

І. Штаблавий, О. Ковальський, В. Плечистий, Ю. Пашко, С. Мудрий

## Модифікація атомної структури рідкої евтектики $Al_{0.973}Ni_{0.027}$ карбовоними нанотрубками

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, [igor.shtablavyi@lnu.edu.ua](mailto:igor.shtablavyi@lnu.edu.ua)

Досліджено структуру ближнього порядку рідкої евтектики  $Al_{0.973}Ni_{0.027}$  та композитів на її основі з вмістом карбовоних нанотрубок 5, 10 та 15 об.%. Проаналізовано зміну основних структурних параметрів (міжатомних відстаней, координаційних чисел, розмірів кластера) залежно від вмісту нанотрубок та температури композитів. Виявлено, що в результаті додавання карбовоних нанотрубок відбувається ущільнення атомної структури рідкої евтектики  $Al_{0.973}Ni_{0.027}$ .

**Ключові слова:** структура ближнього порядку, композити, карбовоні нанотрубки, алюмінієві сплави.

Подано до редакції 21.03.2020; прийнято до друку 15.06.2020.

### Вступ

Потреба отримання легких і міцних матеріалів виникла в першу чергу з розвитком авіабудівної та космічної галузей і залишається актуальною дотепер. Відомо, що коли міцність та жорсткість матеріалів зростає, то розміри, а, відповідно, і маса матеріалу транспортного засобу, зменшується. Це сприяє збільшенню вантажопідйомності та зменшенню кількості використаного палива літаками та автомобілями. Як відомо, метали та сплави не можуть одночасно мати високі значення міцності та жорсткості, що зумовило інтенсивні дослідження композитних матеріалів. В цих матеріалах міцність та пластичність забезпечуються металевою матрицею, а жорсткість – наповнювачем.

Завдяки своїм механічним, електричним та тепловим властивостям карбовоні нанотрубки (CNT) є перспективними зміцнюючими матеріалами в композитах. Зокрема, як було доведено експериментально та методами комп'ютерного моделювання, вуглецеві нанотрубки мають надзвичайно високі значення модуля Юнга ( $> 1$  ТПа), та міцності (близько 100 ГПа) [1-3]. Одним із шляхів використання цих властивостей нанотрубок є зміцнення ними матеріалів, формуючи таким чином композити. Найкращими кандидатами для цього є метали та металеві сплави які поєднують високу

пластичність з міцністю.

На даний час є багато робіт, в яких описано методи отримання композитів з металевою матрицею, зміцнених карбовоними нанотрубками [4-7]. Найпоширенішими з них є методи порошкової металургії, методи змішування в рідкому стані, методи напилення металу при високій температурі та електрохімічні методи. Менш поширеними, але ефективними методами отримання композитів, є змішування на атомному рівні та хімічне осадження з газової фази.

Для рівномірного розподілу карбовоних нанотрубок у металевій матриці було розроблено декілька методів. Першим з них був метод змішування металевих порошків з нанотрубками в кульових млинах. Але, як було показано, в процесі такого змішування нанотрубки руйнуються, що погіршує механічні властивості композиту [8]. Методи молекулярного змішування призводять до забруднення оксидами внаслідок неповного відновлення порошків, тоді як дисперсність є дуже доброю. Серед інших методів, які дають змогу отримати дисперсну структуру нанотрубок в металевій матриці, є осадження з газової фази та електрохімічні методи.

На сьогодні вже існують роботи, в яких описано результати досліджень механічних властивостей металевих композитів зміцнених карбовоними

нанотрубками [9-12]. Проте, все ще залишається багато нез'ясованих та мало вивчених проблем, які стосуються диспергування нанотрубок в металевій матриці і поверхневих явищ на межі вуглецева нанотрубка-метал. Оскільки процес отримання композитів часто відбувається шляхом рідкофазного спікання, то особливої уваги заслуговують питання взаємодії карбонових нанотрубок з рідкою матрицею.

Зважаючи на це, метою цієї роботи є отримання дисперсних металевих композитів зміцнених вуглецевими нанотрубками та дослідження структури таких композитів в рідкому стані. В якості матриці вибрано евтектичний сплав  $Al_{0.973}Ni_{0.027}$ , який вже тривалий час використовується в промисловості, але водночас і потребує покращення експлуатаційних характеристик.

## I. Методика досліджень

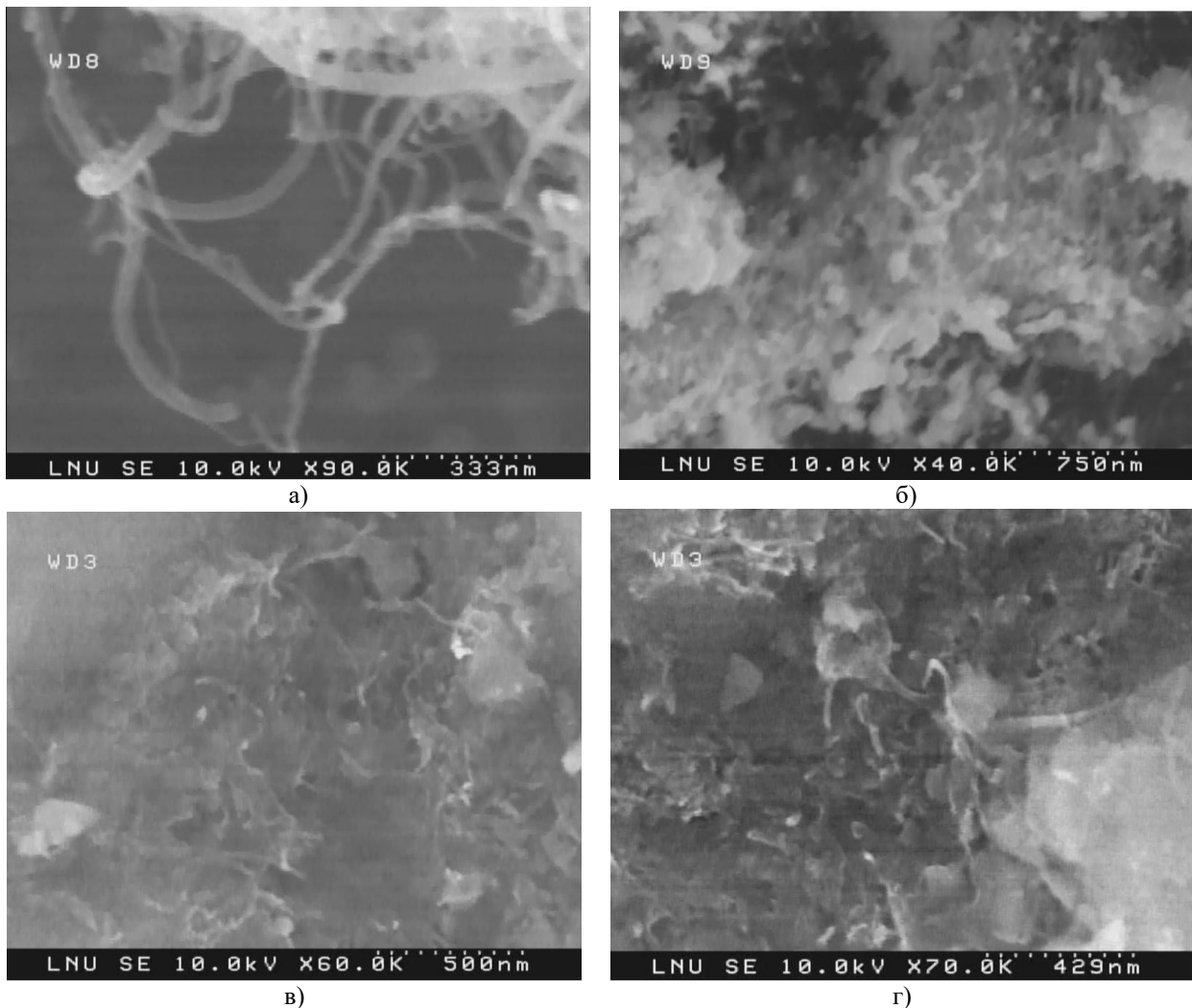
Отримання металевих композитів зміцнених вуглецевими нанотрубками здійснювали з допомогою електролітичного покривання нанотрубок нікелем з подальшим змішуванням покритих нанотрубок з алюмінієвим порошком високої

чистоти. Подальшу обробку композитів здійснювали методами порошкової металургії та рідкофазного спікання. Термодинамічні та кінетичні умови формування композиту контролювали, змінюючи температуру композиту та час змішування.

Мікроструктуру композитів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії у вторинних електронах.

Структуру в рідкому стані досліджували методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії, який давав змогу отримувати криві інтенсивності дифрагованого випромінювання за різних температур до 1600 К. Геометрія розміщення вхідної щілини рентгенівського променя, центра камери і вхідної щілини лічильника відповідала схемі фокусування типу Брега-Брентано [13]. Похибка вимірювання інтенсивності випромінювання – в межах 2...3 %. Температуру вимірювали та підтримували з точністю  $\pm 2$  К.

Отримані експериментальні кутові залежності інтенсивності дифрагованого випромінювання виправляли на поляризацію, поглинання і аномальну дисперсію [14]. Приведення до електронних одиниць здійснювали за допомогою методу, описаного раніше [15]. Виправлені і пронормовані криві інтенсивності



**Рис. 1.** Морфологія необроблених карбонових нанотрубок (а), покритих нікелем (б), а також мікроструктура композитів  $Al_{0.973}Ni_{0.027}$ -CNT із вмістом нанотрубок 10 (а) та 15 (б) об.%.



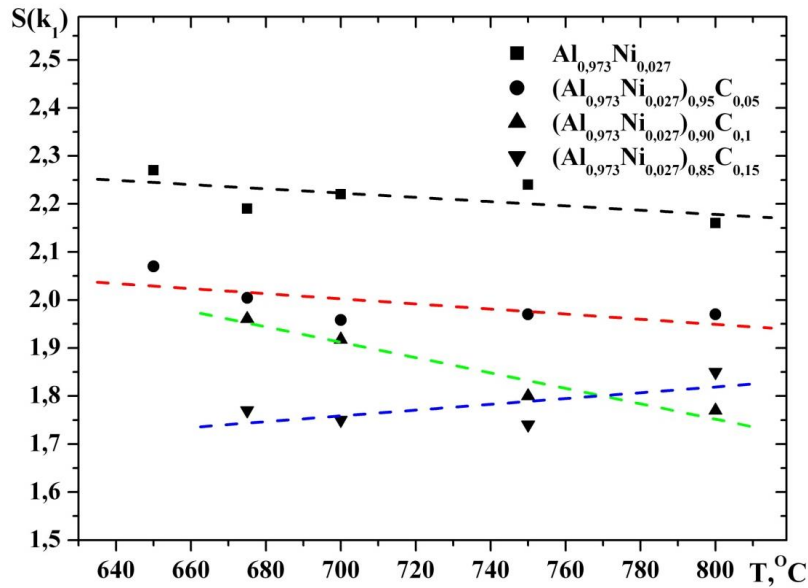


Рис. 4. Температурна залежність висоти першого максимуму структурного фактора композитів Al-Ni-CNT.

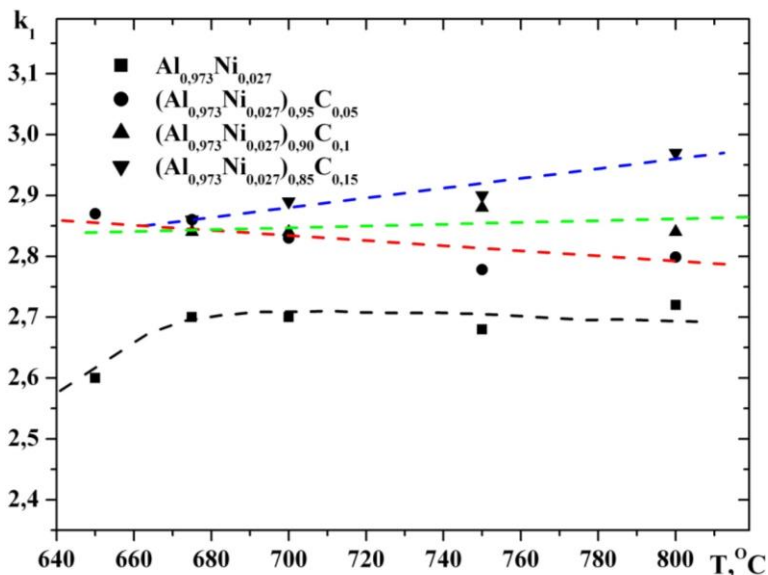


Рис.5. Температурна залежність положення першого максимуму структурного фактора композитів Al-Ni-CNT.

розміром кластерів розплаву. Використовуючи вказаний параметр, було розраховано температурні залежності розміру кластерів розплавленої евтектики  $Al_{0,973}Ni_{0,027}$  з різним вмістом нанотрубок (рис. 6).

Як видно з цього рисунка збільшення вмісту нанотрубок веде до зменшення розмірів кластера у всьому температурному інтервалі, в якому проведено дослідження. Разом з тим, на температурній залежності розмірів кластера існує мінімум, який при більшому вмісті нанотрубок зміщується в сторону вищих температур. Збільшення розмірів кластера при досягненні деякої температури можна пояснити, припустивши інтенсифікацію дифузійних процесів та зменшення гальмівного впливу нанотрубок дифузійним процесам. Цілком зрозуміло, що

збільшення вмісту нанотрубок призводить до підвищення температури подолання дифузійного бар'єру.

Додавання нанотрубок до евтектики  $Al_{0,973}Ni_{0,027}$  спричиняє також зменшення найбільш імовірних міжатомних відстаней, що свідчить про ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери. Якщо взяти до уваги згаданий раніше факт зменшення щільності упаковки, то можемо припустити, що основний вклад в її зменшення вносять нанотрубки за рахунок наявності порожнин.

Разом зі зменшенням найбільш імовірних відстаней відбувається значне зменшення радіуса другої координаційної сфери при збільшенні вмісту

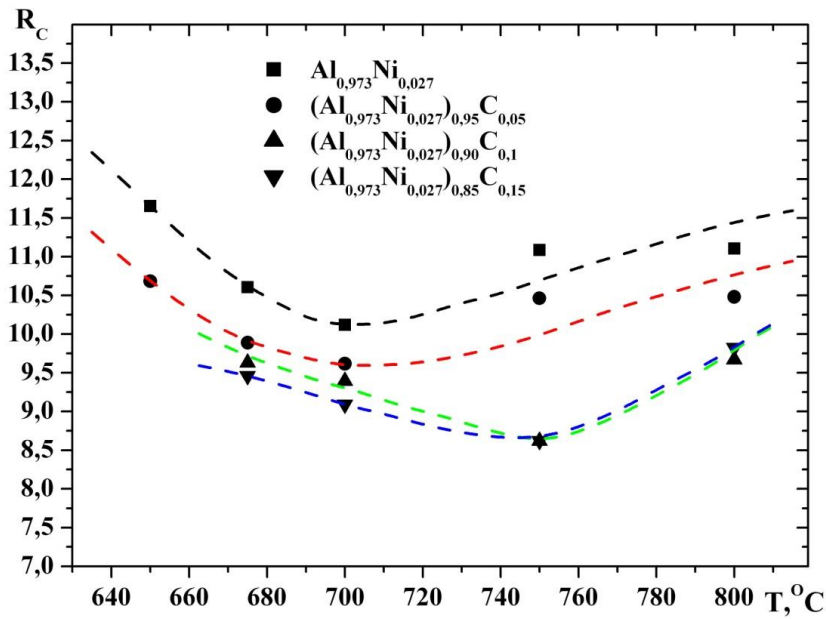


Рис. 6. Температурні залежності розміру кластерів розплавленої евтектики  $Al_{0.973}Ni_{0.027}$  з різним вмістом нанотрубок.

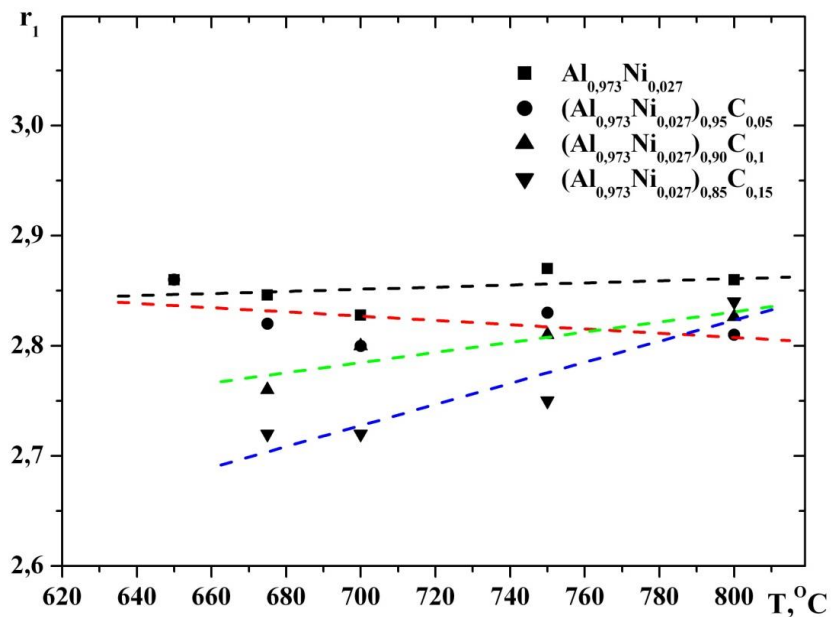


Рис. 7. Температурна залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней композиту  $Al_{0.973}Ni_{0.027}$ -CNT.

карбонових нанотрубок (рис. 7). Це вказує на ущільнення структури ближнього порядку не лише в межах першої координаційної сфери, а й на більших відстанях.

Одночасно зі зменшенням найбільш імовірних міжатомних відстаней відбувається зростання координаційного числа. Цей факт ще раз підтверджує гіпотезу про ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери.

Зважаючи на описану трансформацію структури

ближнього порядку можна зробити певні припущення про найближче атомне оточення карбонових нанотрубок в рідкій матриці. Оскільки, як було показано, додавання нанотрубок впливає, в основному, на ущільнення структури в межах першої та другої координаційних сфер, а також на розміри кластерів, зменшуючи їх, можна припустити, що нанотрубки розміщуються, в основному, на границях кластерів в міжкластерних областях з меншою порівняно з середнім значенням атомною густиною.

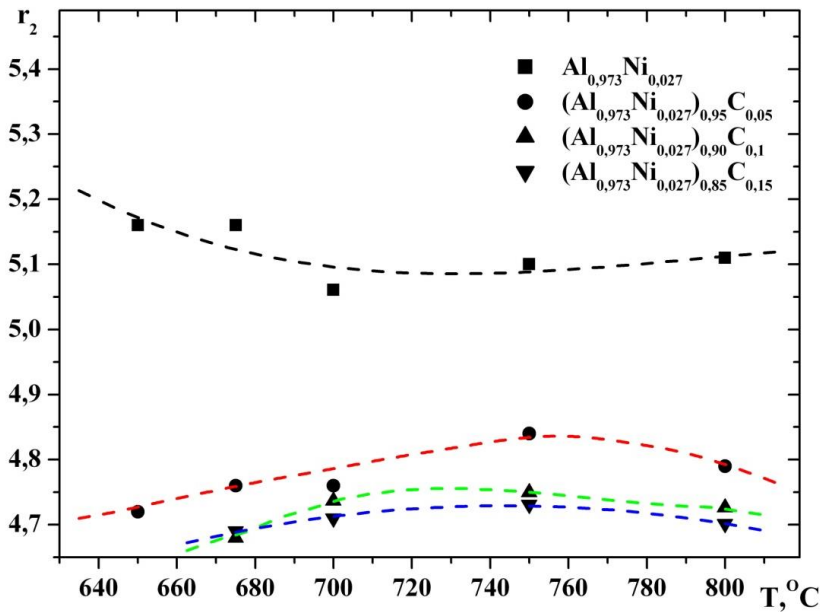


Рис. 8. Температурна залежність радіуса другої координаційної сфери розплавленої матриці композиту  $\text{Al}_{0,973}\text{Ni}_{0,027}\text{-CNT}$ .

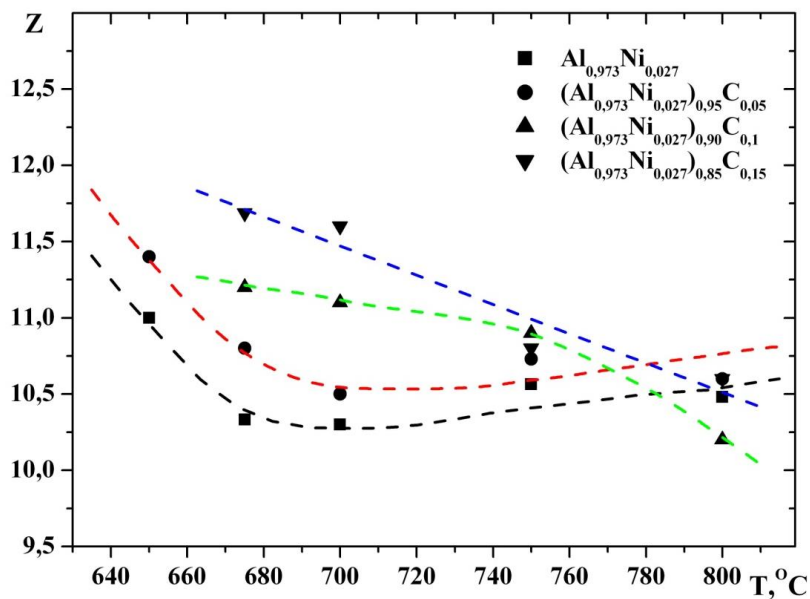


Рис. 9. Залежність координаційного числа композиту  $\text{Al}_{0,973}\text{Ni}_{0,027}\text{-CNT}$  від температури.

## Висновки

В результаті рентгеноструктурних досліджень рідких композитів на основі евтектики  $\text{Al}_{0,973}\text{Ni}_{0,027}$  з карбоновими нанотрубками та аналізу профілю основних максимумів структурного фактора встановлено зменшення щільності атомного впорядкування та зменшення розміру кластерів розплаву при збільшенні вмісту нанотрубок.

Зменшення найбільш імовірних відстаней, радіуса другої координаційної сфери розплавленої евтектики та збільшення координаційних чисел

свідчить про ущільнення структури ближнього порядку, що вказує на те, що основний вклад в зменшення щільності упаковки вносять нанотрубки за рахунок наявності порожнин. Зважаючи на зміни основних структурних параметрів, зроблено припущення про те, що карбонові нанотрубки розміщені в міжкластерному просторі розплавленої матриці, впливаючи на його розміри та структуру.

*Автори висловлюють подяку Вюрцбурзькому університету за надане обладнання для електронно-мікроскопічних досліджень.*



**Штаблавий І.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики металів;  
**Ковальський О.** - інженер міжфакультетської науково-навчальної лабораторії рентгено-структурного аналізу;

**Плечистий В.** - аспірант кафедри фізики металів;  
**Пашко Ю.** - студентка кафедри фізики металів;  
**Мудрий С.** - доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики металів.

- [1] W. M. Daoush, B. K. Lim, C. B. Mo *Materials Science and Engineering A* 513-514, 247 (2009) (doi: 10.1016/j.msea.2009.01.073).
- [2] Ke Chu, Qingying Wu, Chengchang Jia, *Composites Science and Technology* 70, 298 (2010) (doi: 10.1016/j.compscitech.2009.10.021).
- [3] S. Cho, K. Kikuchi, T. Miyazaki, *Scripta Materialia* 63, 375 (2010) (doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.04.024).
- [4] Y. Wu, G.-Y. Kim, A.M. Russell, *Materials Science and Engineering A* 532, 558 (2012) (doi: 10.1016/j.msea.2011.10.121).
- [5] J. Liao, M.-J. Tan, *Powder Technology* 208, 42 (2011) (doi: 10.1016/j.powtec.2010.12.001).
- [6] Y. Wu, G.-Y. Kim, *Journal of Materials Processing Technology* 211, 1341 (2011) (doi: 10.1016/j.jmatprotec.2011.03.007).
- [7] H. Li, A. Misra, Y. Zhu Z. Horita, C.C. Koch, T.G. Holesinger, *Materials Science and Engineering A* 523, 60 (2009) (doi: 10.1016/j.msea.2009.05.031).
- [8] H.J. Choi, J.H. Shin, B.H. Min, D.H. Bae, *Composites: Part A* 41, 327 (2010). (doi: 10.1016/j.compositesa.2009.10.013).
- [9] Y.L. Yang, Y.D. Wang, Y. Ren C.S. He, J.N. Deng, J. Nan, J.G. Chen, L. Zuo, *Materials Letters* 62, 47 (2008) (doi 10.1016/j.matlet.2007.04.086).
- [10] C. Kim, B. Lim, B. Kim, U. Shim, S. Oh, B. Sung, J. Choi, J. Ki, S. Baik, *Synthetic Metals* 159, 424 (2009) (doi: 10.1016/j.synthmet.2008.10.017).
- [11] A. Bhat, V.K. Balla, S. Bysakh, D. Basu, S. Bose, A. Bandyopadhyay, *Materials Science and Engineering A* 528, 6727 (2011) (doi: 10.1016/j.msea.2011.05.038).
- [12] L. Jiang, Z. Li, G. Fan, L. Cao, D. Zhang, *CARBON* 50, 1993 (2012) (doi: 10.1016/j.carbon.2011.12.057).
- [13] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials* (Springer, 2008).
- [14] D.T. Cromer, J.T. Waber, *Acta Crystallogr.* 18(5), 104 (1965) (doi: 10.1107/S0365110X6500018X).
- [15] J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.* 9, 951 (1956) (doi: 10.1107/S0365110X56002655).

I. Shtablavyi, O. Kovalskyi, V. Plechystyy, Yu. Pashko, S. Mudry

## Modification of the Atomic Structure of liquid $Al_{0.973}Ni_{0.027}$ Eutectic Alloy by Carbon Nanotubes

*Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua*

The short-range order structure of the liquid  $Al_{0.973}Ni_{0.027}$  eutectic alloy and eutectic based composites with carbon nanotubes containing 5, 10 and 15 % was investigated. The changes of the main structure parameters (interatomic distances, coordination numbers, cluster sizes) was analyzed depending on the nanotubes content and temperature of the composites. As a result of the addition of carbon nanotubes, the atomic structure contracting of the liquid  $Al_{0.973}Ni_{0.027}$  eutectic was revealed.

**Keywords:** short-range order structure, composites, carbon nanotubes, aluminum alloys.