯ**

Е. И. Демченко, А. П. Стовпченко, С. Е. Демченко
Национальная металлургическая академия Украины

Введение. Сегодня в металлургии накоплен значительный опыт создания различных марок и технологий производства алюминиевых сплавов. Известно, что наиболее технически и экономически эффективным способом воздействия на структуру и свойства литого металла (за счет управления размером и формой зерен, неметаллических и других фаз, а также снижения склонности к образованию трещин и других дефектов) является модифицирование. Современные достижения физики металлов и практического металловедения позволили выявить основные закономерности влияния различных присадок на свойства стали, а существенные успехи в области контроля технологических процессов и качества металла обеспечили широкое использование модифицирования металла в металлургии. В то же время открытие новых углеродных наноструктур и развитие технологий их получения создает новые возможности для получения алюминиевых сплавов, модифицированных наночастицами. Уникальный комплекс свойств углеродных нанотрубок (высокие модуль упругости, электро- и теплопроводность, малая плотность и др.) привлекает внимание к ним как перспективной упрочняющей добавке для легких сплавов (алюминия, магния, титана).

В ряде работ [1–3], в том числе собственных [4], получены первые результаты, свидетельствующие об упрочняющем действии УНТ в составе сплавов алюминия.

Однако наряду с эффектом УНТ как структурно упрочняющей частицы возможно проявление ее модифицирующего действия как экзогенной зародышеобразующей подложки при затвердевании расплава.

В этой связи представляло интерес оценить возможность создания условий для объемной кристаллизации алюминия за счет ввода в расплав экзогенных наночастиц.

Цель настоящего исследования заключалась в установлении влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на формирование кристаллической структуры слитка алюминия.

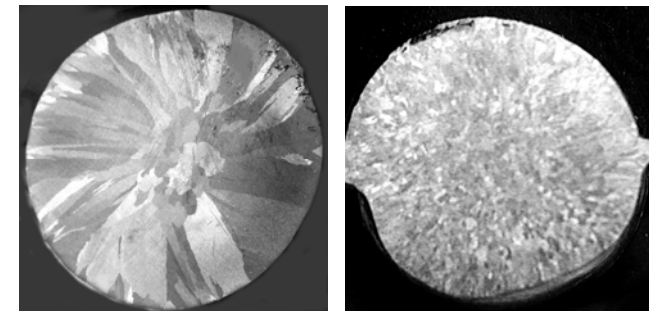
Материалы и методика исследования. В качестве исходных материалов для исследования были взяты алюминий марки А0 и многослойные углеродные нанотрубки, полученные методом низкотемпературного разложения СО [5] на никелевом катализаторе (без отмывки последнего). Плавку алюминия в алундовых тиглях и присадку УНТ (2 % массовых) осуществляли в печи сопротивления «СНОЛ 2.4.2/12,5И2» с программатором «ТРП08-ТП». Расплав после изотермической выдержки при температуре 730 °С в течение 60 секунд разливали в стальной кокиль, на цилиндрический слиток массой 300 г высотой 150 мм и диаметром 20 мм.

Следует отметить, что выплавку и разливку обоих слитков выполняли в максимально идентичных условиях.

Выбор количества вводимых частиц выполнен по литературным данным. Рекомендации исследователей существенно разнятся, поскольку, как правило, содержание добавки определяется исходя из конкретной технологической задачи и свойств самих вводимых частиц. Так, при суспензионной разливке и создании литых композиционных материалов (в основном в области чёрной металлургии) С. С. Затуловский [6] предлагает вводить 0,01–0,5 % модификаторов, дробящих структуру, и 15–75 % - армирующих инокуляторов. Первый рекомендуемый интервал относится, прежде всего, к растворимым добавкам различных элементов, второй – к марохолодильникам типа дробилки. Интервал оптимального содержания УНТ в цветных сплавах, установленный иностранными авторами в работах [1–3] на основании проведенных экспериментов, составляет 0,3–2,0 % массовых. В настоящей работе присадка УНТ (2 % массовых) была выбрана максимальной из предела рекомендованного выше с целью получения наиболее разительного эффекта, если таковой возникнет.

Микроструктуру металла исследовали на металлографическом оптическом микроскопе Neophot 21 по стандартным методикам. Для выявления микро- и макроструктуры применяли стандартный травитель для алюминиевых сплавов – 5 % водный раствор HF. Размер зерна определяли с помощью линейного анализа как метода количественной металлографии.

Результаты исследований. Выполнили исследования макро- и микроструктуры слитков алюминия с добавкой 2 % массовых УНТ и сравнительного (рисунок 1) в поперечном сечении слитка на $\frac{1}{2}$ его высоты, для исключения эффекта ускоренного затвердевания, вызванного влиянием поддона и открытой поверхности.



а

б

Рис. 1. Макроструктура поперечного сечения слитков:
а – алюминия марки А0; б – Al-2 % об. УНТ.

Макроструктура сравнительного слитка дендритная с протяженной зоной столбчатых кристаллов и значительной транскристаллизацией.

Величина зоны равноосных кристаллов очень мала и составляет менее $\frac{1}{4}$ диаметра слитка, а средний размер кристалла в ней составляет 1,028 мм. Каждый дендрит и кристаллит образует отдельное зерно, что характерно для чистых металлов. Полученная структура является типичной для слитка (обычно состоящего из трех макроструктурных зон: внешней корковой мелкозернистой, расположенной за ней зоны столбчатых кристаллов и центральной зоны равноосных кристаллов). Корковая зона в сравнительном слитке, как и в слитке с УНТ, по протяженности составляет 1,2 мм и образовалась вследствие роста кристаллов в условиях интенсивного охлаждения на многочисленных центрах кристаллизации поверхности холодного кокиля. Микроструктурные исследования показали, что по соотношению осевых размеров ($a/b = 0,8 - 1,0$) кристаллы этого слоя близки к равноосным, однако их оси 1-го порядка нормальны к поверхности охлаждения. В сравнительном слитке, в условиях интенсивного охлаждения и в отсутствие в объеме расплава зародышей кристаллизации, «замороженные» корковые кристаллы, образовавшиеся на поверхности, росли в глубь расплава в нормальном к поверхности охлаждения направлении, образуя столбчатые дендриты. Объемная кристаллизация в сравнительном слитке происходила уже только при существенном ослаблении теплоотвода, в центральной части слитка с формированием крупных равноосных кристаллов с беспорядочным направлением осей 1-го порядка. Для сравнения в таблице 1 сведены размеры зёрен для каждой из зон сравнительного и опытного слитков.

Таблица 1

Сводная таблица значений среднего размера зерна для кристаллических зон слитка

Кристаллическая зона слитка	Средний размер зерна, мм	
	A0	A1-2 % об. УНТ
Корковая	1,142	1,072
Столбчатых кристаллов	4	Зона отсутствует
Равноосных кристаллов	1,028	0,450

Макроструктура слитка с вводом 2 % УНТ существенно отличается от сравнительного. В ней полностью отсутствует зона столбчатых кристаллов, а зона равноосных кристаллов занимает практически весь объем слитка. Средний размер зерна в этой зоне составляет 0,45 мм, что более чем в два раза меньше, чем в аналогичной зоне сравнительного слитка.

Следует отметить, что корковая зона в обоих слитках имеет аналогичную протяженность, что свидетельствует об идентичных условиях теплоотвода при формировании обоих слитков.

С использованием метода глубокого травления в структуре опытного слитка удалось выявить месторасположение самих УНТ. Рельеф поверхности опытного образца (рис. 2) позволяет проследить расположение полей упругих напряжений, возникших, вероятно, в результате переупаковки атомов при

контакте УНТ и алюминия с формированием переходного молекулярно-контактного слоя, образование которого возможно по мнению В. И. Данилова [7]. Такой активированный пограничный слой приобретает элементы структурного соответствия между УНТ и кристаллизующимся расплавом и имеет толщину, которая значительно превышает толщину моноатомного слоя и зависит от характера поверхности.

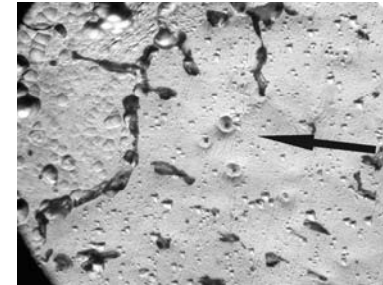


Рис. 2. Микроструктура образца Al-2 % об. УНТ после глубокого травления, $\times 1000$. Месторасположение УНТ указано стрелкой.

Экспериментально установленное существенное (в целом в 4 раза) измельчение структуры слитка алюминия при вводе в расплав углеродных нанотрубок свидетельствует о проявлении ими модифицирующего эффекта.

Достоверно определить механизм модифицирующего воздействия УНТ в отношении алюминия довольно сложно, поскольку ввиду сложной нерегулярной трёхмерной слоистой структуры УНТ нельзя точно оценить степень когерентности атомной поверхности УНТ и решётки алюминия. Сложно и классифицировать УНТ как модифицирующую добавку металла по признакам, предлагаемым современными теориями [5; 7] воздействия добавок на кристаллизацию, основывающихся на изоморфности, размерном и ориентационном соответствии атомных структур добавки и матрицы.

В то же время, установленный факт формирования при вводе УНТ структуры алюминия, характерной для объемной кристаллизации слитка и существенного (более чем в 4 раза в целом) измельчения литого (первичного) зерна безусловно связан с такими возможными эффектами как:

создание некоторого локального переохлаждения расплава вокруг каждой частицы многослойной УНТ, поскольку, ввиду сложной слоистой структуры (типа матрешка из графеновых слоев, связанных слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами), теплоотвод внутрь УНТ может идти относительно продолжительное время, т.е. каждая частица действует как нанохолодильник, способствуя гомогенному образованию в расплаве зародышей твердой фазы, что ведет к объемной его кристаллизации;

твердая наночастица УНТ сама играет роль экзогенного центра кристаллизации (что возможно за счет наличия структурного соответствия

атомных структур или формирования переходного молекулярно-контактного слоя);

Химическое взаимодействие поверхностного слоя УНТ с матрицей с образованием когерентных алюминию собственных карбидов, которые, в свою очередь, оказывают инокулирующее действие.

Последнее, однако, наименее вероятно, как показывают результаты наших предыдущих исследований [8].

Дальнейшие исследования обнаруженного эффекта будут направлены на оптимизацию вводимого количества УНТ и выяснение характера их модифицирующего воздействия на структуру и свойства многофазных алюминиевых сплавов.

ВЫВОДЫ

Ввод УНТ в расплав алюминия позволил существенно изменить зональное строение слитка алюминия на характерную структуру объемной кристаллизации и измельчить первичное литое зерно в целом в 4 раза.

Сделаны предположения о вероятных причинах наблюдаемого модифицирующего эффекта УНТ в отношении металлического расплава.

Литература

1. Consolidation of 1 vol.% carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites via equal channel angular pressing / P. Quanga, Y.G. Jeong, S.C. Yoon et al. // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2007. – Vol. 187–188. – P. 318–320.
2. Ductility improvement and fatigue studies in Mg-CNT nanocomposites / C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee et al. // *Composites Science and Technology*. – 2008. – Vol. 68. – P. 1432–1439.
3. Strengthening in carbon nanotube / aluminium (CNT/Al) composites / R. George., K.T. Kashyap, R. Rahul et al // *Scripta Materialia*. – 2005. – Vol. 53. – P. 1159–1163.
4. Исследование влияния углеродных наночастиц на структуру и упрочнение алюминиевых композитов / А. П. Стовпченко, Е. И. Демченко // *Тр. Всеукр. конф. молодых учёных. – СММТ-2008. – Киев (12-14 ноября 2008).* – С. 171.
5. Радиационные повреждения кристаллической структуры многослойных углеродных нанотрубок / С. В. Лизунова, О. П. Дмитренко, Н. П. Кулиш, Н. М. Бельй, Э. В. Прилуцкий // *Тр. Киевской конф. «Новейшие материалы и технологии НМТ-2006».* – К. (16–17 ноября 2006 года). – С. 13.
6. Затуловский С. С. Суспензионная разливка. – К. : Наукова думка, 1981. – 260 с.
7. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. К. : АН УССР, 1956. – 424 с.
8. Effect of exogenous carbon nanoparticles on structure and reinforcement of aluminum matrix composite / I. I. Demchenko, G. P. Stovpchenko // *Materials Science and Engineering Technology*. – 2008. – Vol. 4. – P. 326 – 330.