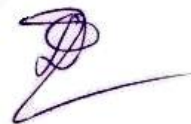


На правах рукописи



Чан Тхи Тхуи Зыонг

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,
УПРОЧНЕННЫХ МНОГОСЛОЙНЫМИ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2016 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева на кафедре химии и технологии кристаллов

Научный
руководитель

Доктор технических наук, профессор
Жариков Евгений Васильевич,
профессор кафедры химии и технологии
кристаллов
Российского химико-технологического
университета имени Д. И. Менделеева

Официальные
оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Бакунов Валерий Сергеевич,
главный научный сотрудник
Объединенного института высоких температур
Российской академии наук

Доктор технических наук
Харитонов Дмитрий Викторович,
Начальник цеха по отработке технологий и
производству изделий на основе керамических
и стеклопластиковых материалов для ракетной
техники и металлургической промышленности
«Обнинского научно- производственного
предприятия «Технология» им. А.Г.Ромашина

Ведущая организация:

ЗАО Научно-технический Центр «Бакор»

Защита состоится « 05» сентября 2016 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru/>

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Макаров Н.А.

Актуальность темы

Керамические композиционные материалы позволяют реализовать полезные свойства керамики и одновременно создавать более легкий, с повышенными механическими свойствами, более гибкий и менее дорогой, чем обычный керамический материал продукт. Они могут быть использованы в виде функциональных материалов для изделий различного конструкционного назначения. Широкое применение композиционные материалы находят в автомобиле-, авиа- и ракетостроении, а также в качестве конструкционных и защитных материалов железнодорожного и других видов транспорта (фрикционные материалы, теплозащитные компоненты, части газовых турбин и др.).

Кроме традиционных методов, нацеленных на уменьшение числа дефектов структуры, разрабатываются новые способы упрочнения керамики за счет торможения роста тех трещин, которые возникают при ударном воздействии. Перспективный способ увеличения трещиностойкости заключается во введении в керамическую матрицу тонких переплетенных волокон. Армирующие волокна в композиционных керамических материалах тормозят рост трещин. Растущая трещина, столкнувшись с волокном, может либо отклонить, либо вытолкнуть волокно из матрицы. В обоих случаях поглощается энергия и замедляется рост трещины.

Большое внимание исследователей привлекает применение многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) для армирования оксидной, в частности, корундовой керамики. Добавление нанотрубок в керамическую матрицу приводит к повышению механических характеристик изделия, сохраняя все преимущества оксидной керамики. Достоинством углеродных нанотрубок и нановолокон, в качестве армирующих компонентов, является их широкий диапазон свойств и неограниченные возможности модифицирования, открывающие путь к новым поколениям функциональных материалов

Работа проводилась при поддержке Российского научного фонда, грант №14-19-00522.

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы явилось создание композиционного материала с повышенной трещиностойкостью и прочностью на основе оксида алюминия, армированного многослойными углеродными нанотрубками.

Для достижения указанной цели потребовалось решение следующих задач:

- Использование различных прекурсоров для создания алюмооксидного керамоматричного композита.
- Изучение влияния введения добавок на формирование структуры и свойства композита.
- Выбор и разработка оптимального способа очистки и диспергирования МУНТ.
- Использование различных методов спекания и режимов термообработки для получения прочного и трещиностойкого керамического материала.

– Исследование влияния природы разных прекурсоров, условий спекания и содержания МУНТ на характеристики полученных композиционных материалов.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе:

– Спеканием в аргоне без приложения давления получены трещиностойкие (до $4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), прочные (до 570 МПа) плотные (пористость $< 0,05\%$) композиционные керамические материалы на основе Al_2O_3 с добавкой 20% масс. ZrO_2 , армированные многослойными углеродными нанотрубками, в количестве до 8% об.

– Предложено объяснение эффективности прекурсора гиббсита $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ при создании композиционных материалов на основе оксида алюминия. Это связано с тем, что в процессе синтеза гиббсит переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ через большее количество стадий по сравнению с α -бемитом и γ -бемитом. В результате структура получаемого исходного порошка на основе гиббсита является наиболее дефектной и активной к спеканию, что позволяет получать композиционный материал с лучшими механическими свойствами.

– Предложен механизм, объясняющий снижение эффективности упрочняющего действия диоксида циркония в присутствии углеродных нанотрубок в композитах на основе оксида алюминия. Одновременное введение ZrO_2 и МУНТ приводит к формированию агломератов диоксида циркония в матрице композита, что снижает вероятность столкновения трещины, возникающей при нагрузке, с зерном диоксида циркония, и уменьшает действие эффекта трансформационного упрочнения.

Практическая значимость работы

Разработка пригодной для масштабирования методики получения композиционного материала на основе оксида алюминия, армированного многослойными углеродными нанотрубками, с повышенной трещиностойкостью и прочностью из промышленных прекурсоров.

Надежность и достоверность результатов исследования основана на статистической значимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов структурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии, дифференциально – термического анализа и проч., а также сопоставлением полученных в ходе выполнения настоящей работы результатов с данными других исследователей.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 4-х лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении экспериментов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Оценка механических характеристик керамических композиционных образцов, исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на: 11th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, 2013, Saint-Petersburg, Russia; IX Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2014, г. Москва; VI Международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева, 2014, г. Москва; International Conference "Fundamental and applied research in nanotechnology", 2014, Munich, Germany; 12th International Conference Advanced Carbon Nano Structures, 2015, Saint-Petersburg, Russia; International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2015), Vilnius, Lithuania; XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2015, г. Москва; Всероссийской молодёжной конференции с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", 2015, г. Москва.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 2 работы – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации – 133 страниц, включая 57 рисунков, 15 таблиц.

Благодарности

Автор выражает благодарность за поддержку и помощь в работе над диссертацией своему научному руководителю профессору, д.т.н. Жарикову Е.В. Особую признательность автор выражает доценту кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, к.х.н. Файкову П.П., старшему преподавателю кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Поповой Н.А., научным сотрудникам ЦКП РХТУ, научным сотрудникам исследовательского центра имени М.В. Келдыша Бармину А.А. и Иванову А.В., а также своим коллегам аспирантам кафедры химии и технологии кристаллов Сайфутярову Р.Р. и Аккузиной А.А. за помощь в технических вопросах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 14-19-00522.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, указаны надёжность и достоверность результатов. Приведены сведения об апробации работы.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературных данных. Обсуждаются различные виды композиционных материалов, особенности использования керамической матрицы для композитов, описаны армирующий компонент – многослойные углеродные нанотрубки, перспективные керамические материалы на основе оксида алюминия, армированные МУНТ. Приведены современные методы получения керамической мат-

рицы для композита, свойства композиционных материалов на основе оксида алюминия, различные механизмы упрочнения композитов углеродными нанотрубками.

Подробно рассмотрены технологические приемы очистки и диспергирования углеродных нанотрубок, что позволило выбрать оптимальный способ обработки МУНТ перед введением в композит. Проанализированы особенности использования различных добавок в керамическую матрицу на основе оксида алюминия, а также получение керамической основы композита из различных типов прекурсоров.

Вторая глава посвящена описанию используемых в работе реактивов, материалов и оборудования. Для исследования состава МУНТ, и содержащихся в них примесей, были использованы следующие методы анализа: дифференциально – термический метод анализа, метод спектроскопии комбинационного рассеяния света; дилатометрический метод; электронная микроскопия и рентгеновские исследования были использованы для оценки характеристик полученных композитов.

Особое внимание уделено сканирующей электронной микроскопии с анализом элементного состава как исходных компонентов, так и образцов керамических композиционных материалов. Изложены стандартные лабораторные методики измерения керамических и механических (трещиностойкость, прочность на изгиб и пр.) характеристик композитов, приведены методики расчета данных величин.

В третьей главе представлены результаты экспериментов по получению композиционных материалов на основе Al_2O_3 и Al_2O_3 с добавлением ZrO_2 , армированных многослойными углеродными нанотрубками. Разработанная методика получения композиционного материала состоит нескольких стадий. Основные стадии включали в себя подготовку прекурсоров, смешение компонентов с предварительно диспергированными МУНТ, получение пресс-порошка и высокотемпературный синтез композита (рис.1).

Исходный порошок α -бемита ($\alpha-AlO(OH)$) и γ -бемита ($\gamma-AlO(OH)$) состоял из агрегатов различной формы, размер агрегатов не превышал 5 мкм. Порошок гиббсита ($\alpha-Al(OH)_3$) представлял собой агломераты различной формы с размерами от 1 до 3 мкм. Агрегаты состояли из мелких частиц с размером до 0,5 мкм. Оксид магния при синтезе матрицы на основе оксида алюминия вводился в виде $MgOHCO_3$ - магния карбоната основного, в количестве 0,5% масс. Добавку частично стабилизированного ZrO_2 вводили в композит в количестве 20% масс.(стабилизатор 3% мол. Y_2O_3). Интенсивный процесс перемешивания в планетарной мельнице, а также сушка суспензии активизирует процесс образования дефектов в структуре порошков, повышается их активность к спеканию.

Исходные прекурсоры $\alpha-AlO(OH)$ и $\alpha-Al(OH)_3$ смешивали с $MgOHCO_3$ в планетарной мельнице в течение 15-20 минут в среде этанола. Суспензия порошков МУНТ и матрицы была высушена и термически обработана при 1100 °С. Порошок прекурсора $\gamma-AlO(OH)$ подвергался термосинтезу без промежуточных стадий смешения и измельчения в мельнице (см.рис.1).

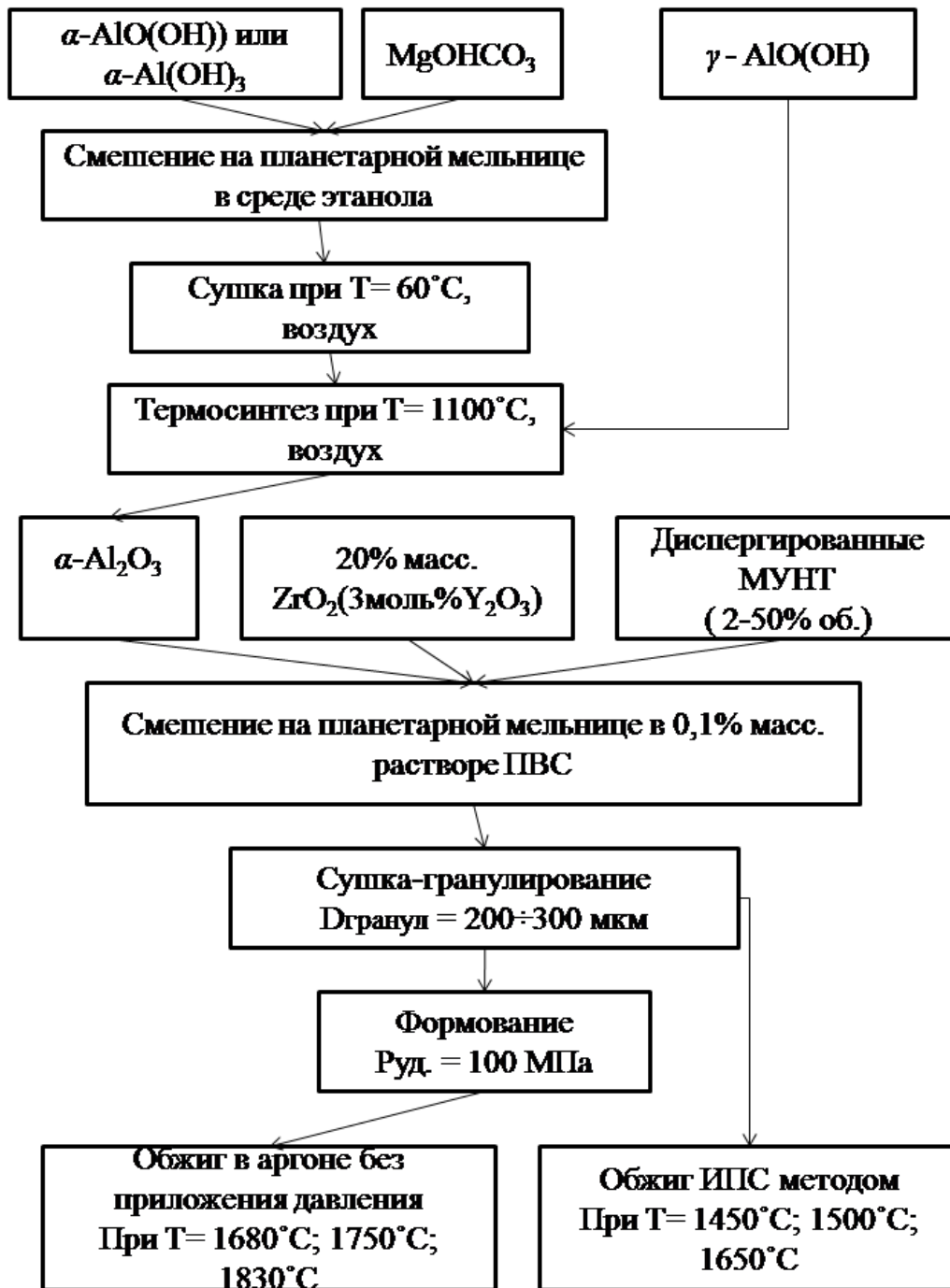


Рис. 1. Технологическая схема получения композиционных материалов на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, армированных углеродными нанотрубками

В качестве армирующего компонента использовались многослойные углеродные нанотрубки фирмы Bayer (рис.2), полученные промышленным способом (диаметр МУНТ от 4 до 13 нм, длина до 1 мкм, насыпная плотность 0,13 - 0,15 г/см³).

При попытке использования для синтеза композитов МУНТ фирмы Bayer в качестве армирующего компонента без дополнительной обработки, мы столкнулись с тем, что при обжиге шихты выделяется легкоплавкая жидкая фаза (в процессе обжига образовывалась жидкость, вытекающая из пресс-формы, что вело к выходу из строя как пресс-формы, так и всей установки). Для выяснения причин образования жидкой фазы был проведен дополни-

тельный термический анализ МУНТ в воздушной атмосфере (до температуры 800 °С), а также исследование состава сажи после прокаливания. В результате выяснено, что нанотрубки начинали гореть при температурах нагрева от 500 °С. Согласно проведенному анализу, чистота нанотрубок составляет 95-99%, как и заявлено производителем; МУНТ фирмы Bayer содержат примеси, которые являются остатками Co-Mn-Al-Mg оксидного катализатора в количестве 2-5% масс.

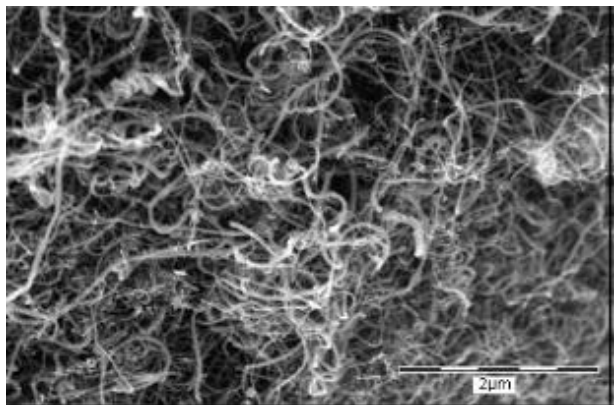


Рис. 2. СЭМ изображение исходного вида МУНТ, применяемых в работе

Присутствие в исходных МУНТ примесей может сильно влиять на процесс уплотнения керамического композита и оказывать непосредственное влияние на механические свойства керамических композитов, армированных МУНТ. Среди различных методов обработки МУНТ, нами была выбрана термическая обработка в газовой среде, как более контролируемая. Такая обработка позволяет получить большее количество МУНТ в одном процессе; Привлекательными сторонами этого способа являются также простота техники и экономическая эффективность по сравнению с другими методами. МУНТ, очищенные окислением в газовой фазе образуют более предпочтительную структуру без дефектов боковых стенок [1].

Была предпринята попытка очистки МУНТ фирмы Bayer в различных газовых средах. МУНТ фирмы Bayer были прокалены в печи D-2804 фирмы Nabertherm (Германия) в аргоне и азоте при температуре 700 °С и выдержке 1 час.

Для сравнительного исследования влияния процедуры отжига на качество МУНТ применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (см. рис.3а). Для МУНТ в спектре комбинационного рассеяния света наблюдается две характерные моды: G ($1500-1600\text{ см}^{-1}$), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, и D ($1250-1450\text{ см}^{-1}$), связанная с наличием нарушения симметрии идеального графенового слоя. Отношение I_D/I_G при термической обработке в аргоне выше чем исходных МУНТ, отношение I_D/I_G при обработке в азоте, наоборот, ниже и стремится к единице (рис.3б).

Следовательно, структура МУНТ, прокаленных в атмосфере аргона содержит больше дефектов, чем у исходных нанотрубок, а структура МУНТ после прокалки в азоте лучше, чем исходных, они содержат меньше дефектов, чем исходные МУНТ.

При использовании в качестве среды термообработки технического азота, содержащего остаточный кислород и пары воды, МУНТ претерпевают частичное мягкое окисление. Это позволяет, во-первых, частично окислить остатки катализатора, аморфный углерод, а, во-вторых, стравить поверхностные слои МУНТ [2], содержащие большее количество дефектов. В результате МУНТ становятся менее дефектными, структура пучков МУНТ становится более рыхлой, и эффективность диспергирования возрастает.

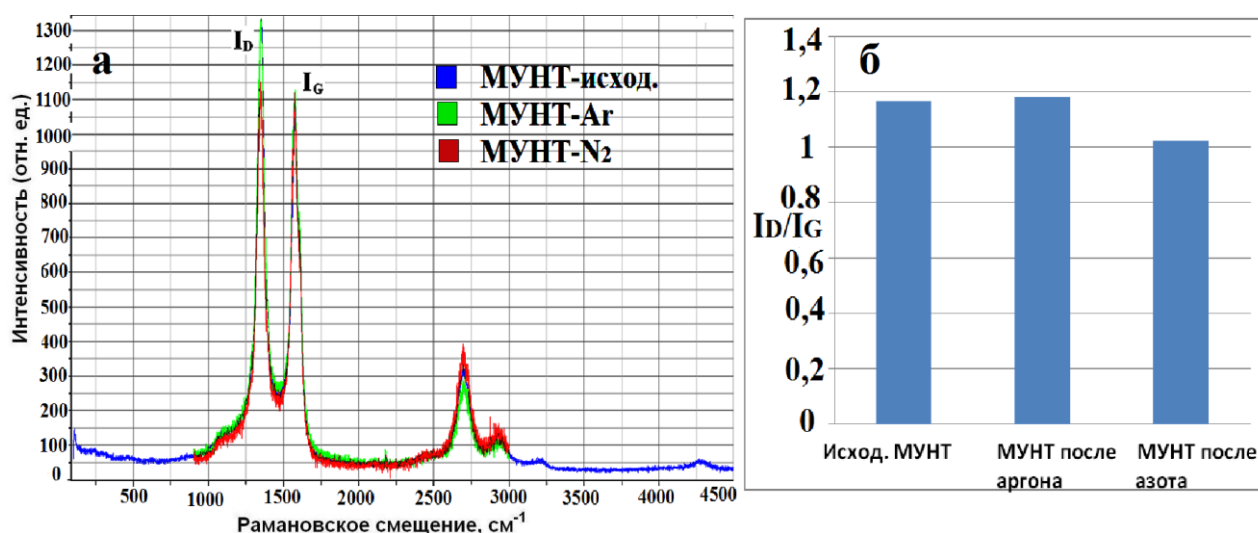


Рис. 3.(а) - Сравнительные спектры комбинационного рассеяния света образцов МУНТ: синяя кривая – исходные МУНТ фирмы Bayer; зелёная – МУНТ после отжига в аргоне, красная – МУНТ после отжига в азоте, (б) - I_D/I_G значение исходных МУНТ, МУНТ после обработки в аргоне, МУНТ после обработки в азоте

После термической обработки, МУНТ были подвергнуты диспергированию. Диспергирование МУНТ осуществлялось в растворе поверхностно-активного вещества. Применение ультразвука позволяет диспергировать наночастицы в жидкости, разрушая их агломераты; в нашем случае ультразвуковое диспергирование применялось для разрушения крупных пучков и агрегатов МУНТ. Мы проводили исследование диспергирования МУНТ ультразвуком с помощью диспергатора Sonoplus HD 3100 в различных средах (этиловый спирт, поливиниловый спирт, додецилсульфат натрия и изопропиловый спирт). Режим диспергирования МУНТ был следующим: частота ультразвука 20 кГц, амплитуда 70 мкм, мощность 70 Вт, длительность импульсов составляла 1-1,5 с. при скважности 2 с., время диспергирования 15-20 минут.

При сравнении стабильности полученных суспензий было выявлено, что наиболее длительную устойчивость показывают растворы поливинилового спирта (ПВС). В ходе работы МУНТ были диспергированы ультразвуком с различными концентрациями раствора ПВС (до 0,5% масс.). В результате выяснено, что водный раствор ПВС с концентрацией 0,1% масс. является самым подходящим раствором для диспергирования, так как суспензия МУНТ не проявляет признаков реагрегации вплоть до 5 – 7 дней.

Следующими этапами методики приготовления композитов являются стадии смешения и сушки. Процесс смешения позволяет достичь равномерного распределения углеродных нанотрубок по объему керамической матрицы. Он включал в себя интенсивное перемешивание в планетарной мельнице в среде ПВС в течение 20 минут. Специальная сушка проводилась путем одновременного нагревания снизу (с помощью электрической плитки) и сверху (с помощью инфракрасной лампы) при постоянном перемешивании. В результате суспензия быстро высушивается, не происходит отслаивания МУНТ, оседания отдельных частиц. Таким образом, достигается равномерное распределение большой концентрации

МУНТ в матрице керамического материала. На рис.4 приведена микроструктура шихты, полученная растровой электронной микроскопией.

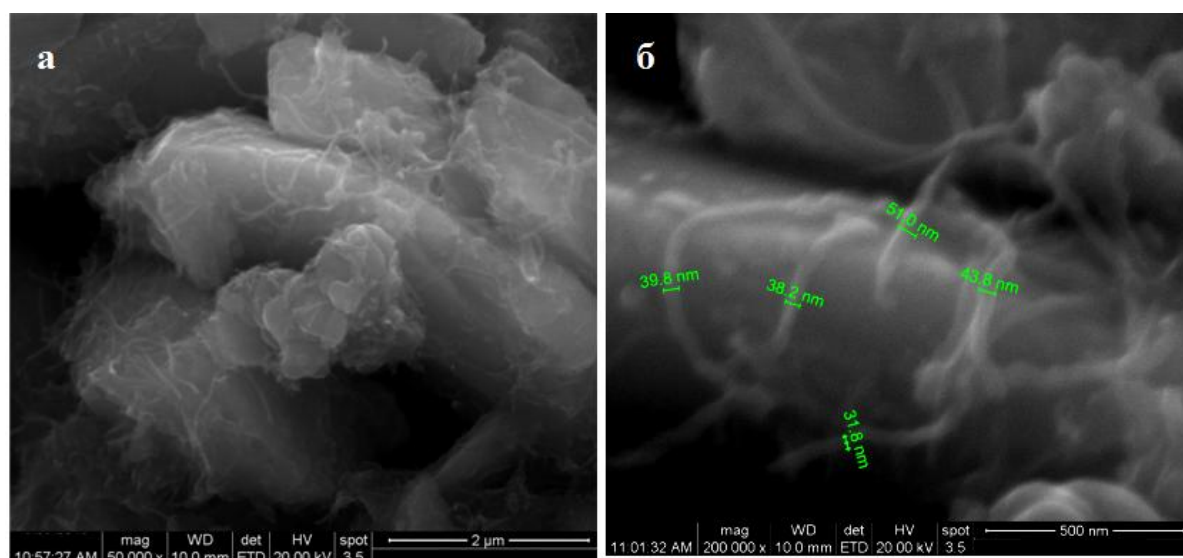


Рис.4. Микроструктура порошка $\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\% \text{ об. МУНТ}$, (а)-сетка МУНТ вокруг зерен корунда, (б)- характерные диаметры МУНТ

Заготовки формовали полусухим одноосным прессованием в виде балочек размером 40x4x4 мм или в виде дисков диаметром 20 мм на гидравлическом прессе; давление прессования составляло 100 МПа. Используемый в качестве среды для диспергирования МУНТ поливиниловый спирт, играющий при термосинтезе функцию инкапсулирования зарождающихся частиц матрицы, также выполнял роль временной технологической связки при прессовании. Кроме того, из-за незначительной концентрации поливинилового спирта не требовалась отдельная дополнительная стадия выжига связки.

Для разработки режима спекания композита в аргоне без приложения давления был использован анализ кинетической зависимости усадки образцов композитов при нагреве. Из результатов дилатометрии выяснено, что на начальной стадии спекания образцов без приложения давления применима высокая скорость спекания, на промежуточных стадиях необходимо гибкое управление скоростью нагрева.

Для получения композита были использованы различные комбинации вводимой концентрации УНТ (2-50% об.) и режимов обжига образцов. Обжиг армированных керамических образцов проводили в аргоне без приложения давления (1680-1830°C, выдержка до 120 минут) и методом искрового плазменного спекания (1450-1650°C, выдержка 5 минут).

Микроструктуру полученных образцов, средний размер частиц исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеновской приставки EDAX для анализа элементного состава материала. Плотность и пористость материала определяли с помощью гидростатического взвешивания, механические характеристики – методами индентирования и трехточечного изгиба.

Спекание без приложения давления проводилось в высокотемпературной печи ВС-7-22-УБкФ с графитовыми нагревателями, в атмосфере аргона (марка 5.0). Использовались 3 режима спекания с конечной температурой спекания 1680 °С, 1750°С и 1830°С с изотермической выдержкой 120 и 60 минут:

- первый режим спекания при температуре 1680 °С, выдержка 120 минут;
- второй режим спекания при температуре 1750 °С выдержка 120 минут;
- третий режим спекания при температуре 1830 °С выдержка 60 минут.

Исследование композиционных образцов полученных спеканием в аргоне без приложения давления показало, что режимы спекания при 1680 и 1830°С не позволяют обеспечить формирование композита с достаточно высокими прочностными характеристиками. Оптимальным режимом спекания композита на основе оксида алюминия, армированного МУНТ является обжиг при $T = 1750^{\circ}\text{C}$, с временем изотермической выдержки 120 минут. Он обеспечивает получение керамики с пористостью 0,0 – 0,1%, микротвердостью на уровне 18,5 – 22,7 ГПа, прочностью при изгибе 420 – 570 МПа, коэффициентом трещиностойкости 4,4 – 4,5 МПа·м^{1/2} (табл.1).

Таблица 1. Характеристики композитов на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, полученных спеканием в аргоне без приложения давления

Состав исходной шихты	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Прочность при изгибе, МПа
2% об. МУНТ прекурсор $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	4,18	420 ± 4,2
4% об. МУНТ прекурсор $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	4,21	470 ± 5,2
6% об. МУНТ прекурсор $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	4,29	485 ± 4,5
8% об. МУНТ прекурсор $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	4,35	520 ± 6,5
6% об. МУНТ (прекурсор - $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) + 20% масс. $\text{ZrO}_2(3\text{моль}\%\text{Y}_2\text{O}_3)$	4,38	550 ± 6,0
8% МУНТ (прекурсор - $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ + 20% масс. $\text{ZrO}_2(3\text{моль}\%\text{Y}_2\text{O}_3)$	4,46	570 ± 5,5

Проведены исследования микроструктуры композиционных материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-МУНТ}$, полученных из различных прекурсоров (рис. 5). В результате выяснено, что микроструктура композита на основе $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ состоит из плотных мелких зерна корунда с размерами в диапазоне 3-5 мкм. В то же время, композит на основе $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ имеет размер кристаллитов 10-15 мкм, а размеры кристаллитов композита на основе $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ составляют 5-7 мкм, т.е. также больше по сравнению с размерами зерен композита на основе $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$. На рис.5 показаны сколы композитов, синтезированных из всех трех указанных выше прекурсоров. МУНТ распределены на границах зерен, а также МУНТ входят в состав зерна корунда. К сожалению на снимках их трудно различить из-за низкого увеличения и малой концентрации МУНТ.

Из характеристик композиционных образцов (табл.1), можно сделать вывод о степени эффективности использования различных типов прекурсоров. Видно, что прекурсор α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ оказывается более предпочтительным, чем прекурсоры γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ и α - $\text{AlO}(\text{OH})$ при изготовлении композита на основе оксида алюминия, армированного МУНТ.

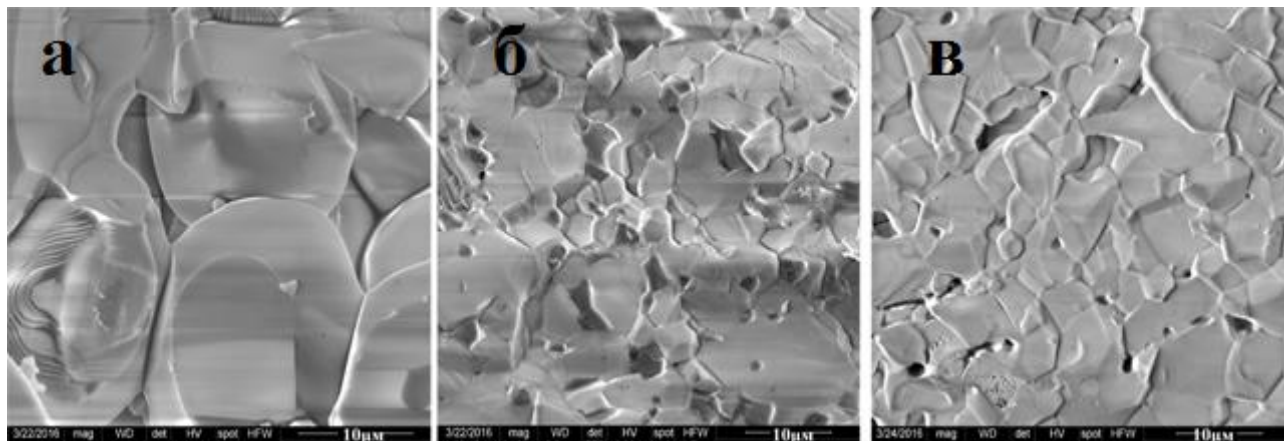


Рис. 5. Поверхность сколов композита Al_2O_3 -МУНТ (8 % об.); (а)- на основе прекурсора α - $\text{AlO}(\text{OH})$; (б)- γ - $\text{AlO}(\text{OH})$; (в)- α - $\text{Al}(\text{OH})_3$

Все композиционные образцы на основе прекурсора α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеют более низкую пористость, и повышенные механические свойства по сравнению с образцами композиционных материалов на основе прекурсора α - $\text{AlO}(\text{OH})$ и γ - $\text{AlO}(\text{OH})$. Предложено объяснение активности прекурсора α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, которое состоит в том, что гиббсит переходит в α - Al_2O_3 через многоэтапные превращения, что сопровождается уменьшением размеров частиц. При каждом превращении частицы подвергаются температурному воздействию и образуют большее количество дефектов. В то же время, частицы α -бемита и γ -бемита в процессе синтеза переходят в α - Al_2O_3 через меньшее число стадий превращения и они содержат меньше дефектов. Поэтому исходный порошок, полученный на основе α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет более высокую активность в процессе спекания по сравнению с порошками, полученными из прекурсоров γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ и α - $\text{AlO}(\text{OH})$; и гиббсит лучше подходит для изготовления композитов на основе оксида алюминия, армированных МУНТ, обеспечивая наиболее высокие механические свойства конечного продукта.

Известен механизм упрочнения композитов волокнами в частности приложимый к армированию углеродными нанотрубками [3]. В развитие объяснения механизма упрочнения применительно к керамоматричным композитам Al_2O_3 -МУНТ, мы предлагаем следующую версию. Углеродные нанотрубки, равномерно распределяясь в композите создают микро-сетки, которые задерживают рост зерна корунда, создавая мелкозернистую структуру. Кроме того, МУНТ также входят в зерна корунда (рис. 6а) или образуют “мостики” между зернами (рис. 6б). На рис. 6а и 6б показаны области, в которых производилось измерение элементного состава и приведены соответствующие результаты анализа. Отметим попутно, что

элементный анализ подтверждает присутствие углерода (в виде МУНТ) в композите после спекания.

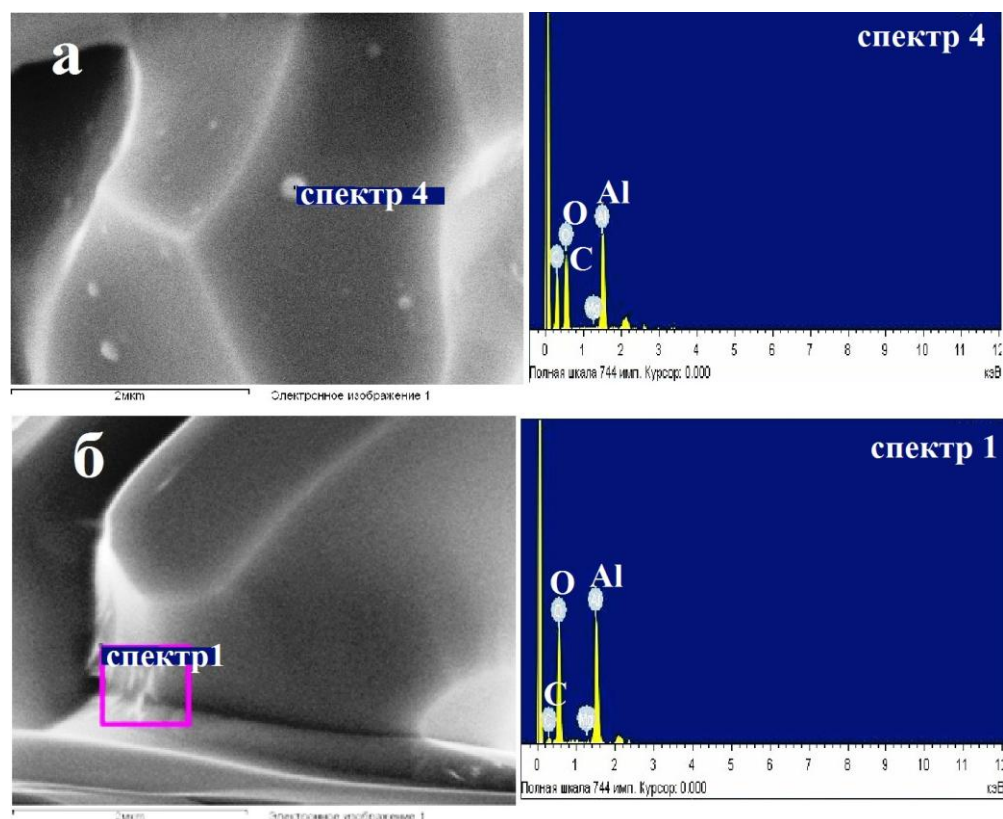


Рис.6. Элементный анализ состава композита Al_2O_3 -МУНТ (8% об.) на основе прекурсора $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, (а) - МУНТ входят в состав зерна корунда; (б) - МУНТ образуют “мостики” между зернами корунда

При воздействии нагрузки, внешняя сила рассеивается на МУНТ-микросетке. При этом, микротрещины хотя и возникают, но мостики МУНТ способствуют перераспределению нагрузки на соседние зерна. При введении МУНТ в композит на основе оксида алюминия, МУНТ не только играют роль уникального армирующего наполнителя, благодаря своим высоким механическим характеристикам и описанному механизму, но еще и реагируют с оксидом алюминия при высоких температурах в процессе синтеза. При этом образуется промежуточный слой оксикарбида алюминия на границе раздела между Al_2O_3 и МУНТ [4], который увеличивает площадь контактной поверхности между углеродными трубками и зернами матрицы. Этот слой эффективно рассеивает энергию, перераспределяя ее на каркас МУНТ, оплетающих зерна корунда при воздействии нагрузки, что позволяет снизить эффект проскальзывания УНТ в керамическом композите. В результате за счет армирующего действия углеродных нанотрубок, увеличивается трещиностойкость и прочность композита.

Установлено, что образцы керамического композиционного материала с добавлением диоксида циркония имеют более высокие механические свойства по сравнению с образцами без диоксида циркония (прирост ~5-7%). Это происходит благодаря проявлению действия трансформационного упрочнения диоксида циркония, а также, за счет того, что частицы

ZrO_2 распределяются по границам зерен корунда, проявления своего сдерживающего рост зерен матрицы действия [5].

Искровое плазменное спекание (ИПС) Для проведения искрового плазменного спекания использовалась установка FCT-HP D 25. Данная печь позволяет достигать рабочей температуры до 2400 °С и может использовать в качестве среды вакуум (5×10^{-2} мбар) или инертный газ (Ar/N_2). В таблице 2 представлены режимы ИПС - спекания композитов, армированных МУНТ (для всех использованных концентраций).

Таблица 2. Параметры ИПС-спекания композитов, армированных МУНТ

№	Усилие, кН	$T_{\text{спекания}}, ^\circ\text{C}$	Скорость нагрева, $^\circ\text{C}/\text{мин}$	Время выдержки, мин
1	20	1450	290	5
2	20	1500	300	5
3	20	1650	330	5

Исследование композиционных образцов полученных спеканием ИПС методом выявило, что наилучший показатель прочности достигается у образцов Al_2O_3 – МУНТ с 30% об., и наилучший показатель модуля упругости у композитов Al_2O_3 – МУНТ с 50 % об., которые имеют значения 640 МПа и 580 МПа соответственно, что в 2 и 1,5 раза выше чем для номинально чистой корундовой керамики.

Результаты наших экспериментов показали, что в присутствии углеродных нанотрубок диоксид циркония не производит ожидаемого эффекта упрочнения для Al_2O_3 -МУНТ композита. Механические свойства композитов Al_2O_3 - ZrO_2 -МУНТ оказываются даже несколько ниже, чем для Al_2O_3 -МУНТ без диоксида циркония, что показывает сравнение данных, приведенных в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Микротвердость и модуль упругости композиционных образцов Al_2O_3 10, 20, 30, 40, 50 % об. МУНТ при различных температурах синтеза методом ИПС

Содержание МУНТ в исходной шихте, %	Микротвердость, ГПа			Модуль Юнга, ГПа			Прочность при изгибе, МПа		
	1450°C	1500°C	1650°C	1450°C	1500°C	1650°C	1450°C	1500°C	1650°C
10	16,0	17,8	18,5	310	343	364	438	554	584
20	13,0	14,5	15,8	406	426	445	346	399	542
30	12,5	13,8	15,0	447	489	497	390	493	640
40	11,8	13,3	14,8	474	513	502	297	376	576
50	11,5	12,5	14,1	522	542	580	225	269	370

При одинаковой температуре спекания, композиционные материалы Al_2O_3 -МУНТ и Al_2O_3 - ZrO_2 -МУНТ демонстрируют небольшую разницу в механических свойствах.

Таблица 4. Микротвердость и модуль упругости композиционных образцов Al_2O_3 (композит + 20% масс. ZrO_2) + 10, 20, 30, 40, 50 % об. МУНТ при различных температурах синтеза методом ИПС

Содержание МУНТ в исходной шихте, %	Микротвердость, ГПа			Модуль Юнга, ГПа			Прочность при изгибе, МПа		
	1450°C	1500°C	1650°C	1450°C	1500°C	1650°C	1450°C	1500°C	1650°C
10	15,6	16,6	18,6	169	414	331	437	443	535
20	14,9	16,2	18,4	190	351	356	366	354	588
30	14,2	15,8	17,4	268	434	434	120	180	469
40	13,9	15,3	17,1	339	579	505	177	174	415
50	13,8	15,4	16,9	356	493	488	142	160	333

Этому можно предложить следующее объяснение. В отсутствие углеродных нанотрубок или при малых концентрациях МУНТ (2-8% об.), мелкие зерна ZrO_2 распределяются по границам кристаллитов корунда (рис.7а) и, тем самым, сдерживают рост зерен Al_2O_3 . При одновременном введении с ZrO_2 больших концентраций МУНТ, увеличенное количество микросеток, образуемых углеродными нанотрубками препятствует равномерному распределению частиц ZrO_2 по границам зерен корунда. Эффект воздействия микросетки становится сильнее, что приводит в результате к формированию достаточно крупных агломератов диоксида циркония в матрице композита (рис.7б).

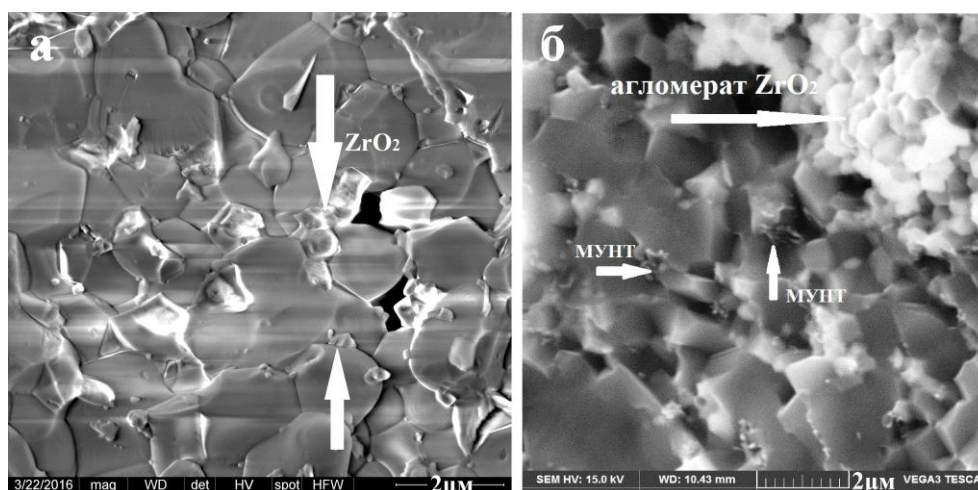


Рис.7 (а) Распределение зерен ZrO_2 на границе зерен корунда, (б) образование агломератов ZrO_2 в присутствии МУНТ в композите Al_2O_3 - ZrO_2 -МУНТ (30% об.)

При этом происходит уменьшение плотности распределения частиц ZrO_2 в композите, вследствие чего вероятность встречи трещины с зерном диоксида циркония снижается, и, соответственно, упрочнение, связанное с трансформационным переходом ZrO_2 становится незначительным.

С увеличением содержания МУНТ, прочность при изгибе композитов, полученных ИПС - методом уменьшается. Уменьшение прочности при изгибе композиционных мате-

риалов, армированных МУНТ (рис.8а и б), может быть связано с трудностью достижения однородного распределения МУНТ во всем объеме образца, когда содержание углеродных нанотрубок большое.

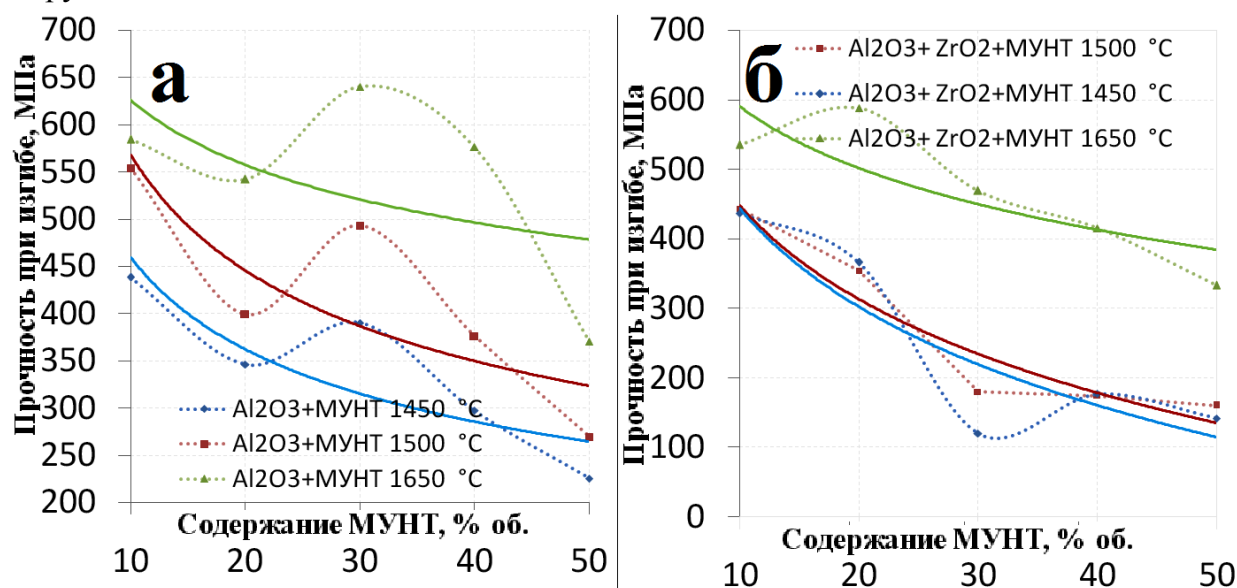


Рис.8. Зависимость прочности при изгибе композита от содержания МУНТ, (а) – для композитов Al₂O₃-МУНТ ; (б) – для композитов Al₂O₃-ZrO₂-МУНТ

Хотя механические свойства композиционных материалов, полученных методом ИПС на основе Al₂O₃ и Al₂O₃-ZrO₂ уменьшаются, но бесспорно, что по сравнению с номинально чистой корундовой керамикой введение МУНТ, в целом, эффективно повышает механические свойства композиционного материала на основе корунда.

ВЫВОДЫ

1. Получены композиционные материалы Al₂O₃-МУНТ и Al₂O₃-ZrO₂-МУНТ с использованием двух методов: спекания в аргоне без приложения давления и метода искрового плазменного спекания из прекурсоров α -бемита, γ -бемита, гиббсита и многослойных углеродных нанотрубок производства фирмы Bayer. Синтезированные композиты обладают механическими свойствами, в 1,5 - 2 раза превышающими соответствующие значения для номинально чистого оксида алюминия.
2. Наилучшие результаты при спекании в аргоне без приложения давления получены для композита Al₂O₃-ZrO₂-МУНТ с содержанием 8% об. углеродных нанотрубок и 20% масс. ZrO₂ (прочность при изгибе 570 МПа, трещиностойкость 4,46 МПа·м^{1/2}). Наилучшие результаты при спекании методом искрового плазменного спекания относятся к композиту Al₂O₃ с 30% об. МУНТ (прочность при изгибе 640 МПа, модуль упругости 500 МПа). Оптимальная температура спекания в аргоне без приложения давления для получения прочных, трещиностойких композитов составила 1750°C, а при синтезе ИПС методом – 1650°C.

3. Установлено, что среди использованных для изготовления композиционного материала, упрочненного МУНТ, прекурсоров лучшим является гиббсит. Сравнительный анализ схемы превращения прекурсоров при нагревании показывает, что гиббсит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ через большее количество стадий по сравнению с α -бемитом и γ -бемитом. В результате структура получаемого исходного порошка на основе гиббсита является наиболее дефектной и активной к спеканию, что позволяет получать композиционный материал с лучшими механическими свойствами.
4. Разработана оригинальная методика для получения композиционного материала на основе оксида алюминия, упрочненного МУНТ, пригодная для масштабирования. Методика включает специальную очистку МУНТ перед введением в шихту, ультразвуковое диспергирование МУНТ в растворе ПВС, смешение в планетарной мельнице, полусухое прессование и спекание в аргоне без приложения давления.
5. Установлено, что введение ZrO_2 в композит на основе оксида алюминия с углеродными нанотрубками не производит ожидаемого эффекта дополнительного упрочнения. При синтезе в аргоне без приложения давления дополнительное упрочнение композита, связанное с диоксидом циркония при концентрации МУНТ до 8% об., не превышает 5-7%. В то же время, при синтезе методом ИПС композита, содержащего МУНТ в количестве 10-50% об., введение ZrO_2 приводит даже к незначительному снижению механических свойств.
6. Предложено объяснение снижения армирующего действия диоксида циркония в присутствии МУНТ, состоящее в следующем. Образование микросеток МУНТ вокруг зерен оксида алюминия препятствует равномерному распределению частиц ZrO_2 на границах зерен, и, с увеличением концентрации МУНТ, приводит к формированию достаточно крупных агломератов диоксида циркония в матрице композита. При этом происходит уменьшение плотности распределения частиц ZrO_2 в композите, вследствие чего вероятность встречи трещины с зерном диоксида циркония снижается, и, соответственно, упрочнение, связанное с трансформационным переходом ZrO_2 становится незначительным.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiltshire J.G., Khlobystov A.N., Li L.J., Lyapin S.G., Briggs G.A.D., Nicholas R.J. Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes // Chem.Phys. Lett. 2004, 386, P.239-243.
2. Наноалмазыдетонационного синтеза: получение и применение / подред. Витязь П.А. Беларусь. наука, 2013, С. 381.
3. Xia Z., Riester L., Curtina W.A., Li H., Sheldon B.W., Liang J., Chang B., Xu J.M. Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites // Acta Materialia. 2004, V. 52, P.931-944.
4. Ahmad I., Unwin M., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y.Q. Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al_2O_3 nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations // Composites Science and Technology. 2010, V.70, P.1199-1206.
5. Hannink R.H.J., Swain M.V. Progress in Transformation Toughening of Ceramics // Annu. Rev. Mater. Sci. 1994, V. 24, P. 359-408.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМА РАБОТЫ

1. Жариков Е.В., **Зыонг Ч.Т.Т.**, Файков П.П., Попова Н.А., Совык Д.М., Упрочение многослойными углеродными нанотрубками композиционных материалов системы Al_2O_3 : MgO // Перспективные материалы, 2015, №12, С.5 – 14.
2. Zharikov E.V., **Duong T.T.T.**, Faikov P.P., Popova N.A., Sovyk D.M., Reinforcement of Al_2O_3 - MgO System Composite Materials by Multiwalled Carbon Nanotubes // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, V. 7, № 2, P.163–169.
3. Федосова Н.А., Файков П.П., Попова Н.А., **Зыонг Ч.Т.Т.**, Зараменских К.С., Совык Д.М., Кольцова Э.М., Жариков Е. В. Влияние природы углеродных нанотрубок на структуру и прочность керамического композита // Стекло и керамика, 2014, № 4, С. 22-26.
4. **Duong T.T.T.**, Zharikov E.V., Popova N.A., Faikov P.P. // 11th International conference Advanced carbon nanostructures. Book of abstracts. Saint-Petersburg, Russia, 2013, P. 214.
5. **Duong T.T.T.**, Zharikov E.V. , Popova N.A., Faikov P.P., Magnesium spinel reinforced by carbon nanotubes //12th International Conference Advanced Carbon Nanostructures, Book of Abstracts. Saint-Petersburg, Russia, 2015, P.188.
6. **Чан Т.Т.З.**, Попова Н.А., Файков П. П., Жариков Е. В., Корундовый композиционный материал с высоким содержанием нанотрубок // Всероссийской молодежной конференции с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", сборник материалов, 2015, С. 224.
7. **Зыонг Ч. Т. Т.** , Файков П. П. , Попова Н. А. , Совык Д. М., Жариков Е. В., Композиционный материал на основе Al_2O_3 : MgO , упроченный углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии. 2014, Т. 28, № 6, С. 79-82.
8. **Зыонг Ч. Т. Т.** , Файков П. П. , Попова Н. А. , Совык Д. М. , Жариков Е. В. , Композиционный материал на основе шпинели, упроченный углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С.133-135.
9. Файков П.П., Федосова Н.А., Попова Н.А., **Зыонг Ч.Т.Т.**, Кольцова Э.М., Жариков Е.В., Композиционный материал на основе шпинели и углеродных нанотрубок // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. VI Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. Тезисы докладов. 2014. С.111-114.
10. Zharikov E.V., Faikov P.P., Fedosova N.A., **Duong T.T.T.**, Popova N.A., Koltsova E.M., Belyakov A.V. Nanocomposite materials based on carbon nanotube reinforced alumina matrix // International Journal Of Applied And Fundamental Research. 2014. № 2. URL: www.science-sd.com/457-24637.
11. Zharikov E.V., **Duong T.T.T.**, Popova N.A., Faikov P.P. Carbon nanotube reinforced ceramic matrix composite based on magnesium aluminate spinel // International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2015). Abstract book. Vilnius.Lithuania, 2015. P. 109.

Заказ №

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева