

Глава 7. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Г}$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

^{1,2}Столяров В.В., ²Жолнин А.Г., ³Кляцкина Е.А.

¹ИМАШ РАН, г. Москва, Россия, E-mail: vlstol@mail.ru

²Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, г. Москва, Россия

³Политехнический университет Валенсии, г. Валенсия, Испания

Введение

В настоящее время интерес к классу наноструктурных (НС) материалов в области как фундаментальной и прикладной науки, так промышленности и бизнеса постоянно увеличивается. Это обусловлено стремлением к миниатюризации изделий, уникальными свойствами НС материалов, внедрением современных приборов исследования, диагностики и модификации наноматериалов (сканирующая зондовая микроскопия и др.), развитием и внедрением технологий, представляющих собой последовательность процессов литографии, получения нанопорошков и т.п.

Направление наноструктурных исследований уже почти полностью сместилось от получения и изучения нанокристаллических веществ и материалов в область нанотехнологии, т.е. создания изделий, устройств и систем с наноразмерными элементами.

В автомобильной, аэрокосмической и многих других отраслях промышленности широко используются новые материалы – металлокерамические композиты. Эти материалы обладают большей прочностью, но меньшей пластичностью, чем традиционные металлические материалы, что ограничивает их более широкое применение. Решением проблемы может быть использование наночастиц при создании металлокомпозитов. Добавление наночастиц помогает повысить эксплуатационные свойства композиционных материалов, но оказалось, совсем непросто равномерно распределить частицы по всей металлической матрице.

Благодаря работам Новоселова и Гейма в 2005 году была получена двумерная аллотропная модификация углерода, известная как графен [1]. Этот новый материал обладает рядом уникальных электрофизических, механических, тепловых свойств [1-4]. В частности, двухслойная модификация графена может быть использована как армирующая добавка в композитные материалы. Изготовленные композиты демонстрируют более высокие прочность на растяжение и, в особенности, относительное удлинение. Такие композиты могут быть полезны для использования в аэрокосмической промышленности, где весьма ценятся высокие механические свойства при растяжении в сочетании с низкой удельной плотностью. В последнее время достаточно большое число публикаций освещает эффект графена в композитах на базе полимерных материалов. Вместе с тем, имеется мало работ о влиянии графена на свойства керамических композитов.

Известно, что графен, двумерная аллотропная модификация углерода, обладающая рядом уникальных физических и механических свойств, используется как армирующая добавка для композитных материалов [1, 5]. Оказалось, что свойства таких композитов зависят от материала и дисперсности матрицы, а также метода введения графена. Интерес представляет композит на основе нанопорошка корунда и малых добавок многослойного графена [2, 3].

В настоящий момент наиболее успешным для получения таких композитов является метод плазменно-искрового спекания или в зарубежной терминологии Spark plasma sintering (SPS). Идея метода заключается в нагреве порошкового материала до температуры спекания с высокой скоростью (до 2500 °С/мин) путем пропускания импульсного тока напряжением около 10В через графитовую пресс-форму с порошком при одновременном приложении к пуансонам программируемого давления. Проводящий порошок нагревается за счет собственного джоулева тепла, непроводящий – от нагретых элементов пресс-формы. Высокие скорости нагрева позволяют сократить длительность процесса спекания и ограничить рост частиц порошка в процессе консолидации. Использование данного метода позволяет получать керамики с плотностями близкими к теоретическому значению и размером

зерен близким к размеру частиц исходного порошка. Метод SPS относится к ряду высокоэффективных способов спекания порошков, интенсивно развиваемых в настоящее время во многих научных центрах. Широкий диапазон возможностей при электрофизическом воздействии на порошковый материал обуславливает многообразие разновидностей SPS и, соответственно, различную терминологию методов – электроразрядное спекание [6], электроимпульсное спекание под давлением [7], электроимпульсное спекание [8], электроимпульсное прессование [9]. Зарубежом подобными методами относят Field assisted sintering technique (FAST), Plasma Assisted Sintering (PAS), Spark Plasma Sintering (SPS), and Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing (HEHR), Electric Dis-charge [10].

Технологии спекания порошковых материалов делятся на два класса: спекание без давления (свободное спекание) и спекание с приложением давления [11]. Наибольшее распространение в промышленности, в силу простоты реализации, получили технологии свободного спекания и горячего (в т.ч. изостатического) прессования. Свободное спекание является наиболее простой технологией спекания, заключающейся в нагреве порошкового материала (или предварительно спрессованного брикета) в муфельных или микроволновых печах. Недостатком данной технологии является отсутствие возможности приложения давления в процессе спекания, в результате чего спеченный материал обладает остаточной пористостью или требует большой длительности процесса спекания. Горячее прессование – прессование порошка с одновременным нагревом. Данная технология позволяет снизить остаточную пористость и значительно сократить время или температуру спекания, однако использование схемы одноосного прессования приводит к неравномерному распределению плотности по объему спекаемого образца. Проблему неоднородности позволило решить применение технологии горячего изостатического прессования (ГИП), заключающейся в нагреве сосуда содержащего газ и прессуемый порошок. В процессе нагрева сосуда газ расширяется и оказывает всестороннее давление на спекаемый порошок. Главными недостатками всех описанных технологий является медленный нагрев, приводящий к увеличению длительности процесса спекания и как следствие росту зерен в спекаемых материалах, а также невозможность точного управления процессом спекания из-за его инертности.

Напротив, метод, заложенный в основу технологии SPS, делает ее гораздо более эффективной по сравнению с традиционными технологиями спекания. Это достигается за счет сокращения длительности процесса спекания, возможности точного контроля и управления параметрами спекания (температуры спекания, времени изотермической выдержки, скорости нагрева, приложенного к пуансонам давления и перемещения пуансонов в процессе спекания). Идея метода SPS была разработана в России в 50-е годы, однако его реализация в виде системы лабораторных установок впервые была осуществлена в Японии. В конце 1990-х годов японская компания Sumitomo Heavy Industries, Ltd. Начала выпускать промышленное и лабораторное оборудование для реализации технологии спекания порошков: Spark Plasma Sintering (SPS). Техническая реализация метода SPS стала возможна за счет использования прямого нагрева порошковых материалов путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока. Для этого спекаемый порошок засыпают в графитовую (токопроводящую) пресс-форму и помещают между плунжерами пресса, которые также являются и электродами. Использование больших токов (до 5000А) и коротких импульсов (длительность импульса 3,3 мс) позволяет осуществлять разогрев графитовых пресс-форм с высокими скоростями и достигать заданных температур за короткое время. Контроль температуры в описанной схеме нагрева осуществляется при помощи термопары, размещенной в стенке пресс-формы или оптического пирометра, находящегося вне вакуумной камеры и сфокусированного на внешнюю стенку пресс-формы через смотровое окно. Управление температурой спекания осуществляется при помощи контроллера температуры (ПИД регулятора) имеющего обратную связь с термопарой и пирометром. Управление прессом осуществляется при помощи контроллера нагрузки (ПИД регулятора) имеющего обратную связь с электронным динамометром. Усадка порошка в процессе спекания контролируется при

помощи прецизионного электронного дилатометра, контролирующего перемещение плунжеров пресса, а программное обеспечение установки позволяет по полученным данным контролировать скорость перемещения плунжеров пресса в процессе спекания.

Таким образом, в процессе ЭИПС в режиме реального времени отслеживаются: напряжения между электродами/плунжерами пресса, сила тока, величина нагрузки пресса, температура, уровень вакуума, усадка порошка (перемещение плунжеров пресса) и скорость усадки порошка.

Поскольку плазменно-искровое спекание порошкового материала осуществляется в токопроводящей графитовой пресс-форме, то данная технология не имеет ограничений по типам спекаемых порошковых материалов. Использование высоких скоростей нагрева и снижение общей продолжительности спекания оказывает положительное влияние на прочностные и эксплуатационные свойства получаемых керамических материалов, благодаря чему технология SPS приобретает всё большую популярность по всему миру.

Материалы, получаемые с использованием технологии SPS можно разделить на два класса: функциональные (обладающие уникальными физическими свойствами и используемые главным образом в электронике и медицине) и конструкционные (обладающие повышенными прочностными свойствами и применяемые главным образом в конструкциях машин).

Наибольший интерес среди функциональных материалов для исследователей представляют магниты и термоэлектрики, а из конструкционных материалов – высокопрочные композиты и материалы для режущего инструмента [11].

Таким образом, технология электроимпульсного плазменного спекания показывает свою применимость для широкого круга материалов (от металлов до полимеров) позволяя решать разнообразные задачи получения объемных образцов – от спекания заготовок для режущего инструмента, до спекания заготовок для биосовместимых протезов.

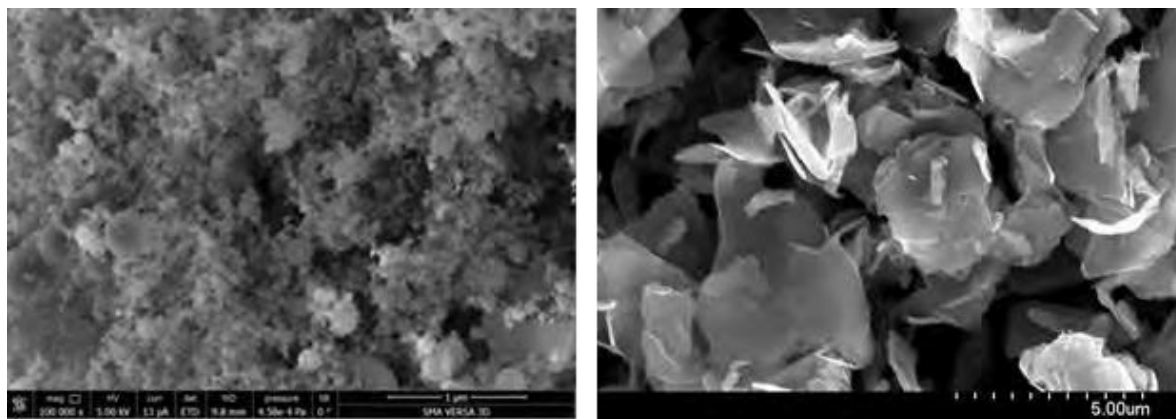
Возвращаясь к свойствам композитных материалов и, в частности, композита на основе нанопорошка корунда и малых добавок многослойного графена (Г) предполагается, что графеновые чешуйки, как вторая фаза, вызовут значительное уменьшение износа вследствие уменьшения сил трения на контакте нанометрических и субмикроскопических структурных элементов [4]. Однако сведения о трибологических свойствах, а также теплопроводности и электропроводности, практически отсутствуют.

Целью работы является демонстрация успешного получения нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3 + \Gamma$ методом плазменно-искрового спекания и результатов исследования его физических и механических свойств.

Экспериментальные материалы и методы

Исходные материалы и их препарирование

В качестве исходных материалов использованы нано-порошки $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и чешуйки графена. Порошки $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ получены окислением дисперсного алюминия в воздушной плазме электродугового разряда и были поставлены ИМЕТ РАН. Удельная поверхность нанопорошка составляла $35,8 \text{ м}^2/\text{г}$, что при формальном пересчете соответствует среднему размеру частиц 45 нм. На рис.1а видно, что частицы порошка оксида имеют преимущественно округлую форму, а их размер находится в интервале 25-250 нм.



а

б

Рисунок 1 – Вид исходных материалов в растровом электронном микроскопе: а – нанопорошок Al_2O_3 ; б – чешуйки графена

Графен был изготовлен методом ультразвуковой эксфолиации микрокристаллических кристаллов графита в различных органических растворителях (затем растворитель испаряют) и поставлен фирмой Graphene-tech (Zaragoza, Spain). Он представлял собой не окисленные, черного цвета многослойные чешуйки, толщиной 3.0 нм (около 5 атомных слоев) и площадью 10×10 мкм (рис.1б). Удельная поверхность графена составляла $570 \text{ м}^2/\text{г}$.

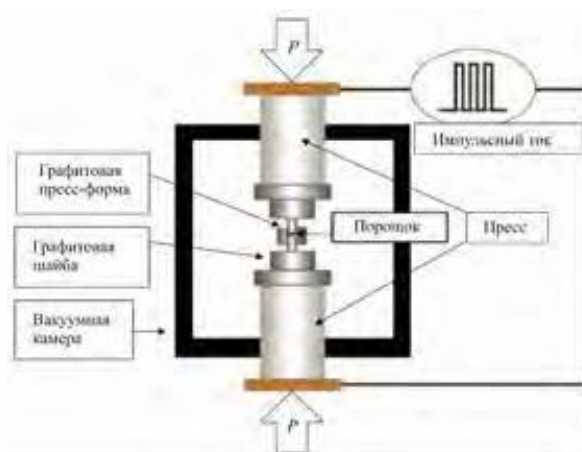


Рисунок 2 – Схема установки плазменно-искрового спекания

Чтобы избежать агломерации графена, характерной для смешивания порошков сухим методом, то его перемешивание с порошком оксида производили мокрым способом – ультразвуковым диспергатором в жидком растворителе (диметилформамиде). После перемешивания смесь сушили на воздухе.

После ультразвукового диспергирования в растворителе и последующей сушки образцы размером 25×2 мм компактировали при температуре 1550°C в течение 10 мин при давлении 50 МПа в вакуумной установке плазменно-искрового спекания (SPS, LABOX-625, SinterLand, Nagaokacity, Japan) как описано в [12] и показано на рис.2. В SPS установке используется совместное воздействие на порошковый материал импульсного тока и механического давления.

Методы исследования

Объемная плотность образцов была измерена методом Архимеда. Микротвердость HV измерялась на микротвердомере (FM-800 Future-Tech, Kawasaki-City, Japan) вдоль диаметра при нагрузке 3Н, приложенной в течение 10 с. Нанотвердость и модуль упругости E были измерены на нанотвердомере (ModelG200, MTSCompanu, USA) по методу [13]. Фрактографические исследования изломов и

структурный анализ распределения графена выполнены, соответственно, на приборах FESEM, ZEISSULITRA 55, OxfordInstrument и Hitachi SU8000. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [14, 15]. Для анализа структурной стабильности графена была выполнена Раман спектроскопия при комнатной температуре на спектрометре Renishaw с длиной волны лазера $\lambda=532$ нм.

Трибологические исследования выполнены на приборе Tribometer, CSMInstruments при вращении по схеме шар-диск, при нагрузке 20 Н и скорости 10 см/с в течение. В качестве индентора использовался рубиновый шар $\varnothing$ 6 мм, время испытания составляло 15 часов. Скорость износа W вычисляли по объему дорожки трения (мм^3), размеры которой измерялись на профилометре:

$$W = a \times h \times V_{\text{инд}}, \quad (1)$$

где a и h – ширина и глубина дорожки, мм; $V_{\text{инд}}$ – линейная скорость кругового движения индентора, мм/час

Температурную зависимость удельного электросопротивления определяли на установке горячего прессования в направлении толщины заранее спеченного диска при откачке камеры форвакуумным насосом при нагреве в интервале $20 \pm 1500^\circ\text{C}$ со скоростью 20 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ с помощью цифрового универсального вольтметра В7-40 с диапазоном измерения сопротивления постоянному току от 0,01 Ом до 20 МОм. Образец нагревался радиационным способом от вольфрамового нагревателя цилиндрической формы. Подвод измерительных электродов в виде графитовых пуансонов к исследуемому образцу осуществлялся путем механического прижатия через графитовую бумагу для улучшения электрического контакта. Поджатие измерительных пуансонов к образцу реализовывали с помощью плунжеров гидравлического пресса, расположенных по оси нагревателя при минимально возможном усилии 1 кН. Пуансоны изолировались от заземленных плунжеров дисками из корунда. Внутри камеры в измерительной цепи применяли вольфрамовую проволоку. Ее соединение с измерительными пуансонами и выходами электродов из вакуумного токоввода производилось механически путем плотной скрутки. Наличие контактов из разнородных материалов создает в цепи паразитные термоэдс. Для их компенсации при каждом измерении делали коммутацию тока в измерительной цепи и в качестве измеряемой величины брали среднее значение от двух показаний прибора. Собственное сопротивление измерительной цепи не превышало 5 Ом. Температура измерялась вольфрам-рениевой термопарой, расположенной вблизи нагревателя. Поэтому реальная температура измеряемого образца при нагреве была несколько ниже показаний термопары. Схема размещения измеряемого образца и измерительных пуансонов между плунжерами гидравлического пресса приведена на рисунке 3.

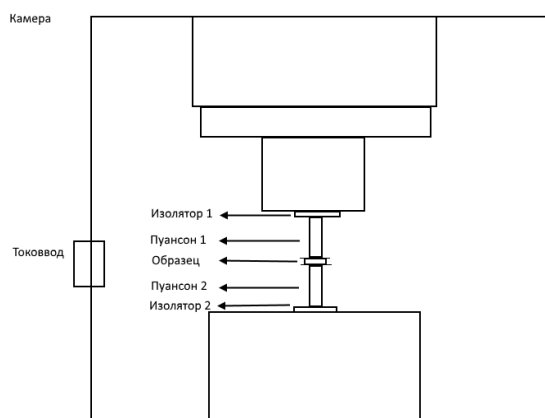


Рисунок 3 – Схема размещения спеченного образца в камере пресса горячего прессования. Измерительные провода из вольфрамовой проволоки подводились к графитовым

пуансонам 1 и 2

Экспериментальные результаты

Оптическая металлография без травления поверхности первых спеченных композитов высветила проблему диспергирования и агломерации графена. Видно, что распределение видимых частиц графена по размеру от 10 до 25 мкм является достаточно неоднородным, при хаотичном расположении относительно друг друга (рис.4).

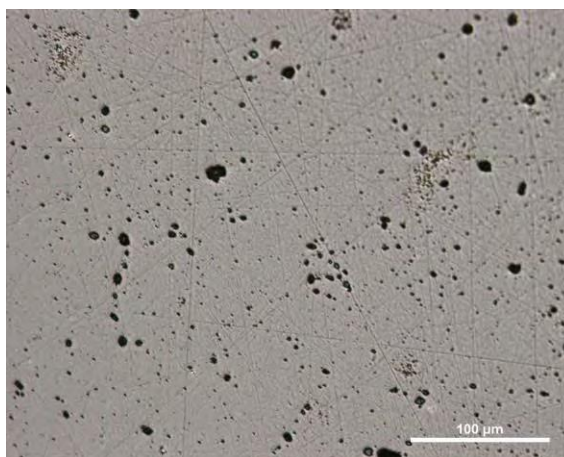


Рисунок 4 – Распределение графеновых включений в нанокompозите $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\text{вес.}\% \Gamma$

Тем не менее, большая доля частиц относится к области размеров менее 1 мкм. Данные оптической микроскопии были подтверждены и результатами измерения традиционной микротвердости, которые показали заметный разброс значений при попадании индентора в места обогащенные или обедненные графеном. Особенно это было отмечено для композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ вес.}\% \Gamma$. В последующем подбор растворителя и режима диспергирования позволил заметно повысить равномерность распределения графена.

Важным вопросом при получении композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + \Gamma$ является структурная стабильность графена при высокой температуре спекания. Отсутствие деградации графена при спекании была подтверждена методом Рамановской спектроскопии. При этом стабильность графена при нагреве до 1550 °C подтверждена как для композита, матрица которого состояла из нанопорошка, так и субмикрoзернистого порошка оксида алюминия. На рисунке 5 видно, что графен представлен тремя важными пиками: D – пик (при $\sim 1351 \text{ см}^{-1}$) соответствующий разрыву трансляционной симметрии гексагональной решетки и характеризующий дефектность, G-пик (при $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$), связанный с тангенциальной вибрационной модой атомов C-C в чешуйке графена и 2D-пик (при $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$) [16]. В случае керамического композита увеличение соотношения интенсивностей пиков ID/IG отвечает за повышение степени разупорядочения и уменьшение размера кристаллов [17]. 2D полоса, состоящая из двух пиков D1 и D2, была численно оценена двумя линиями Лоренца, соответствующими графену с числом слоев менее 5 [18, 19]. Видно, что в нанокompозите ширина полос больше, чем в субмикрoзернистом композите. Отметим, что для керамики без графена в данной области спектра никаких характерных пиков интенсивности не наблюдалось.

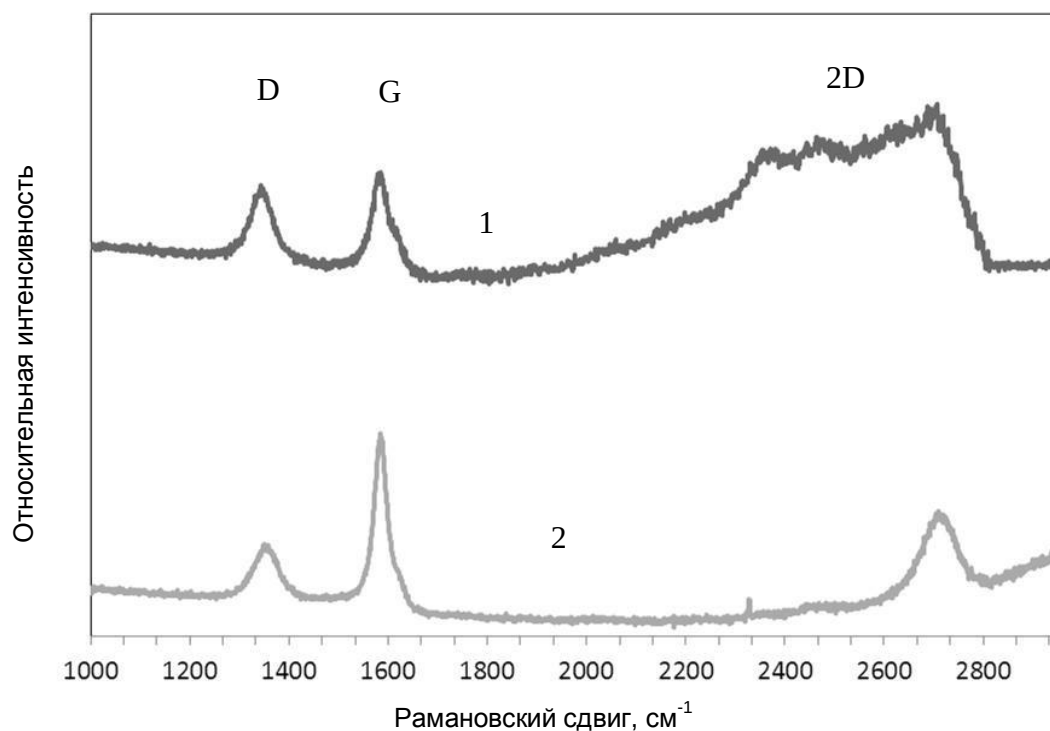


Рисунок 5 – Рамановский спектр нано- (1) и субмикрочернистого (2) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5$ вес.% Г

После спекания образцы полировались до шероховатости менее 1 мкм. Затем измеряли плотность и микротвердость. Среднее значение микротвердости вычисляли по 10 измерениям с обеих сторон образца. Зависимость плотности от содержания графена приведена на рисунке 5, а значения микротвердости – в таблице 1.

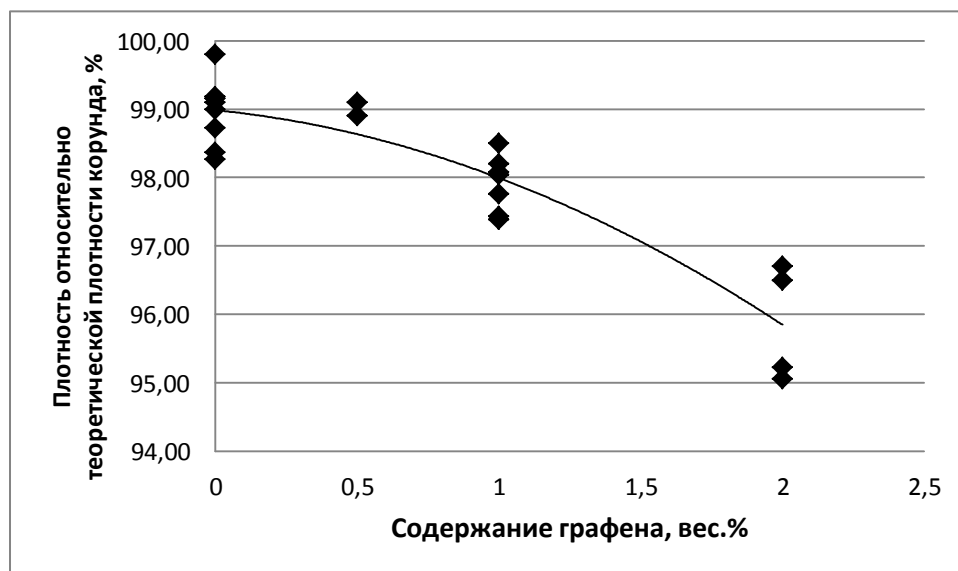


Рисунок 6 – Влияние содержания графена на плотность спеченных образцов

Таблица 1 – Микротвердость и модуль упругости спеченных таблеток

Содержание графена, вес.%	0	0,5	1,0	2,0
Микротвердость, ГПа	$22,4 \pm 0,5$	$23,1 \pm 0,1$	$22,7 \pm 0,2$	$22,7 \pm 0,7$
Нанотвердость, ГПа	20-24	27.4	-	-
Модуль упругости, ГПа	380	456	-	-

Относительная плотность композита уменьшается с увеличением содержания графена неравномерно, наиболее заметно для повышенного содержания графена. Проведенный анализ показывает, что общее снижение плотности компакта связано с меньшим удельным весом графена, его агломерацией и возможным образованием микропор.

Из данных таблицы 1 следует, что добавки графена в пределах ошибки измерений не влияют на традиционную микротвердость. Однако нанотвердость и модуль упругости, измеренные методом кинетического наноиндентирования, показывают заметное упрочнение матрицы композита с графеном по сравнению с обычным корундом [20, 21]. Эти данные подтверждаются и повышенными значениями модуля упругости даже при незначительном введении графена. Подобное различие в твердости измеренной разными методами, скорее всего, обусловлено методическими особенностями – различной локальностью мест индентирования и скоростью деформации, которые отличаются на несколько порядков [22].

Фрактографическое исследование поверхности изломов на РЭМ выявило различия у образцов с содержанием графена 0,5 и 2 вес.% (рис. 7). Отмечается незначительное увеличение размера исходных матричных зерен, связанное с их ростом при спекании и возникновение неоднородности в распределении графена. Увеличение его содержания до 2% приводит к образованию субмикрорекристаллических агломератов графена (рис.7б).

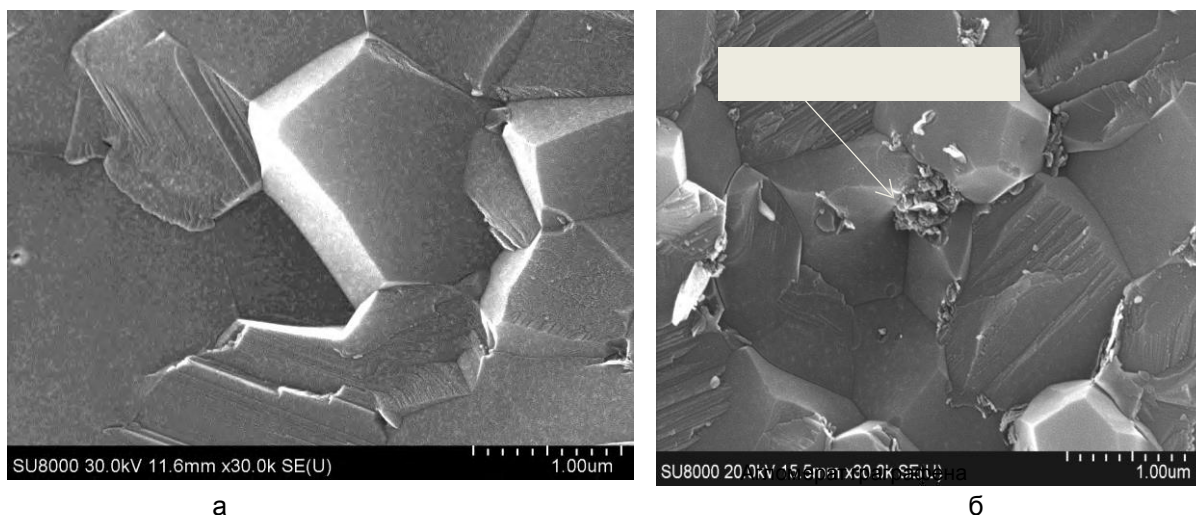


Рисунок 7 – РЭМ изображения изломов образцов с графеном: а – 0.5%; б – 2%

Это было доказано энергодисперсионным анализом, который показал, что в зоне агломератов интенсивность линий кислорода и алюминия падает почти до нуля и на два порядка увеличивается интенсивность линий углерода (рис.8). Наличие в композите при содержании 2 вес.% графена рыхлых агломератов, предположительно содержащих пустоты, объясняет более сильное понижение плотности на рисунке 6, по сравнению с меньшим содержанием графена.

В общем случае причиной наличия агломератов графена в спеченном композите являются остатки неразрушенных при ультразвуковой диспергации исходных агломератов графена в порошке. Закономерно, что при меньшем содержании графена агломераты не наблюдаются, вместо них видны отдельные пластинки графена среди зерен корунда (рис.9а).

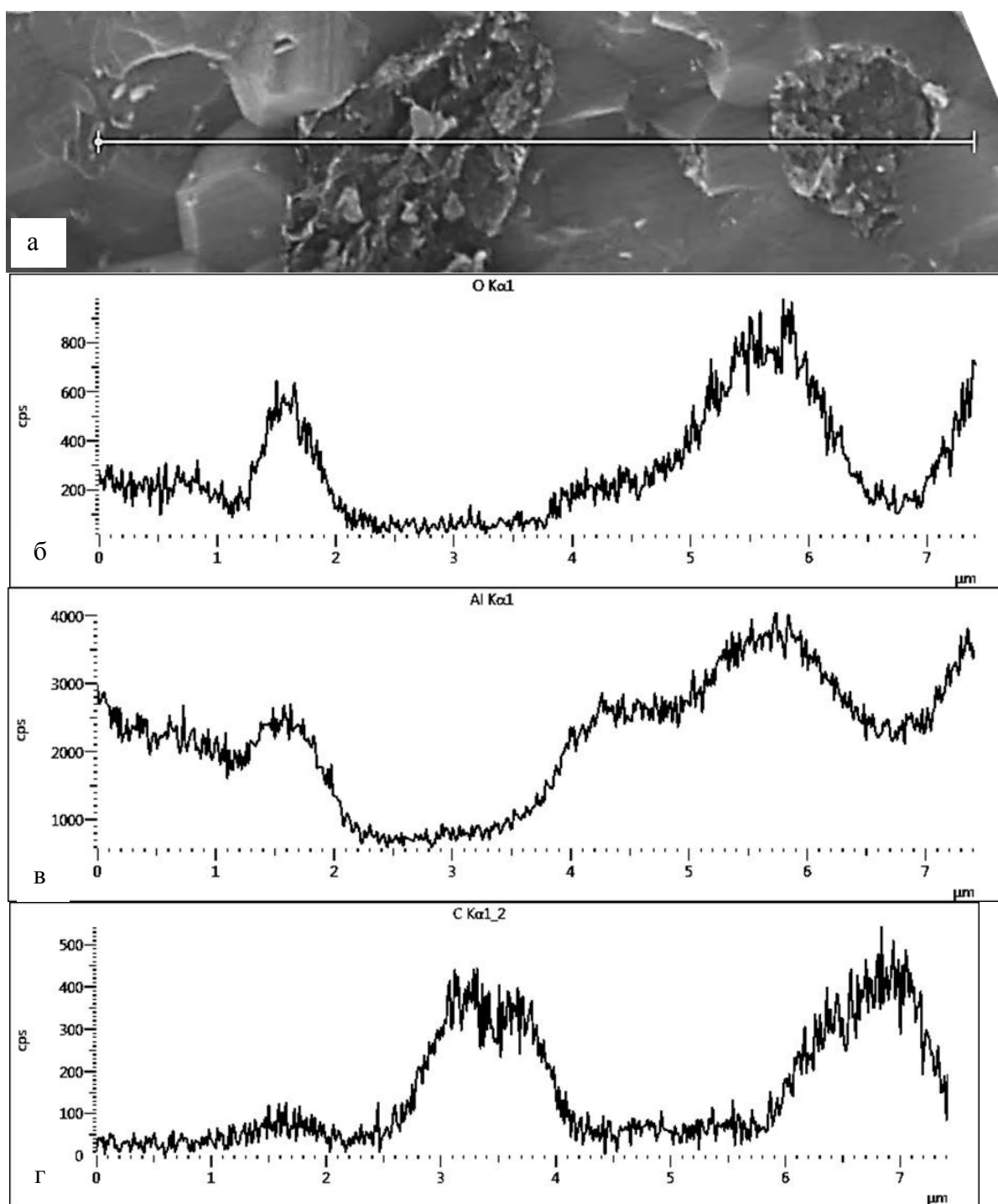


Рисунок 8 – Фрактография поверхности излома с частицами графена (а) и распределение элементов: кислорода (б), алюминия (в) и углерода (г)

Исследование морфологии графеновых чешуек из-за их малых размеров и низкого объемного содержания представляется достаточно трудной задачей. Однако методами растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в светлом и темном полях было показано, что чешуйки графена могут располагаться не только на поверхности разрушения и внутри зерен корунда (рис.9 а, б), но и на границах корундовых зерен (рис.9 в) [23].

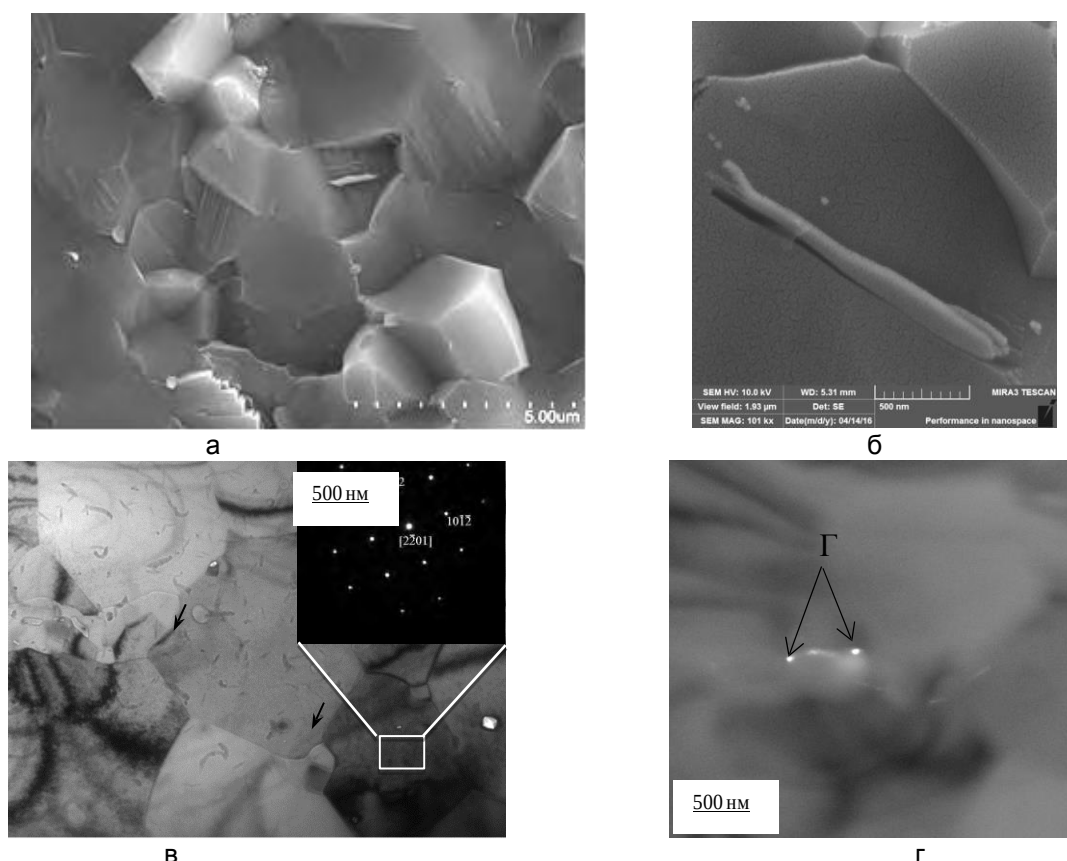


Рисунок 9 – Распределение графена на поверхности (а, б, в) и границах (г – темное поле) зерен субмикрористаллического композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ вес.}\% \text{ Г}$: а, б – РЭМ; в, г - ПЭМ

При спекании вследствие рекристаллизации и миграции границ большая часть графена остается внутри больших матричных зерен, и лишь малая часть графена сохраняется в границах исходных нанозерен. Эти данные свидетельствуют, что графен равномерно распределен в композите и физически связан с матрицей, электронная дифракция от которой соответствует корунду Al_2O_3 . Расположение чешуек графена на границах зерен благодаря химическому и физическому взаимодействию атомов углерода с атомами в решетке оксида алюминия должно увеличивать поверхностные свойства композита, что подтвердилось при трибологических испытаниях.

Действительно, данные таблице 2 свидетельствуют, что при незначительном уменьшении коэффициента трения скорость износа для образцов с графеном уменьшается на два порядка по сравнению с образцами без графена. Фрактографическое исследование следов трения в растровом электронном микроскопе с разным увеличением показало, что с увеличением содержания графена, особенно при 2 вес.% Г заметно изменяются геометрические размеры и характер разрушения дорожки (рис.10).

Таблица 2 – Коэффициент трения (K_f) и скорость износа (W) нанокомпозита

Содержание графена, %	W , $\text{мм}^3/\text{час}$	K_f
0	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0.77
1	$< 3 \cdot 10^{-6}$	0,45
2	$< 2 \cdot 10^{-6}$	0.63

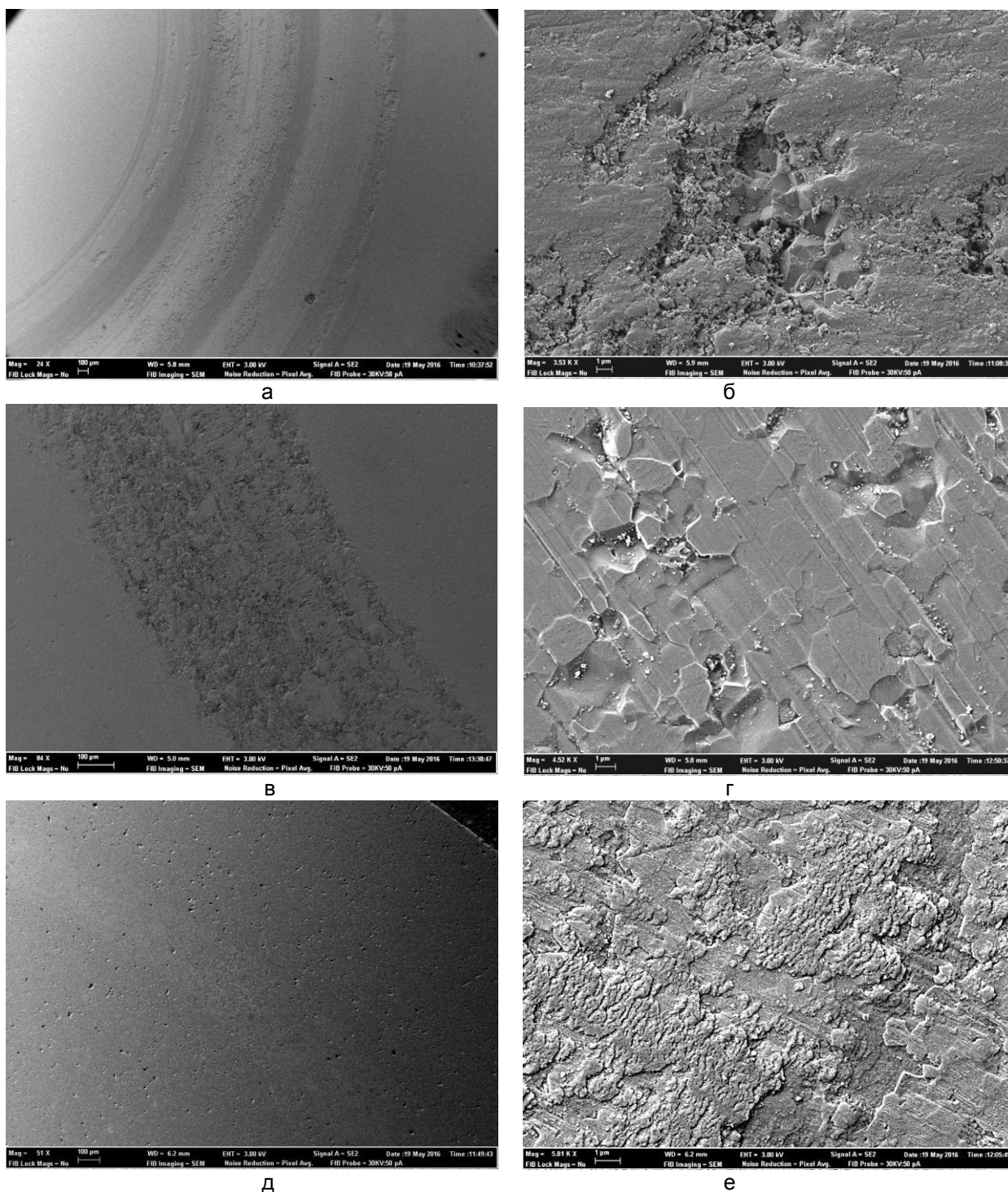


Рисунок 10 – Вид дорожек трения для образцов с содержанием графена: а, б – без графена; в, г – 1вес.%Г; д, е – 2вес.%Г

Так, глубина / ширина дорожки уменьшаются с 5.5 / 550 мкм в образце без графена (рис.10а) до 0.4/100 мкм в образцах с 1 и 2 % Г (рис.10 в, д). Характер разрушения меняется при этом с многочисленных макровыворотов в местах несплошности в безграфеновых образцах (рис.10б) до единичных микроразрушений, соответствующих агломерированным областям образцов с 1%Г (рис.10г). В образцах с 2%Г микроразрушения дорожек трения отсутствуют, вместо них появляются пластифицированные слои волнообразной формы, фронт которых перпендикулярен направлению дорожки трения. Можно заключить, что механизм трения с увеличением содержания графена меняется от хрупкого отрывом до пластического сдвигом.

Рентгеноструктурный анализ показал, что во всех исследованных образцах присутствует фаза α - Al_2O_3 (корунд), обладающая ромбоэдрической решеткой с пространственной группой $R\text{-}3c$. В спеченной таблетке, содержащей 2 вес.% графена, наблюдается расщепление линий корунда, выражающееся в появлении дополнительных рентгеновских отражений, располагающихся у подножия максимумов основной фазы (рис. 11). Интенсивные отражения характеризуют матричную фазу α - Al_2O_3 , более слабое отражение слева от основной линии – фазу Al_2O_3 с измененными параметрами кристаллической решетки. Причем, описанные особенности спектра, отличающие чистый корунд от композита, наблюдаются только при содержании графена 2 вес. %. С помощью метода анализа полного профиля рентгеновского спектра (метод Ритвельда) [14, 15], оценены параметры решетки. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры решетки Al_2O_3 при разном содержании графена

Содержание графена, вес.%	a, Å	c, Å
0	4.754	12.986
1	4.751	12.985
2	4.749 4.764*	12.956 13.063*

* - дополнительные линии

Из данных таблицы видно, что параметры кристаллической решетки фазы Al_2O_3 , вычисленные для дополнительных линий, имеют большие значения, чем параметры, оцененные для основных линий. Это может свидетельствовать о том, что заметная часть основной фазы имеет повышенные внутренние напряжения, связанные с распределением или взаимодействием с графеном.

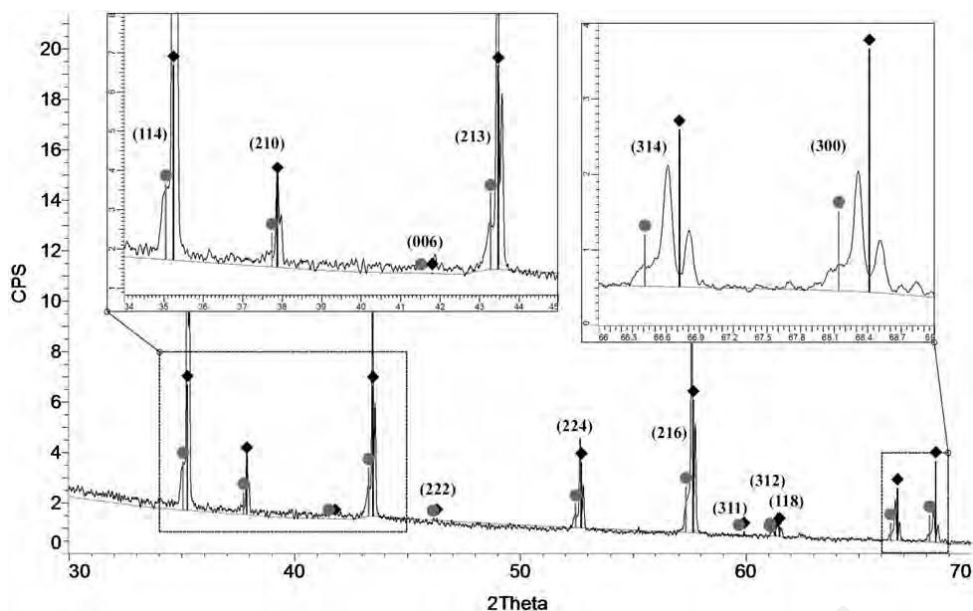


Рисунок 11 – Дифракционный спектр нанокомпозита с 2 вес.% графена: $\blacklozenge$ – основная фаза корунд; $\bullet$ – дополнительная фаза.

Таким образом, у композитов Al_2O_3 + 2 вес.% Г, полученных методом СПС, имеются несколько отличий от чистого корунда и композитов с меньшим содержанием графена:

- наличие агломератов графена, неразрушенных при ультразвуковом диспергировании смеси порошков или сформированных в процессе спекания под воздействием импульсных магнитных полей;

- образование на дорожке износа при трении вязкой субстанции, имеющей хорошую адгезию к подложке (иначе она была бы вытеснена на края дорожки износа индентором;

- наличие фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с измененными параметрами, указывающие на высокий уровень напряжений.

Внести некоторую ясность в природу особенностей, имеющих у композита с 2 вес.% графена, помогли измерения электросопротивления спеченных образцов и порошка в процессе спекания при его радиационном нагреве. На рисунках 12, 13 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления СПС композитов при нагреве и охлаждении. Для лучшего разрешения на рисунке 13 показаны высокотемпературные участки кривых в большем масштабе.

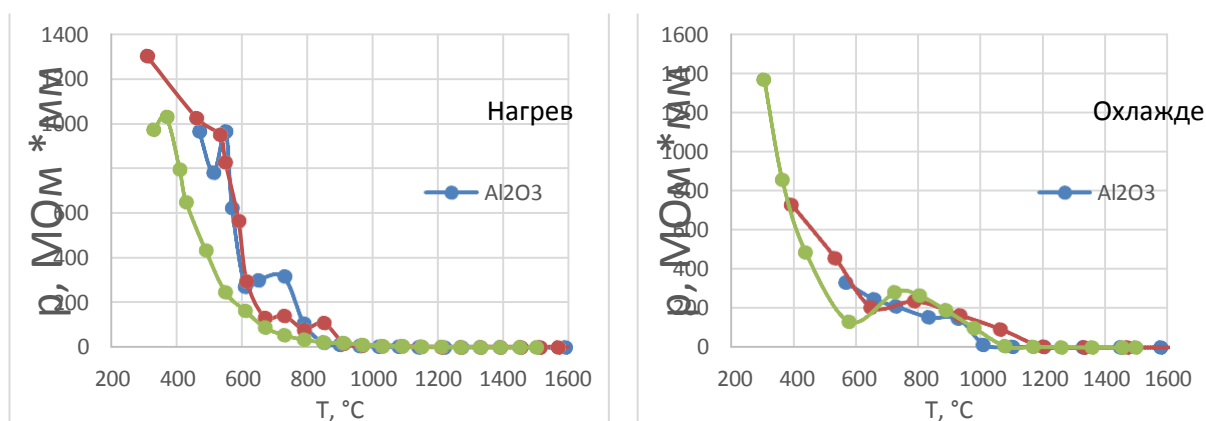


Рисунок 12 – Температурная зависимость удельного электросопротивления при нагреве и охлаждении СПС композитов с различным содержанием графена

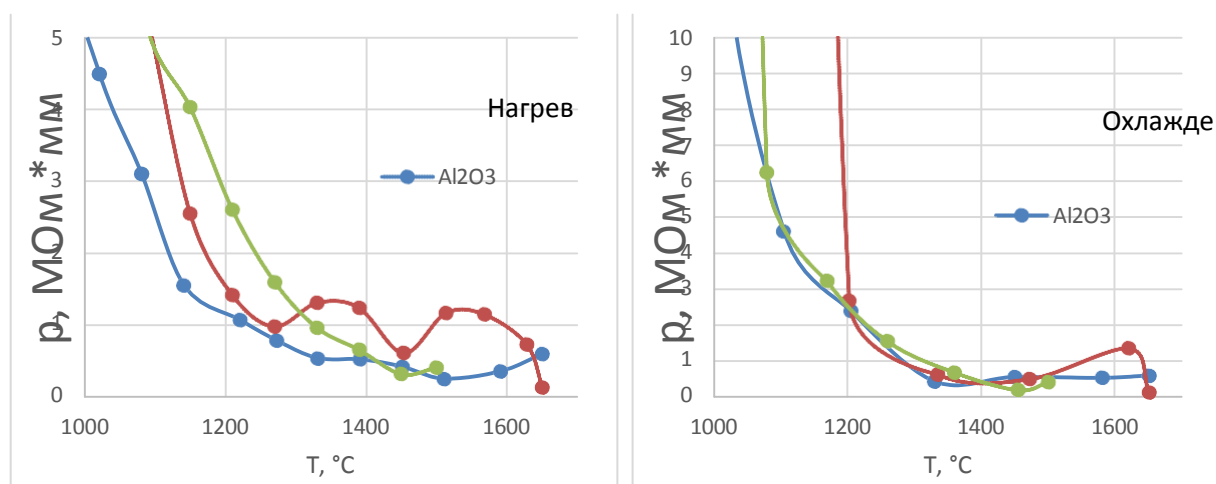


Рисунок 13 – Высокотемпературная часть кривых на рисунке 12 в увеличенном масштабе

За исключением некоторых деталей, существенной разницы в поведении удельного электросопротивления между композитами и чистым корундом не прослеживается. Все значения удельного электросопротивления лежат в близком диапазоне независимо от содержания графена. Это означает, что действующие механизмы электропроводности с введением графена принципиально не меняются, а в структуре композита новых каналов проводимости не образуется. Можно отметить, что для композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2.0$ вес.% Г в низкотемпературной области (от комнатной температуры до 600 °C) удельное электросопротивление заметно ниже.

Экспоненциальный спад электросопротивления при нагреве характерен для оксида алюминия [24]. На логарифмической зависимости при 450°C имеет место излом, причиной которого является смена механизмов проводимости с ионной на электронную.

Описанное выше поведение резко меняется, если спекание смеси порошков с 2 вес.% графена осуществляется с приложением минимального давления (1 МПа вместо 50 МПа). Относительная плотность и микротвердость композита при этом уменьшаются до 87-89% и 11 ГПа, соответственно. Однако удельное электросопротивление неожиданно снижается на 6 порядков при комнатной температуре (рис.14). Такое резкое снижение удельного электросопротивления может быть обусловлено образованием проводящих цепочек или сетки из чешуек графена.

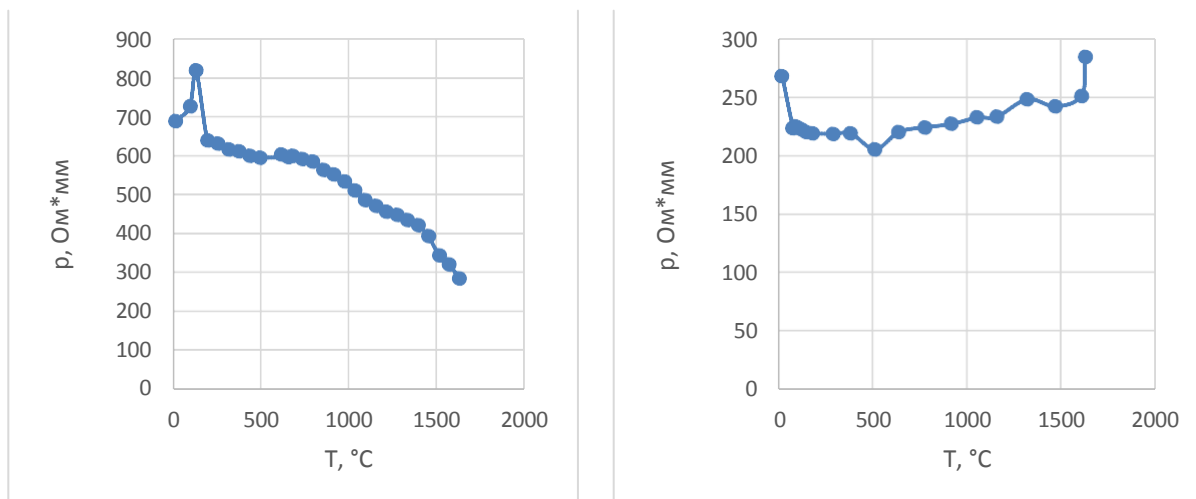


Рисунок 14 – Температурная зависимость удельного электросопротивления при нагреве и охлаждении композита с 2 вес.% графена, спеченного при минимальном давлении (не более 1 МПа)

Дополнительное снижение удельного электросопротивления можно достичь спеканием смеси порошков с 2 вес.% графена в установке высокотемпературного прессования при радиационном нагреве и давлении 10 МПа. В качестве матрицы использовали корундовую трубку. В процессе спекания измерялось электросопротивление. До и после нагрева до 1600°C удельное электросопротивление смеси порошков, предварительно уплотненной на гидравлическом прессе, было на порядок меньше, чем у СПС композитов. После часовой выдержки и последующего охлаждения снижение продолжилось и при комнатной температуре достигло минимального значения 23 Ом*мм. Относительная плотность при этом составила 79%. Результаты измерения удельного электросопротивления для разных образцов и разных способах их получения приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Удельное электросопротивление композита на разных этапах нагрева

Содержание графена, вес.%		0	1	2	2*	2**
Удельное электросопротивление, Ом*мм	Начало нагрева	$1,3 \times 10^9$	$1,3 \times 10^9$	$1,2 \times 10^9$	7×10^2	1×10^8
	1600°C	$2,5 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$	$2,8 \times 10^2$	$1,2 \times 10^4$
	После остывания	$1,4 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	$1,4 \times 10^9$	$2,5 \times 10^2$	$2,3 \times 10^1$

* - СПС при минимальном давлении;

** - при радиационном нагреве

Эксперимент, проведенный при радиационном нагреве, без участия импульсного тока и сопровождающих его пульсирующих магнитных полей, показал, что уже до начала спекания достигается минимальное удельное сопротивление. Возможно этот

эффект связан с силовым воздействием магнитного поля и механического давления на ориентацию и распределение проводящих чешуек графена. Отсутствие механических напряжений в объеме материала может способствовать выстраиванию графена в токопроводящие цепочки и сетки.

Что касается удельной теплопроводности, то ее значение растет с температурой для образца без графена и практически не изменяется для образца с графеном (рис.15). Последнее указывает на возможность повышения теплоизоляционных свойств при введении графена в композиционный материал.

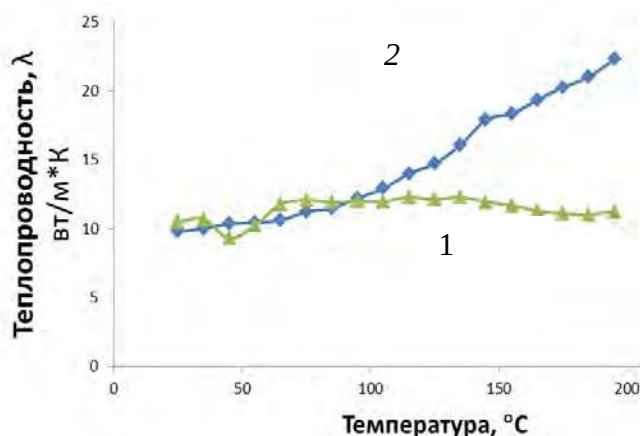


Рисунок 15 – Температурная зависимость удельной теплопроводности:
1 - Al_2O_3 / 2вес.%графена; 2- Al_2O_3

Заключение

Метод введения графена в керамику, основанный на ультразвуковом диспергировании и плазменно-искровом спекании, может быть успешно использован для создания высокоплотных и высокопрочных композитов на Al_2O_3 основе. Для выбранных режимов диспергирования и компактирования распределение графена в структуре композита в основном сосредоточено в объеме корундовых зерен. Более высокий потенциал графена может быть связан с его ориентацией и преимущественным расположением на границах матричных зерен. Наиболее чувствительными к содержанию графена (до 2%) являются такие поверхностные свойства, как коэффициент трения, микротвердость, износостойкость, последние из которых повышаются до 30% и на 2-3 порядка, соответственно. Режимы компактирования (способ нагрева и давление) определяют не только механические, но и физические свойства, в частности, удельное электросопротивление может быть снижено на 6-7 порядков.

Список литературы:

1. Stankovich S. et al. Graphene-based composite materials, Nature 442, 2006, 282.
2. Kim H. J. et al. Unoxidized Graphene/Alumina Nanocomposite: Fracture and Wear Resistance Effects of Graphene on Alumina Matrix. Sci. Rep. 4, 2014, 5176.
3. Centeno A., Rocha V.G., Alonso B., Fernández A. et al, Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 333, 2013, 201–321.
4. Borrell A, Torrecillas R, Rocha V G, Fernández A. et al, Effect of CNFs content on the tribological behaviour of spark plasma sintering ceramic-CNFs composites. Wear 274, 2012, 94-99.
5. Novoselov K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, Nature 438, 2005, 197.
6. Баланкин С.А., Горбачев Л.П., Григорьев Е.Г. и др. Тепловые процессы при электроимпульсном прессовании порошков //Физика и химия обработки материалов, N2, 1984, 124-129.
7. Zhang J., Zavaliangos A., Groza J. R field activated sintering techniques: a comparison and contrast //P/M Science & Technology Briefs, Vol. 5, N 3, 2003, 17-21.

8. Taylor G.F. //U.S. Patent 1896854, 1933.
9. Cremer G.D. //U.S. Patent 2355954, 1944.
10. Lenel F.V. Resistance sintering under pressure //Journal of Metals, Vol.7. N1, 1955, 158 -167.
11. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания. Электронное учебно-методическое пособие. Нижний Новгород, Нижегородский госуниверситет, 2012, 59 с.
12. Zholnin A.G., Kovaleva I.V., Yurlova M.C., Ilina A.M. et al. Uniaxial magnetic pulsed compaction of α - Al_2O_3 nano powders followed by conventional and spark-plasma sintering. Phys. Chem. Mat. Procs., 2, 2015, 73-79.
13. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7, 1992, 1564 -1583.
14. Kachala V.V., Khemchyan L. L., Kashin A. S., Orlov N. V., Grachev A. A., Zalesskiy S. S., Ananikov V. P., Russ. Chem. Rev., 82, 2013, 648 - 685.
15. Kashin A.S., Ananikov V.P., Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 60, 2011, 2602 - 2607.
16. Lancaster K., The influence of substrate hardness on the formation and endurance of molybdenum disulphide films. Wear 10, 1967, 103–107.
17. Xia H, Zhang X, Shi Z, Zhao C et al., Mechanical and thermal properties of reduced graphene oxide reinforced aluminum nitride ceramic composites, Mater. Sci. Eng. 639, 2015, 29-36.
18. Inam F., Vo T., Bhat B. R., Structural stability studies of graphene in sintered ceramic nanocomposites, Ceram Int 40, 2014, 16227-16233.
19. Gupta A, Chen G, Joshi P, Tadigadapa S, Eklund P.C. () Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films, Nano Lett. 6, 2006, 2667– 2673.
20. Benavente R., Pruna A., Borrell A., Salvador M. D. et al., Fast route to obtain Al_2O_3 -based nanocomposites employing graphene oxide: Synthesis and sintering, Mater. Res. Bull 64, 2015, 245–251.
21. Zholnin A. G., Kovaleva I. V., Rytenko V. Yu., Pahilo-Daryal I. O. et al. Effect of particle size of alumina powder on spark-plasma sintering, Phys. Chem. Mat. Procs., 1, 2016, 53-63.
22. Головин Ю.И., Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496с.
23. Klyatskina E. A., Grigoriev E. G., Zholnin A. G., Salvador M. D. et al. Structure and properties of alumina reinforcement with graphene nanoplatelets obtained by spark plasma sintering 2017 (unpublished).
24. Yu M., Grasso S., McKinnon R., Saunders T., J. Reece M.J., Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling, Advances in Applied Ceramics, December 2016, 1-37.