

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., профессор
Жариков Е.В.

Москва – 2016 год

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1. Композиционный материал, классификация, применение	9
1.2. Керамическая матрица для композитов и ее получение	12
1.3. Углеродные нанотрубки, структура, получение, очистка.....	24
1.4. Керамический композиционный материал на основе корунда,.....	42
армированный МУНТ	42
1.5. Выводы по обзору литературы	57
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	58
2.1. Характеристика исходных веществ и материалов.....	58
2.2. Применяемые методы исследования.....	60
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	68
3.1. Технологическая схема получения композиционного материала на основе оксида алюминия, армированного МУНТ	68
3.2. Получение порошка керамической матрицы	70
3.3. Подготовка армирующего компонента	72
3.3.1. Термическая обработка в аргоне и азоте.....	77
3.3.2. Диспергирование МУНТ	82
3.4. Получение композиционного материала	84
3.4.1. Приготовление формовочной массы	84
3.4.2. Компактирование керамических композиционных материалов	86
3.5. Исследование характеристик полученных образцов.....	96
3.5.1. Образцы, полученные спеканием без приложения давления	96
3.5.2. Образцы, полученные искровым плазменным спеканием.....	108
4. ИТОГИ РАБОТЫ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	120
5. ЛИТЕРАТУРА	122

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ИПС - искровое плазменное спекание
- МУНТ- многослойные углеродные нанотрубки
- ОУНТ - однослойные углеродные нанотрубки
- ПАВ - поверхностно-активное вещество
- РФА - рентгенофазовый анализ
- РЭМ - растровая электронная микроскопия
- СКР - спектроскопия комбинационного рассеяния света
- СЭМ - сканирующая электронная микроскопия
- УЗ- ультразвуковой
- УНТ- углеродные нанотрубки
- ЧСДЦ - частично стабилизированный диоксид циркония
- CVD - chemical vapor deposition (химическое парофазное осаждение)
- EDS - energy- dispersive X-ray spectroscopy (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия)
- RBM - radial breathing mode (радиальная дыхательная мода)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Керамические композиционные материалы позволяют реализовать полезные свойства керамики и одновременно создавать более легкий, 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 (части газовых турбин, фрикционные материалы, теплозащитные компоненты и др.). В этом случае материал наряду с достаточной прочностью и относительно низкой плотностью должен обладать высоким показателем трещиностойкости.

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. Перспективным способом увеличения трещиностойкости является введение в керамическую матрицу тонких переплетенных волокон. Армирующие волокна и частицы 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. Даже при большом количестве возникших дефектов матрица в композите разрушается не так легко, как в неармированном материале.

Большое внимание привлекает применение углеродных нанотрубок для армирования оксидной, в частности, корундовой керамики. Благодаря доступности сырья и удачному сочетанию механических, электрофизических и химических свойств корундовая керамика является самым распространенным видом керамики для изготовления деталей конструкционного

назначения. Добавление даже небольшой концентрации 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 модификации, открывающие путь к новым поколениям функциональных материалов.

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 УНТ на характеристики полученных композиционных материалов.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе:

- Спеканием в аргоне без приложения давления получены трещиностойкие (до $4,5 \text{ МПа}^*\text{м}^{1/2}$), 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 α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ при создании композиционных материалов на основе оксида алюминия. Это связано с тем, что в процессе синтеза гиббсит переходит в α - Al_2O_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 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении экспериментов, и анализов, 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 Международная конференция 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 NanoStructures, 2015, Saint-Petersburg, Russia;
- International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2015), Vilnius, Lithuania;
- XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2015, г. Москва;
- Всероссийская молодёжная конференция с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", 2015, г. Москва.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 2 работы в изданиях входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации 135 страниц, включая 15 таблиц и 57 рисунков.

Благодарности

Автор выражает благодарность за поддержку и помощь в работе над диссертацией своему научному руководителю профессору, д.т.н. Жариковой 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.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Композиционный материал, классификация, применение

Технический уровень развития цивилизации характеризуют видом используемых материалов, позволявших создавать наиболее передовые орудия и средства производства. Настоящее время многие ученые называют «веком композиционных материалов».

Композиционные материалы представляют собой гетерогенные, термодинамически неравновесные системы, состоящие из двух или более компонентов, отличающихся по химическому составу, физико-механическим свойствам и разделенных в материале четко выраженной границей [1]. Компонент композита, непрерывный во всем объеме, называют матрицей (связующим), а другой, прерывистый, разъединенный, - арматурой или армирующим элементом (наполнителем).

Сочетание разнородных по структуре и свойствам компонентов приводит к созданию нового материала, свойства которого существенно отличаются от свойств отдельно взятого составляющего, и, как правило, пре-восходят их в сумме. Таким образом, признаком композиционного материала является заметное взаимное влияние составных элементов композита, приводящее к качественно новому материалу с улучшенными характеристиками.

По виду армирующего наполнителя композиты обычно классифицируются на (Рис.1.1):

- волокнистые (армирующий компонент — волокнистые структуры);
- слоистые (входящие в композицию элементы выполнены в виде слоев);
- дисперсно-упрочненные (армирование производится частицами) [2].

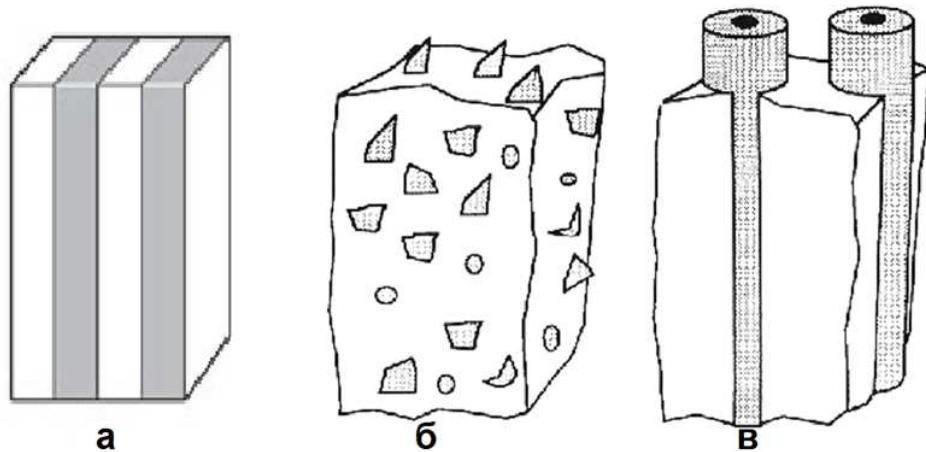


Рис.1.1. Композиты по типу армирующих наполнителей; (а)- слоистый композит на основе полимера; (б)- дисперсно-упрочненный композит; (в)- волокнистый композит [2].

По микроструктуре композиционные материалы можно разделить на три основных класса: дисперсно-упрочненные, упрочненные частицами и армированные волокном. Для дисперсно-упрочненных композитов характерно равномерное распределение мельчайших частицы размером от 0,01 до 0,1 мкм в количестве от 1 до 15 об. % в материале матрицы. Для второго класса размер и содержание частиц не превышает 1 мкм и 20–25 об. %, соответственно. Структуры армированно - упрочненных композитов характеризуются значительной анизодиаметричностью армирующих волокон. Их диаметр колеблется от 0,1 мкм до 10 мкм, а длина – от 1 мкм до бесконечности для непрерывных волокон при их содержании от нескольких процентов до 70–80 об. % [3].

По природе материала матрицы различают полимерные, жидкокристаллические, керамические композиционные материалы. Также в качестве основы могут служить неорганические материалы, такие как углерод, металлы, оксиды, бориды и другие [4]. В качестве наполнителей используются самые разнообразные искусственные и природные вещества в различных формах (крупноразмерные, листовые, волокнистые, дисперсные, мелкодисперсные, микродисперсные, наночастицы).

Известны также многокомпонентные композиционные материалы, в

том числе полиматричные, когда в одном композиционном материале сочетается несколько матриц, и гибридные, включающие несколько разных наполнителей, каждый из которых привносит свой вклад в свойства конечного материала. Наполнитель, как правило, определяет прочность, жесткость и деформируемость композита, а матрица обеспечивает его монолитность, передачу напряжений и стойкость к различным внешним воздействиям.

Преимущество композитов в том, что они обладают высокой удельной прочностью, жесткостью, изностойкостью и малым весом. Поэтому композиционные материалы широко применяются в различных областях техники. Так, например, волокнистый композит на основе алюминия используется в конструкциях летательных аппаратов, благодаря которому удается снизить массу устройства на 20-60 % при обеспечении высокой удельной прочности [4].

Введение наполнителя из W и Mo в медную или серебрянную матрицу позволяет получать износостойкие электрические контакты, предназначенные для сверхмощных высоковольтных выключателей. Такие выключатели сочетают в себе высокую тепло- и электропроводность с повышенным, относительно неармированного материала, сопротивлением износу и эрозии.

Упрочнение оболочки корпуса компрессора газотурбинного двигателя Д-36 композитом из алюминиевого сплава с намоткой углепластика позволяет уменьшить уровень вибронапряжений на 15% и увеличить ресурс работы в 2 раза, снизив при этом массу на 15% [4]. Изготовленные газотурбинные двигатели из композиционного материала на основе эвтектических сплавов Ni (Al,Cr) – Ni₃Nb, Co (Ni, Cr, Al) – TaC, Co, Cr–(Cr,Co)₇C₃ обладают высокой жаростойкостью, высоким сопротивлением усталостному разрушению и длительной стабильностью конструкционной структуры [5].

Композиты на основе диэлектрического полимера, армированного

магнитопластами, которые получают из порошка особо высококоэрцитивных магнитных материалов SmCo_5 и Nd-Fe-B, обладают сильным текстурированием в магнитном поле и могут найти широкое применение при разработке и создании новых приборов микроэлектроники.

Керамические композиты на основе карбида кремния (SiC), армированные углеродными нанотрубками, используются в военной технике, для изготовления внешнего сопла самолета. Ввиду высокой прочности и жесткости армированная керамика также применяется для производства резцов режущих инструментов. Резцы на основе $\text{SiC}_w/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеют высокую скорость резки и служат дольше, чем традиционные [6].

Композиционные материалы на основе корунда, армированного МУНТ, представляют интерес для применения в авиакосмической технике, в кораблестроении, в военной технике [7], а также в качестве имплантов в медицине [8] в микроэлектронике и др. применениях [9]. Применение композитов МУНТ- Al_2O_3 позволяет достичь снижения веса конструкций на 20-25%, увеличения износостойкости с одновременным увеличением термостойкости, прочности, а также трещиностойкости материала.

1.2. Керамическая матрица для композитов и ее получение

Развитие промышленности и техники часто требует материалы с высокой механической прочностью и термостойкостью. Композиты с металлической матрицей в большинстве случаев не имеют достаточную удельную прочность, а композиты с полимерной матрицей, обладающие высокими удельными механическими характеристиками, но легко размягчаются при воздействии высоких температур. В этой связи композиционные материалы на основе керамической матрицы, стablyно работающие при высоких температурах, наделенные химической стойкостью, низкой плотностью и большими запасами сырья для их изготовления, являются, экономически выгодным выбором для технолога.

Керамикой называется изделие или материал, получаемый спеканием глин или порошков неорганических веществ с минеральными добавками. Керамику делят на грубую: крупнозернистая неоднородная в изломе структура с пористостью 5-30 %, например, кирпич; и тонкую керамику: однородная мелкозернистая структура с пористостью менее 5 %, например, фарфор. Также выделяют высокопористую керамику с пористостью 30-90 %, например, теплоизоляционные керамические материалы. В зависимости от химического состава различают оксидную, карбидную, нитридную, силицидную керамику.

Керамические материалы являются, как правило, многофазными. Кристаллическая фаза керамики практически всегда имеет дефектную структуру, обусловленную образованием микротрещин, дислокаций, внедрений в кристаллическую решетку примесных ионов, наличием вакансий. Содержащиеся в керамике поры, зачастую внутрикристаллические, также как и дефекты способствуют снижению ее прочности [10].

Когда периодическое расположение кристаллов прерывается, обычно происходит отклонение от идеального и упорядоченного расположения точек пространственной решетки. Такое отклонение может локализироваться на ближайшем атоме, на нескольких атомах или в микроскопической области кристалла. Поэтому в керамике возможны следующие дефекты:

- точечные дефекты (вакансии и дефекты внедрения);
- линейные дефекты (дислокации);
- плоские дефекты;
- объемные дефекты.

Внутренняя и внешняя поверхность, как и граница зерна и искаженная упаковка являются двумерными дефектами. Остальные поры и выпавшая примесная фаза также являются объемными дефектами, прерывающими периодичность кристалла [11].

Даже мельчайшие трещины снижают теоретическую прочность керамического материала. Все они вызывают сильную локализованную концентрацию напряжений. Еще одной из основных причин, ведущих к разрушению материала, является различие температурных коэффициентов линейного расширения фаз.

Снижение прочности керамики происходит плавно и обусловлено главным образом ослаблением структурных связей при повышении температуры.

Прочностные свойства керамики зависят от ее структуры и пористости. С повышением пористости, ее прочностные характеристики снижаются вследствие концентрации напряжений вокруг пор и уменьшения контактной поверхности соприкосновения отдельных зерен. Керамика мелко-зернистого строения обладает большей прочностью, чем крупнозернистая, при одном и том же фазовом и химическом составе.

Характерные свойства керамики определяются ее структурой на атомном уровне, и в масштабах нескольких микрометров. В атомной структуре керамики существуют два типа связей - ионная и ковалентная. Именно прочность связей между атомами в керамических материалах определяет их высокие температуры плавления, твердость, жесткость, и, ко всему прочему, их хрупкость, которая увеличивает вероятность разрушения керамических изделий. В связи с этим возникает необходимость повышать вязкость разрушения керамики путем ее армирования разнообразными наполнителями в виде частиц, волокон, усов [10].

Основа керамического композита - керамика, поэтому технология получения керамического композиционного материала включает все стадии технологии традиционной керамики.

Технология получения керамических изделий состоит из нескольких базовых этапов: подготовка исходных материалов, измельчение, смешивание, формование, удаление временной связки (сушка), обжиг, дополнение

тельная обработка. Для конкретных изделий последовательность стадий может меняться, совмещаться или вовсе отсутствовать.

Подготовка исходных материалов

Подготовка исходных материалов для получения керамической матрицы состоит в добыче или обогащении природного сырья, синтезе или переработке путем предварительного обжига для дальнейшего синтеза новых фаз. Получение изделий с заданными свойствами требует применения высокодисперсных или «активных к спеканию» порошков с высокоразвитой поверхностью, часто имеющих дефектную структуру. Готовят эти порошки с помощью ряда методов: метод совместного соосаждения; метод, основанный на термическом разложении механической смеси солей; метод распылительной сушки растворов; метод, основанный на механическом смешении солей сульфатов, нитратов, карбонатов или гидроксидов; зольгель метод; метод гетерофазного взаимодействия.

Основа метода совместного соосаждения заключается в переводе массы из раствора легкорастворимых солей в форму нерастворимых или малорастворимых гидроксидов, карбонатов или оксалатов. Выбор осадителя, его концентрации, величины pH, температурных условий является ключевым фактором, влияющим на процесс осаждения. Осажденные соединения отделяют, отмывают и подвергают термической обработке при температуре 200-400°C для проведения синтеза нового соединения, исходного компонента для получения керамического изделия [10].

Метод распылительной сушки растворов основан на быстром высушивании распыленных растворов смеси солей. Данный метод позволяет получать тонкодисперсный (0,01-0,05 мкм) порошок высокой активности. Температура сушки при этом должна соответствовать температуре начала спекания веществ, входящих в состав высушенной или прокаленной массы [11].

В методе, основанном на механическом смешении смеси солей (суль-

фаты, нитраты, карбонаты, оксалаты) или их кристаллогидратов, их сначала плавят, а потом подвергают разложению. При расплавлении солей происходит смешение компонентов на молекулярном уровне. Метод позволяет получать исходный порошок с размером частиц 0,01-0,1 мкм [12].

Метод гетерофазного взаимодействия заключается в проведении реакции между твердым веществом и находящимися в жидкости ионами другого элемента. При гетерогенном взаимодействии в зависимости от природы реагирующих веществ возможна сорбционная, ионообменная или другая химическая реакция. Реакция происходит при сравнительно низкой температуре. Новое соединение отмывают и прокаливают до получения необходимого порошкообразного компонента [13].

Принцип золь-гель метода основан на приготовлении водного раствора необходимых компонентов с добавлением геля в виде высокомолекулярного соединения (поливиниловый спирт) для желатинирования раствора. Далее раствор высушивают, получая ксерогель, который после термической обработки образует порошок исходного для матрицы компонента. При высушивании раствора происходит процесс полимеризации и вспенивания поливинилового спирта со значительным увеличением объема. Полученный порошок после термической обработки ксерогеля имеет рыхлый вид и представляет собой легко разрушающиеся агрегаты с размером частиц 2-5 мкм [14].

Помол

Помол осуществляют в шаровой, вибрационной, планетарной или струйной мельнице. Выбор метода измельчения зависит от необходимой степени дисперсности и чистоты измельченного материала, а также масштаба производства.

Различают сухой и мокрый вид помола, из которых второй способ обеспечивает большую дисперсность материала за то же время измельчения [10].

Компактирование

После помола для достижения однородности химического, минерального и зернового составов формовочной массы исходные компоненты смешивают. Иногда в массу вводят временные технологические связки, которые обеспечивают необходимые формовочные свойства и способствуют получению прочных бездефектных заготовок. Органические вещества или их растворы, которые придают керамическим массам свойства формируемости и определенную пластичность, называют пластификаторами или технологическими связками. Существуют определенные требования к временной технологической связке. Она должна «выгорать» при спекании, не оставляя в изделии остатка, обладать способностью смачивать частицы керамического порошка, образуя на поверхности сорбционные пластично-вязкие оболочки, быть не токсичной. Наиболее популярными технологическими связками являются метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт.

При формировании масса превращается в полуфабрикат, имеющий определенные форму и размеры. Формование керамических изделий делят на три способа: пластическое формование, полусухое прессование, литье.

Полусухое прессование является одним из наиболее популярных способ изготовления изделий технической керамики. Полученные изделия методом прессования обычно имеют геометрическую форму, у которой высота значительно меньше, чем диаметр, длина или ширина. Один из важных параметров пресс - порошка – это относительная плотность твердых частиц в сыром спрессованном изделии. Относительная плотность спрессованного изделия отражает такие свойства порошка, как пластичность, степень сжатия, плотность гранул. Чем больше относительная плотность, тем меньше усадка при обжиге, меньше деформация и выше точность размеров изделия.

Режим прессования механическим или гидравлическим прессом для

формования керамических изделий зависит от формы и размера изделия, свойства пресс-порошков, особенности пресса. Удельное давление прессования составляет 50-250 МПа, для малопластичных масс давление должно быть выше [10].

Методы прессования различают по способу приложения и направлению действия нагрузки, скорости и температурным условиям нагружения (Таблица 1.1).

Таблица 1.1. Основные варианты методов прессования [10]

По длительности воздействия нагрузки	По направлению усилий	По режиму нагружения	По температурным условиям
Статическое (0,1-100 с)	Одноосное Одностороннее Двухстороннее	Однократное Многократное Ступенчатое	Обычное Термопластичное (200 – 800°C) Горячее (свыше 800°C)
Динамическое (менее 0,1 с) Взрывное Гидродинамическое	Изостатическое Гидростатическое Квазизостатическое Горячее изостатическое		
Вибрационное $(\geq 50 \text{ Гц})$ Виброуплотнение Вибропрессование			

Широкое распространение в порошковой технологии получили методы холодного и горячего изостатического прессования в гидро/газостатах. Изостатическое прессование заключается в уплотнении порошка в условиях всестороннего сжатия (Рис.1.2).

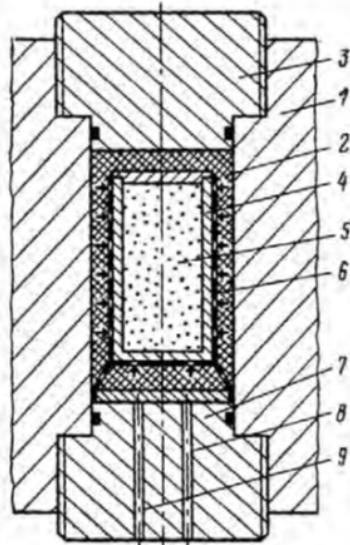


Рис.1.2. Принципиальная схема изостатического прессования [15]: 1 – сосуд высокого давления; 2 – жидкость высокого давления; 3 – верхний затвор; 4 – упругая форма; 5 – прессуемый порошок; 6 – перфорированная корзина; 7 – нижний затвор; 8 – подвод высокого давления; 9 – отвод жидкости.

Метод позволяет изготавливать из пластичных, малопластичных и непластичных порошкообразных материалов высокопрочные изделия, форма и размер которых не позволяют применить другие способы изготовления изделий.

Другим вариантом формования при всестороннем сжатии является прессование под действием газа (He, Ar и других), которое называют газостатическим. Метод обеспечивает равномерную плотность прессовок, однако не применим для деталей со сложной геометрией внутренних поверхностей.

Также при прессовании может использоваться эластичная оболочка, сжимающаяся приложением высокого давления, как это происходит в методе квазизостатического прессования [15].

Метод изготовления изделий путем прессования порошков при их одновременном нагреве называется горячим прессованием. Достоинством горячего прессования является низкая температура синтеза по сравнению с

другими методами синтеза керамических изделий, при котором активный процесс рекристаллизации или роста зерен спекаемого вещества не происходит. В результате, полученный продукт имеет мелкозернистую структуру и высокую относительную плотность. Для данного метода используются установки с пуансоном (Рис.1.3) или графитовой формой. В горячем прессовании температура формы и прессуемого порошка задается индуктивным нагревом. Горячее прессование проводится в нейтральной или слабо-восстановительной среде в зависимости от вида керамики.

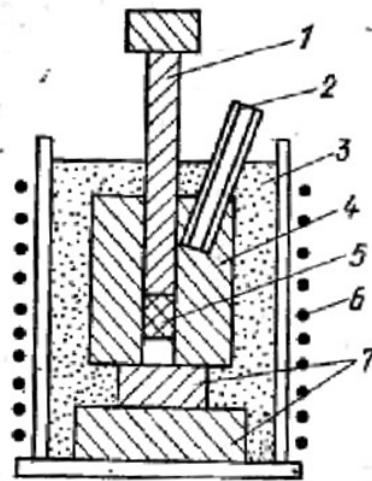


Рис.1.3.Принципиальная схема установки для горячего прессования [10]. 1-графитовый пуансон; 2-трубка для термопары; 3-изоляционная засыпка; 4-графитовая матрица формы; 5-прессуемый порошок; 6-нагреватель; 7-конструкционный детали.

Давление при горячем прессовании должно быть достаточно большим, чтобы обеспечить уплотнение материала, а температура такой, чтобы, с одной стороны, обеспечивалась необходимая скорость исчезновения пор, а с другой, — температура должна быть недостаточно высокой, чтобы вызвать заметную миграцию границ зерен. В зависимости от свойств прессуемого материала горячее прессование осуществляют в диапазоне температур 1200-2000°C [10].

Для обеспечения максимальной эффективности процесса горячего прессования, шихта керамических материалов должна характеризоваться следующим комплексом свойств: высокой дисперсностью, отсутствием

пористых агрегатов частиц, однородностью химического и гранулометрического составов, высокой активностью [16]. Недостатком метода является ограничение возможности изготовления изделий разнообразной формы и длительность процесса нагревания формы и выдержки при прессовании.

Для изготовления посуды, электроизоляторов, канализационных труб, строительного кирпича, то есть для масс, содержащих глину с влажностью 18-26%, подходит метод пластичного формования. Метод обычно осуществляют на ленточных шнековых прессах, а для изделий сложной конфигурации - штамповкой на револьверных или других прессах и ручным формированием в гипсовых формах для архитектурно-художественных деталей.

Важнейшей задачей при пластическом формировании является подбор оптимальной формовочной влажности. Чем сложнее форма изделия, тем при более высокой влажности проводят формование. Для его облегчения иногда в массы добавляют высокопластичные монтмориллонитовые глины [17].

Еще одним методом изготовления керамических изделий является литье. Различают литье из водной суспензии и литье термопластичных шликеров. Шликерным литьем из водной суспензии называют метод формования изделий из концентрированных суспензий с использованием пористых форм. Содержание жидкости в суспензии составляет 50-70 об.%.

Метод заключается в приготовлении литейной суспензии (шликера), заполнении ею формы с последующей выдержкой для набора слоя осадка на стенках формы. Далее производится извлечение заготовки и осуществляется ее сушка. Основным способом регулирования свойств литейных суспензий, не содержащих глину, является изменение pH среды, которое обычно достигается добавлением кислоты, так как в щелочной среде выше вероятность загрязнения материала.

Технология литья термопластичных шликеров, называется также «го-

рячим литьем» и «инжекционным формированием». Метод основан на получении термопластичного шликера, состоящего из твердой фазы и термопластичной связки, которая переходит в жидкотекущее состояние при повышенных температурах, и последующем заполнении шликером полой металлической формы.

Ввиду малой лиофильности оксидных материалов перед приготовлением термопластичного шликера обязательна предварительная термическая обработка исходного порошка при температуре 250 - 300°C для удаления сорбированной влаги. Основу термопластичной связки составляют парафины, твердые жиры, полиэтилен и некоторые смолы.

Спекание

После этапа формования керамические изделия проходят через стадию термической обработки. Во время сушки или начального периода обжига удаляется временная технологическая связка, в том числе вода. Далее осуществляется спекание, при котором протекают процессы образования керамического изделия: его уплотнение, упрочнение, синтез новых фаз и их перераспределение, создание необходимой структуры.

Спекание – это физико-химический технологический процесс, в результате которого под воздействием высоких температур изменяются размеры, форма зерен и пор исходной массы, за счет чего она превращается в прочный и плотный камневидный керамический материал [17].

Обжиг керамических изделий производят без приложения давления либо искровым плазменным спеканием (ИПС).

В первом случае, его еще называют вакуумным спеканием, изготовление заготовок осуществляется из порошкового материала, который спекается в вакууме с целью снижения остаточной пористости и повышения механических свойств.

В зависимости от чувствительности некоторых материалов к действию газовой среды, керамические изделия обжигают в условиях определенных условий.

ленной регулируемой газовой среды. В ряде случаев, изделия обжигают в среде нейтральных газов – аргона и гелия, иногда в восстановительной среде водорода, аммиака и других.

Достоинством метода является простота установки, позволяющая создавать изделия различной формы. Недостаток заключается в отсутствии возможности приложения давления в процессе спекания, в результате чего спеченный материал обладает остаточной пористостью.

Искровым плазменным спеканием или спеканием в разряде плазмы называется метод, осуществляющий совместным воздействием на порошковый материал кратковременного (10^{-3} – 10^{-5} с) мощного (1–100 кДж) электрического разряда между двумя электродами и механического давления. При этом материал в зоне воздействия разогревается до очень высоких температур, вплоть до плазменного состояния (Рис.1.4).

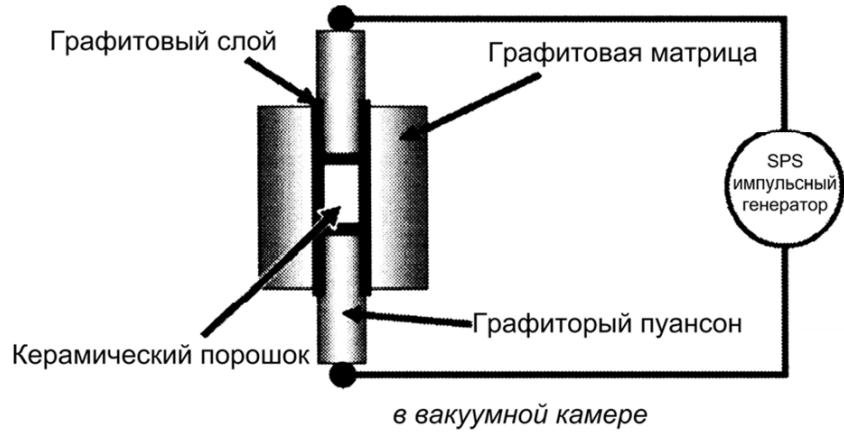


Рис.1.4. Общая схема установки электроимпульсного спекания методом ИПС [15].

Благодаря пропусканию импульсного тока и возникающему при этом «эффекту плазмы разряда» удается реализовать исключительно быстрый предварительный нагрев и кратковременные циклы. Таким образом можно подавить рост зерна и возникновение равновесных состояний, что позволяет получить материалы с недостижимой при традиционных методах спе-

кания композиций с мелкозернистой структурой [18]. Несмотря на экологичность данного метода, он ограничен размером и формой керамических изделий.

1.3. Углеродные нанотрубки, структура, получение, очистка

Структура углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой каркасные протяженные структуры в виде графеновой плоскости, свернутой в цилиндр. Подобные структуры можно рассматривать как большие молекулы, состоящие только из атомов углерода. Главная особенность этих молекул - их форма. Они представляют собой замкнутые цилиндры, в то время как внутренняя полость остается пустой [19].

По числу слоёв углеродные нанотрубки делятся на однослойные (ОУНТ) и многослойные (МУНТ), имеющие два и более графеновых слоя (Рис.1.5) [20].

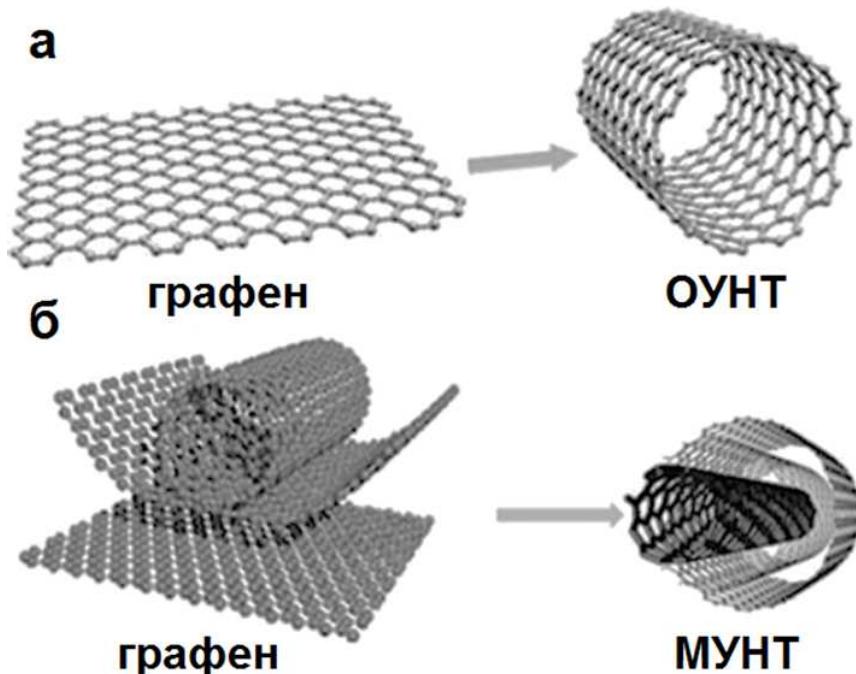


Рис.1.5. а) Однослойная углеродная нанотрубка и б) многослойная углеродная нанотрубка [20].

Углеродные нанотрубки ввиду их высокого отношения длины к диа-

метру трубы (1:1000), можно рассматривать как одностороннюю структуру. Большинство ОУНТ имеет диаметр до 1 нм и состоит из двух областей с различными физическими и химическими свойствами. Первая область - боковая поверхность трубы, вторая - конец, так называемая «шапочка», трубы [21].

Многослойная углеродная нанотрубка может представлять собой либо структуру из нескольких вложенных друг в друга трубок (структура «русской матрёшки») – или «концентрическая» модель, либо структуру, напоминающую свиток из графеновой плоскости – модель «елочки» (Рис.1.6). Число слоев МУНТ теоретически не ограничено, но обычно не превышает десятка или нескольких десятков слоев. Расстояния между графеновыми слоями в многослойной УНТ составляет порядка 0,34 нм, что соответствует расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита [22].

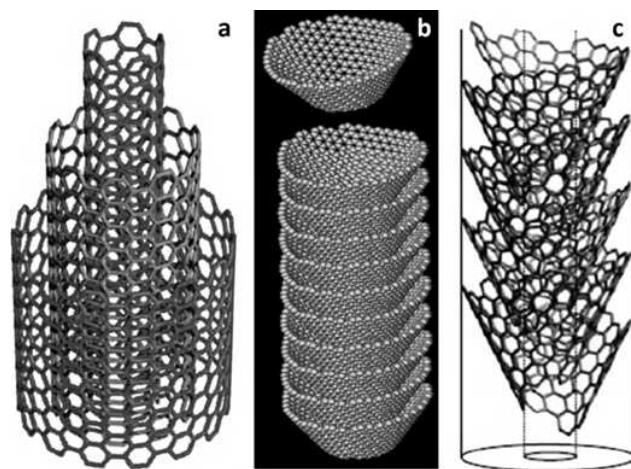


Рис.1.6. Структурная модель МУНТ; (а) «концентрическая» модель; (б) модель «елочки», в которой конусы графена складываются как чашки ; (с) модель «елочки», в которой плоскость графена спирально свернута [22].

ОУНТ и МУНТ имеют тенденцию к агрегации и образованию пучков УНТ вследствие сил Ван-дер-Ваальса. Пучки УНТ обычно содержат несколько десятков трубок и по размерам длиннее и шире, чем составляю-

щие ее УНТ.

Хиральность является важной характеристикой нанотрубок. Она обозначается набором символов (m, n), указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат (Рис.1.7).

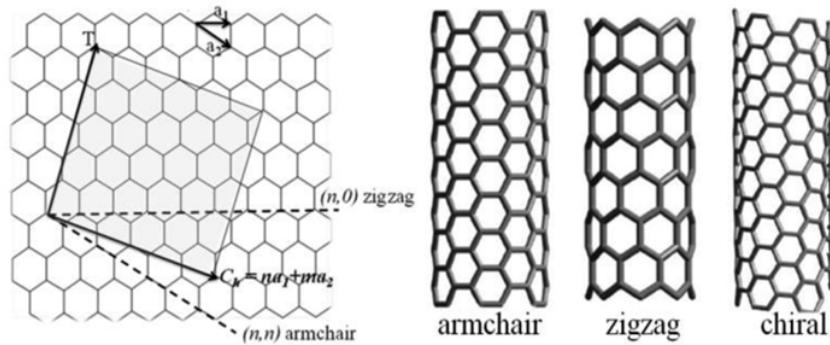


Рис.1.7. Схема «сворачивания» графеновой плоскости для нанотрубок различных типов [23].

Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла α между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Поэтому для полного описания геометрии нанотрубки в этом случае необходимо указывать её диаметр. Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют её диаметр D :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn \cdot \sqrt{\frac{3d_0}{\pi}}} \quad (1.3.1.)$$

Где $d_0 = 0,142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности (m, n) и углом α определяется соотношением:

$$\sin \alpha = \frac{3m}{2\sqrt{m^2+n^2+mn}} \quad (1.3.2.)$$

В зависимости от способа свертывания графенов, в соответствии с хиральным индексом существуют три формы цилиндрических УНТ: ахи-

ральные типа кресла, когда $m=n$ и две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ; ахиральные типа зигзага, когда $m=0$ и две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ; хиральные, когда они пяяляются любой парой сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90° [24].

Размер углеродных нанотрубок в значительной степени зависит от процесса синтеза, так диаметр ОУНТ может варьироваться от 0,3 до 5 нм, а МУНТ - от 10 до 200 нм. Длина углеродных нанотрубок обычно составляет порядка 10 мкм, хотя сообщалось, что удалось получить углеродные нанотрубки длинной около 10-20 см [25]. Кроме количества слоев ОУНТ и МУНТ отличаются по свойствам, качеству и методам синтеза (Таблица 1.2).

Таблица 1.2. Сравнительная характеристика ОУНТ и МУНТ [26-29]

	ОУНТ	МУНТ
Количество слоев графена	Один	От 2 до 10
Необходимость катализатора при синтезе	Да	Не обязателен
Синтез большого количества	Затруднен	Возможен
Качество диспергирования	Диспергированы не полностью	Гомогенное диспергирование
Чистота УНТ	30-50 масс.%	35-95 масс.%
Вероятность образования дефектов	Высокая при функционализации	Наименьшая при синтезе по методу дугового разряда
Термическая стабильность	Низкая, при высоких температурах происходит переход углерода в другую аллотропную модификацию	Высокая, при высоких температурах происходит успешное удаление структуры «бамбука»

По причине низкого выхода и низкой чистоты образующихся ОУНТ многослойные углеродные нанотрубки представляют собой более перспективный армирующий компонент, сочетающий уникальные прочностные

характеристики и возможность выдерживать более высокие температуры, по сравнению с ОУНТ, как при производстве керамического композиционного материала, так и в процессе его эксплуатации. Кроме всего прочего МУНТ имеют относительно низкую себестоимость.

Механические и термические свойства углеродных нанотрубок определяются высокой прочностью sp^2 -связей С–С, рекордно большой плотностью упаковки атомов в графене и отсутствием или малой плотностью дефектов структуры. Именно наличие неизбежно образующихся дефектов определяет реальную прочность изделия.

Экспериментальные измерения и теоретические расчеты, показывают, что нанотрубки, обладающие высоким модулем Юнга и прочностью при изгибе, 10 раз выше чем прочности стали (Таблица 1.3).

Таблица 1.3. Сравнительная таблица механических свойств материалов [30].

Материал	Модуль Юнга (ГПа)	Прочность при изгибе (ГПа)	Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)
Сталь	208	0,4	7,8
Графит (в плоскости)	350	2,5	2,6
МУНТ	1200 [31]; 1280 [32].	150	2,6

Эластическая прочность УНТ до наступления деформации также очень высока. Большинство твердых материалов не выдерживают деформации в 1% или еще меньше из-за распределения дислокаций и дефектов, тогда как УНТ, по результатам теоретических и экспериментальных данных, может выдерживать 15%-ую эластичную деформацию до разрушения.

В зависимости от конкретной схемы сворачивания графеновой плоскости, нанотрубки могут быть как проводниками, так и полупроводниками и демонстрировать целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных и оптических свойств.

Получение УНТ

В настоящий момент активно применяют три основных метода синтеза УНТ- это применение дугового разряда при испарении из графитового электрода, лазерная сублимация графитовых стержней и химическое парофазное осаждение (CVD) [33].

Наиболее популярный метод синтеза нанотрубок проводится в условиях дугового разряда с графитовыми электродами. Дуговой разряд между графитовыми электродами поджигается в охлаждаемой водой камере, при давлении буферного газа (Не или Ar) порядка 500 мм рт. ст. При токе дуги порядка 100 А и напряжении на электродах 25 – 35 В температура плазмы в межэлектродной области достигает значений около 4000 К, что способствует интенсивному испарению поверхности графитового анода [34].

В результате конвекции, обусловленной значительными перепадами температур в области плазмы, окружающей межэлектродный промежуток, атомы углерода уносятся из горячей в более холодную область плазмы, где происходит их сублимация. При этом часть сублимированного углеродного материала принимает форму протяженных цилиндрических структур, представляющих собой свернутую в трубку графеновую плоскость. Этот материал осаждается либо на водоохлаждаемой поверхности разрядной камеры, либо на торцевой поверхности катода, обращенной к аноду.

В качестве катализатора используются как индивидуальные элементы (Co, Ni, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y и Lu), так и их двойные и даже тройные смеси.

Полученный данным методом материал характеризуется высоким содержанием нанотрубок и практически не требует последующей очистки. Описанный метод синтеза нанотрубок отличается простотой реализации и возможностью масштабирования используемых при синтезе установок с целью увеличения ее производительности.

Наряду с электродуговым методом термического распыления графита,

для получения нанотрубок применяется также лазерное облучение поверхности графита в атмосфере буферного газа [35-37]. Графитовая мишень помещается в длинную кварцевую трубку, помещенную в цилиндрическую печь сопротивления, нагретую до температуры около 1000°C. Буферный газ (Не либо Ar) медленно прокачивается вдоль трубы при давлении на уровне 500 мм рт. ст. Облучение торцевой поверхности мишени проводится с помощью неодимового Nd:YAG лазера ($\lambda = 1064$ нм). Динамика развития факела, возникающего в результате лазерной абляции, изучается с помощью несфокусированных, задержанных во времени импульсов излучения ксенонового XeCl-лазера ($\lambda = 308$ нм, длительность импульса 30 нс., плотность излучения 20 мДж см^{-2}). Излучение факела фотографируется в различные моменты его развития с помощью спектрометра. Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области вместе с буферным газом и осаждаются на водоохлаждаемой поверхности медного коллектора. Эти продукты содержат наряду с фуллеренами и графитовыми частицами нанометровых размеров также многослойные нанотрубки с числом слоев от 4 до 24 и длиной до 300 нм.

Метод химического парофазного осаждения (CVD—chemical vapor deposition), используемый для получения УНТ, основан на пиролизе углеводорода над катализатором при температуре 600-800°C [37].

Достоинством метода CVD является простая и экономичная техника синтеза УНТ, проводимая при низкой температуре и внешнем давлении. Метод обеспечивает более четкое управление процессом образования УНТ, в отличие от предыдущих методов. Такие параметры, как температура и градиент температуры, общее и парциальное давление, время протекания реакции, интенсивность охлаждения на выходе из реактора, химический состав газовой смеси, вид пиролизуемого углеводорода позволяют управлять характеристиками продукта для получения УНТ необходимого типа, размера и качества [38]. Метод в большей степени подходит для

крупномасштабного производства.

Источником углерода в методе CVD служат различные углеводороды, которые вместе с буферным газом (Ar , H_2) прокачиваются через реактор. В качестве углеводородов часто используют метан, бутан, этилен, пропилен, ацетилен иmonoоксид углерода [39].

Ключевым условием синтеза нанотрубок методом CVD является природа катализитической системы. Самые популярные из используемых при этом катализаторов являются металлы 3d-группы, например, Fe, Ni, Co, Mo и их бинарные смеси и сплавы с другими металлами (Co/Fe, Fe/Mo, Co/Mo, Fe/Cu). Однако необходимо учитывать не только состав катализатора, но и способ его приготовления и нанесения на подложку [39].

Металлы 3d-группы считаются наиболее привлекательными катализаторами. Это обусловлено специфической способностью переходных металлов к эффективному росту УНТ, вследствие активности катализатора при разложении летучих соединений углерода, способностью формирования метастабильных карбидов, диффузии углерода по металлической частице [40-42].

Основными параметрами, влияющими на структуру, морфологию и свойства продукта являются: состав газовой смеси; природа катализитических систем; температура и давление; продолжительность процесса; условия осуществления фазовых превращений, которая определяется конструкцией реактора.

Пиролиз по способу организации процесса можно разделить на две группы: с нелетучим катализатором и с летучим катализатором. В первом случае активный компонент катализатора вводят в реакционную зону на подложке или носителе в твердом виде, во втором – в виде паров или растворов, распыленных в виде тонких капель [43,44].

В зависимости от конфигурации печи, метод CVD делится на горизонтальный и вертикальный [45].

При проведении синтеза УНТ в горизонтальном CVD реакторе с катализаторами на носителе (или подложке) количество продукта, получаемого на единицу массы катализатора оказывается значительно больше, чем при других методах. Удельный выход УНТ может составлять от 10 до 100 г углерода на 1 г катализатора. Величина удельного выхода при синтезе ОУНТ обычно меньше, чем при получении МУНТ [40]. В качестве носителя в процессе синтеза УНТ часто используют графит, кварц, кремний, карбид кремния, корунд, цеолиты. Одинаковый катализатор работает по-разному на разном носителе. Морфология и структура носителя сильно влияет на выход и качество продукта УНТ.

Синтез УНТ в вертикальном CVD реакторе с «летучими» катализаторами может проводиться двумя способами. В первом, летучие катализаторы вводят в зону пиролиза в виде паров ферроценов, карбонилов, карбоксилатов, ацетилацетонатов, фталоцианинов металлов, а также собственно металлов, испаряемых непосредственно в зону пиролиза. Во втором случае, производится распыление растворов соединений металлов в органических жидкостях, когда пары образуются непосредственно в зоне реакции. Процессы, проводимые распылением растворов соединений называются газофазным или аэрозольным синтезом.

Синтез УНТ в кипящем слое является одним из «нелетучих» методов. Основу системы для синтеза УНТ в кипящем слое составляет вертикальная кварцевая труба с фильтром посередине, над которым потоком газа и нагревом от печи создается псевдоожженный слой. В этом слое происходит смешение потоков газов, а образец реакционной смеси на выходе проверяется масс-спектрометром для контроля протекания процесса [46].

Достоинством синтеза УНТ в кипящем слое является высокий выход УНТ при массовом производстве. Актуальной проблемой данного метода является разработка и синтез катализатора, подходящего для псевдоожжения. Катализаторы могут быть диспергированы на материале подлож-

ки(корунд, оксид магния, цеолит), которые имеют нанопоры размером менее 50 нм. Катализатор для синтеза УНТ при этом может быть приготовлен различными техниками, например, золь-гель методом, методом соосаждения, методом пропитки или металлоганическим химическим паровым осаждением. Размер, кристаллографическая ориентация и химические свойства катализатора влияют на скорость роста и морфологию УНТ.

Процесс получения УНТ в методе CVD протекает в следующей последовательности:

- диффузия прекурсора через тонкий пограничный слой катализатора;
- адсорбция активных форм на поверхности частицы катализатора;
- образование УНТ и газообразных побочных продуктов, вследствие поверхностных реакций;
- десорбция газообразных продуктов от поверхности частицы катализатора;
- диффузия побочных продуктов через пограничный слой в общий поток.

Различные виды взаимодействия катализатора с материалом подложки могут привести к разным механизмам роста УНТ (Рис.1. 8).

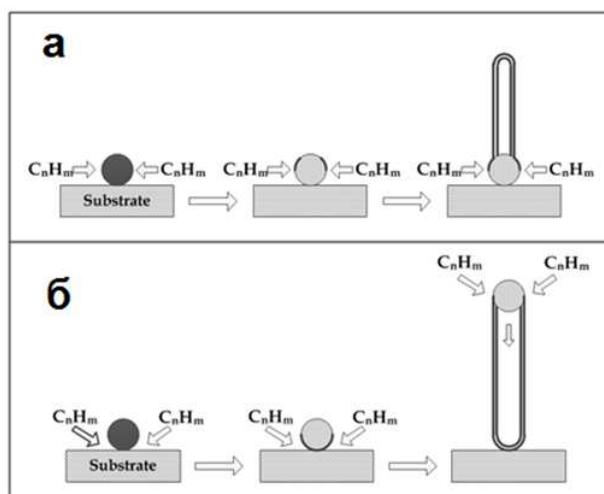


Рис.1. 8. Иллюстрация механизмов образования УНТ в случае нанесения катализатора на подложку: а) «корневого» и б) «вершинного» [46].

Угол контакта между катализатором и материалом подложки можно охарактеризовать как «гидрофобное», - слабое, и «гидрофильтное», - сильное взаимодействие [44]. Если взаимодействие частицы катализатора с материалом подложки сильное, то частица катализатора остается на поверхности подложки, а УНТ растет на ней. Этот механизм роста называется «корневым». Ситуация, когда взаимодействие частицы катализатора с материалом подложки слабое, и частица катализатора, на которой происходит рост УНТ, перемещается вместе с ней, называется «вершинным» механизмом роста.

Методы очистки УНТ

Для повышения эффективности армирования керамики углеродными нанотрубками, их необходимо очищать от остатков катализатора, которые могут ухудшать процесс уплотнения композита. Методы очистки УНТ можно разделить на химические и физические. Наиболее часто используемым методом химической очистки является окисление УНТ в сухих или влажных условиях. При окислении во влажных условиях обычно используют концентрированную кислоту как сильный окислитель. Сухое окисление часто проводится на воздухе, в кислороде, или в другом газе при определенной температуре. Ключевым аспектом при этом является выбор окислителя для процесса травления, основанного на том, что аморфный углерод и углеродные частицы легче окислить, чем УНТ.

Очистка УНТ в жидкой фазе: гомогенный процесс окисления обычно осуществляется в растворе, где углеродные нанотрубы можно хорошо диспергировать. Химическое окисление в жидкой фазе привлекает большое внимание из-за высокой эффективности и простоты процесса. Среди большого количества методов очистки УНТ, основанных на окислении в жидкой фазе, обработка с использованием минеральных кислот является самой популярной [47,48].

Обработка в концентрированной кислоте способствует растворению

частиц катализатора и примесей аморфного углерода, вместе с химической модификацией поверхности УНТ. Показано [49], что время окисления и температура обработки является решающими факторами, определяющими эффективность удаления катализатора.

Длительная обработка при высокой температуре и высокая концентрация кислоты обычно воздействует на дефектные участки поверхности УНТ. Это приводит к уменьшению длины или деструкции структуры УНТ. Однако в случае, когда кислотная обработка УНТ проводится за короткий промежуток времени при низкой концентрации и температуре процесса, то полного удаления частиц катализатора достичь не удается [50].

Взаимодействие УНТ с кислотой также ведет к увеличению удельной поверхности УНТ. Это связано с раскрытием кончиков УНТ и удалением частиц металла из них. Замечено, что кратковременная кислотная обработка (30 мин.) в концентрированной азотной кислоте HNO_3 , эффективно растворяет частицы катализатора и открывает кончики УНТ, не вызывая значительного структурного разрушения УНТ [49] [50].

В процессе очистки HNO_3 воздействует на дефектные участки МУНТ и при дальнейшем окислении по реакции (1.3.1) растягивает УНТ, приводя к увеличению межслойного расстояния в ее структуре:



Частицы катализатора, используемого при синтезе УНТ методом CVD, обычно наносятся на оксиды, такие как кварц и корунд, обеспечивающие необходимую активность катализатора. После проведения процесса синтеза кварц легко растворяется в травителе, содержащем плавиковую кислоту HF.

Полное удаление кварца при использовании раствора HF (5%) происходит в течение 5 мин [51]. Однако обработка УНТ в течение 60 мин при 550°C в HF может удалить и некоторое количество аморфного углерода. Сообщаются аналогичные результаты успешного удаления примеси цео-

литовой подложки плавиковой кислотой без повреждения структуры УНТ [52].

Кроме раствора кислот могут быть использованы перманганат калия $KMnO_4$ и пероксид водорода H_2O_2 . Поверхность углеродных нанотрубок также можно окислить при использовании катионов с достаточно высоким потенциалом окисления. Степень окисления зависит от окислительно-восстановительного потенциала системы, а также от структурной особенности углеродных нанотрубок [53-55].

Очистка углеродных нанотрубок с окислением в жидкой фазе всегда приводит к химической модификации поверхности углеродных нанотрубок. Так, при кислотной обработке углеродные нанотрубки могут быть разбиты на более короткие фрагменты [56]. Модификация поверхности углеродных нанотрубок коррелирует с повышением времени и температуры окисления.

Очистка УНТ в газовой фазе чаще всего проводится в атмосфере сухого или влажного воздуха [57,58], углекислого газа [59] и водорода [60].

Наиболее популярным методом очистки углеродных нанотрубок является окисление на воздухе. Термическое окисление на воздухе при умеренной температуре эффективно удаляет не только аморфный углерод, но и другие примеси, содержащиеся в УНТ. Однако присутствие кислорода приводит к повреждению стенок нанотрубок и ослаблению связи между пучками углеродных нанотрубок.

Т.к. аморфный углерод обычно разлагается при $480\text{-}500^\circ C$, процесс прокаливания начинают с $480^\circ C$. При окислении УНТ на воздухе, активность структуры кончиков УНТ с пентагоном и гептагоном, а также аморфного углерода больше, чем цилиндрических стенок УНТ. Используя селективное окисление, аморфный углерод можно отделить от пучков УНТ.

По результатам [57] полученным в ходе прокаливания УНТ на возду-

хе в температурном диапазоне от 480 до 750°C, с повышением температуры прокаливания увеличивается удельная поверхность МУНТ, но падает при приближении к 750°C. Увеличение удельной поверхности может быть связано с раскрытием внутреннего канала, и, следовательно, с разрушением цилиндрической стенки УНТ. При температурах прокаливания близких к 750°C, 90% общего количества УНТ оказывается потерянным, и структура УНТ сильно повреждается.

Селективное удаление аморфного углерода при очистке УНТ обеспечивается мягким окислением по реакции (1.3.2) в углекислом газе при температуре 600°C :



Аморфный углерод можно удалять посредством обработки при высокой температуре в атмосфере водорода. При окислении на воздухе, аморфный углерод превращается в углекислый газ, в то время как при водородной обработке получается метан.

Использование аммиака вместо водорода приводит не только к удалению углеродной примеси, но и к восстановлению поврежденной стенки УНТ за счет сильного ван-дер-ваальсового взаимодействия между нанотрубками. Преимущество аммиака над водородом состоит в его пожаробезопасности и в простоте процедуры очистки нанотрубок [59].

Окисление аморфного углерода в газовой фазе является более контролируемым процессом, по сравнению с влажным окислением. В отличие от жидкофазного окисления, при окислении в газовой фазе преимущественно окисляется поверхность УНТ без появления дефектов стенок [61]. Это позволяет очищать УНТ, выпрямляя (распутывая) пучки нанотрубок, что не осуществимо при их кислотной обработке. Кроме того, процесс очистки УНТ в газовой фазе не требует комплексных сложных аппаратов, фильтрации или дополнительных процессов разделения после обработки. Поэтому очистка УНТ в газовой фазе считается одним из наиболее многообещаю-

щих методов, способных решить проблему низкого выхода УНТ после очистки.

Известно, что включение в УНТ галогенов также обеспечивает селективность окисления углеродной примеси. Бромирование признается одной из наиболее эффективных процедур при очистке УНТ. Интеркалирование бромом обычно происходит на поверхности, в которой присутствует большое количество дефектов. Поскольку большинство дефектов находится на аморфном углероде и других углеродных примесях, бром с наибольшей вероятностью будет интеркалировать именно в этих зонах.

Процесс бромирования УНТ, протекающий при совместном окислении на воздухе при температуре 550°C, увеличивает реакционную активность УНТ. Благодаря различной степени окисления бромированных участков с дефектами и обычных участков УНТ, происходит эффективное удаление аморфного углерода [62].

Физические методы очистки: для минимизации повреждения, к которым приводят способы очистки УНТ прямым окислением, используют физические методы очистки, которые включают себя, центрифугирование, фильтрацию, хроматографию, а также ультразвуковую обработку [62,63].

Все эти методы, к тому же, позволяют диспергировать пучки нанотрубок на более мелкие, а также снизить толщину УНТ, уменьшая число графеновых слоев после обработки.

Наличие УНТ одинаковых размеров (длина и диаметр), имеет ключевое значение для приготовления наноустройств на основе этих нанотрубок. Фильтрация с мембраной, имеющей узкое распределение пор по размеру, служит для разделения УНТ от примесей и фракционирования УНТ по их длине [64]. Метод фильтрования также позволяет отделить предварительно окисленные и переведенные в раствор примеси от основной массы УНТ.

Очистку и разделение по длине УНТ можно проводить также с помощью хроматографии. Высокоэффективная жидкостная хроматография и

вытеснительная хроматография являются широко используемыми методами для успешного разделения УНТ по длине [65,66]. Ультразвуковая обработка, используемая для очистки подробно описана в разделе диспергирование УНТ.

Мягкие условия окисления, используемые в физических методах удаления примесей УНТ, обычно приводят к менее эффективной очистке, по сравнению с результатами химических методов. Однако достоинством физических методов является одновременное удаление примесей как наночастиц катализатора, так и аморфного углерода, тогда как стенки УНТ не подвергаются химической модификации.

Функционализация УНТ

Функционализация УНТ представляет собой присоединение функциональных групп к поверхности УНТ путем взаимодействия УНТ с кислородом, фтором, озоном, воздухом, кислородсодержащими кислотами и некоторыми кислородсодержащими соединениями. Это взаимодействие позволяет разделить спутанные УНТ и даже сростки ОУНТ, тем самым способствует диспергированию трубок в водных или органических растворах.

Функционализация УНТ подразделяется на функционализацию с присоединением функциональных групп к открытым кончикам трубки, и функционализацию с присоединением функциональных групп к ее боковым поверхностям.

По прочности связи процессы присоединения к УНТ делят на две группы: с образованием прочных ковалентных связей и без образования таких связей.

Основными видами химической ковалентной функционализации являются реакции окисления, фторирования и амидирования. После взаимодействия УНТ с кислотой в процессе функционализации присоединяются главным образом такие функциональные группы как: $-C(O)OH$, $-C=O$ и

-С–ОН. За счет частичной ионизации, эти группы создают небольшой поверхностный отрицательный заряд, вызывающий отталкивание трубок друг от друга и стабилизирующий их дисперсию [67].

Группы CF, -CF₂ и -CF₃ образуются на поверхности УНТ при их фотографировании. Такие группы имеют различную степень ионности связи и поэтому легко различимы спектральными методами. В результате такой функционализации, трубы приобретают свойства диэлектриков, становятся полярными и теряют способность образовывать сростки.

Диспергирование УНТ

Во избежание образования агломератов УНТ необходимо подвергать процессу диспергирования. Агломераты УНТ, возникающие за счет сил Ван-дер-Ваальса, отрицательно сказываются на физико-механических свойствах полученных композитов. Во время механической деформации индивидуальные нанотрубки внутри агломерата могут скользить друг относительно друга (эффект проскальзывания), за счет чего уменьшается эффективность передачи нагрузки в наполнитель УНТ.

Диспергирование МУНТ может осуществляться двумя основными методами: механическим и химическим. При использовании механического метода происходит не только диспергирование МУНТ, но и деление его на более короткие фрагменты. В химическом методе для изменения величины адгезии или уменьшением скопления МУНТ используют растворы ПАВ или функционализацию нанотрубок.

Среди механических методов диспергирования МУНТ ультразвуковая (УЗ) обработка является наиболее популярной. В лабораториях, часто используют ультразвуковые ванны и ультразвуковые зонды. Принцип этого метода следующий: когда ультразвук распространяется через серии сжатия и релаксации, затухающие волны стимулируют молекулы раствора, через который они проходит. Возникновение ударных волн приводят к «расслоению» индивидуальных наночастиц, локализованных во внешней

части УНТ, или агломератов, в результате чего происходит отделение индивидуальной наночастицы от ее пучка [68].

Если ультразвуковая обработка протекает очень интенсивно или слишком долго, нанонтрубка может серьезно повредиться, особенно когда использован ультразвуковой зонд. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рис.1.9в) подтверждает, что ультразвуковая обработка в течение длительного времени приводит к значительному повышению интенсивности D-моды, которая отвечает за образование дефектов на поверхности УНТ. В крайних случаях, слои графена УНТ могут быть полностью разрушены и нанотрубки превращаются в аморфные углеродные нановолокна [69].

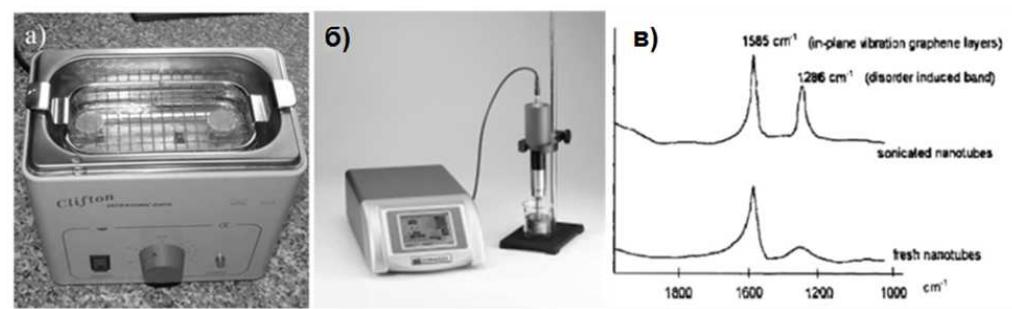


Рис.1.9. а) ультразвуковая ванна ;б) ультразвуковая зонд; в) Спектры комбинационного рассеяния света УНТ перед и после обработки.

Исследования структуры УНТ после ультразвуковой обработки показывают высокую концентрацию дефектов УНТ, таких как изгиб и растяжение нанотрубок или удаление внешнего поверхностного слоя УНТ. Это объясняется тем, что внешние слои поглощают большую часть ультразвуковой энергии и служат защитными слоями для внутренних слоев. Мера структурного повреждения также зависит от растворителя. Это связано с различиями энергического переноса в процессе кавитации для различных растворителей.

Ультразвуковая обработка МУНТ рассматривается как один из самых

эффективных методов избавления УНТ от аморфных примесей. В ходе высокоэнергетической ультразвуковой обработки в присутствии подходящего растворителя, такого как дихлорметан, о-дихлорбензол, осуществляется взаимодействие растворителя с МУНТ, что приводит к увеличению его растворимости в этой среде. Ультразвуковая обработка обычно увеличивает выход МУНТ, в то время как агломераты наночастиц углерода почти не наблюдаются [70].

Химический метод диспергирования МУНТ включает кислотную обработку, функционализацию другие методы. Для образования стабильных водных дисперсий УНТ чаще всего используют поверхностное активное вещество (ПАВ). Эти вещества содержат гидрофильную и гидрофобную группы, связываются с поверхностью трубок и способствуют разрушению их сростков. Процесс протекает медленно и интенсифицируется за счет УЗ обработки. Однако ПАВ может вносить нежелательные примеси, которые влияют на процесс синтеза, а также на свойства получаемого керамического композита.

Сообщалось [25] что нанотрубки могут быть диспергированы в водном коллоиде или в воде в концентрациях порядка нескольких граммов на 1 л водорастворимого линейного полимера. Этот процесс приводит к гомогенному диспергированию УНТ, что может обеспечить высокую межфазную прочность в керамическом нанокомпозите.

1.4. Керамический композиционный материал на основе корунда, армированный МУНТ

К высокоогнеупорной оксидной керамике относится керамика, имеющая температуру плавления выше 1770°C . Это керамика на основе оксида алюминия, оксида магния, диоксида циркония и др. Большая часть такой керамики имеет достаточно высокую механическую прочность, высокое удельное электросопротивление (10^{11} - 10^{13} Ом.см); сохраняет доста-

точно высокие прочностные свойства при нагревании до температур, составляющих примерно 80-90 % от температуры ее плавления, демонстрирует высокую стойкость в химических средах в широком интервале температур [10].

Среди оксидной керамики, керамика на основе оксида алюминия является наиболее распространенным видом благодаря оптимальному сочетанию механических, электрофизических и химических свойств и доступности сырья.

Оксид алюминия или глинозем имеет несколько кристаллических модификаций, включающий α -, β - и γ - Al_2O_3 . Причем α - и γ - Al_2O_3 представляют собой чистый оксид алюминия, а β - модификацией условно называют группу алюминатов с высоким содержанием оксида алюминия. Переход из γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 сопровождается объемным сжатием на 14,3%, поэтому для снижения усадки изделий в процессе спекания технический глинозем предварительно обжигают при 1450-1550°C [10].

В природных условиях в виде минералов встречается только α - Al_2O_3 , который кристаллизуется в тригональной сингонии. Кубический γ - и гексагональный β - Al_2O_3 являются нестабильными модификациями, которые при нагреве выше 1500°C переходят в α - Al_2O_3 .

Форма γ - Al_2O_3 получена при термической обработке гидратов оксида алюминия (бемита или гиббсита). Гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет волокнисто-лучистую, чешуйчато-таблеточную (иногда шестиугольно-таблеточную) форму кристаллов. Моногидрат глинозема бемит (γ - AlOOH) содержится в огнеупорных глинах и в некоторых бокситах. γ -бемит стабилен при атмосферном давлении и температуре ниже 500°C. При кристаллизации образует ромбические системы, имеет слоистую структуру, в которых атом алюминия находится в окружении шести атомов кислорода. Твердость природного бемита по Моосу составляет 3,5-4,0, истинная плотность -3,01-3,06 г/см³. По мнению многих исследователей, превращение гиббсита в α -

Al_2O_3 является сложным процессом, и происходит через ряд промежуточных фаз [71].

α -бемит ($\alpha\text{-AlOOH}$) является также моногидратом, как и γ - бемит, но отличается более плотной гексагональной упаковкой атомов кислорода, каждый из которых связан с тремя атомами алюминия, образуя октаэдры. При нагреве α -бемит переходит непосредственно в гексагональный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [71].

Керамику, состоящую из оксида алюминия называют корундовой керамикой, в соответствии с названием природного минерала корунда, представляющего собой чистый оксид алюминия – $\alpha\text{- Al}_2\text{O}_3$. Термическое расширение корунда в интервале 20-1000°С составляет $8\text{-}8.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Термическое расширение при высоких температурах из-за отсутствия высокотемпературных полиморфных превращений происходит равномерно. Теплопроводность корунда с повышением температуры значительно уменьшается.

Корунд имеет высокую химическую стойкость по отношению к кислотам и щелочам. Он не реагирует с плавиковой кислотой при нормальной температуре, устойчив к действию большинства расплавов щелочных металлов.

Прочностные характеристики корундовой керамики варьируются в широких пределах и определяются свойствами исходного порошка (его чистоты, дисперсности, активности) и технологией получения материала. Предел прочности при изгибе корундовой керамики, полученной из технического глинозема путем прессования и спекания, не превышает 450 МПа. Трещиностойкость корундовой керамики в меньшей степени зависит от технологии изготовления и не превышает 3 МПа·м^{0,5} [72]. Подробнее характеристики корундовой керамики представлены в Таблица 1. 4.

Таблица 1. 4. Свойства корундовой керамики [10]

Свойство	Характеристики при различных условиях
Плотность, г/см ³	3,96
Температура плавления, °C	2050
Коэффициент теплопроводности, Вт/м. град	30,14 (100°C) 12,4 (400°C) 6,4 (1000°C)
Удельное электросопротивление, Ом·м	3.10 ¹² (100°C) 9. 10 ⁻² (1300°C)
Модуль упругости, ГПа	374 (20°C) 315 (1000°C) 147 (1500°C)
Предел прочности при изгибе, МПа	до 650 (20°C) 50 (1500°C)
Микротвердость, ГПа	до 26 (20°C)

Различные добавки в виде оксида или солей обычно вводят в корунд с целью снижения температуры спекания, изменения характера кристаллизации при спекании, или повышения механических характеристик корундовой керамики. Добавка MgO лучше всего сдерживает рост кристаллитов корунда. При введении в шихту 0,5–1% MgO размер кристаллитов спеченной керамики не превышает 2–10 мкм [73,74]. Это объясняется образованием на поверхности зерен корунда микронных прослоек магнезиальной шпинели, задерживающих рост кристаллов. Мелкозернистая структура корунда с добавкой MgO улучшает механические свойства корунда. Снижение температуры спекания корунда при введении MgO не наблюдается.

В последнее время все большее распространение получает добавка ZrO₂ в оксидную керамическую матрицу [75,76]. Применение мелких неагрегированных монофракционных порошков α - Al₂O₃ с размером частиц в

дели микрометра, полученных химическими методами осаждения при одновременном введении ZrO_2 , позволяет получить керамику с крайне мелкими кристаллитами и высокими механическими свойствами. Предел прочности при изгибе такой керамики примерно вдвое превышает прочность традиционных промышленных корундовых изделий. Трещиностойкость диоксида циркония порядка $8-10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [77]. Диоксид циркония имеет две модификации: тетрагональную и моноклинную. Частичная стабилизация с помощью, например, 3 мол. % Y_2O_3 переводит диоксид циркония в метастабильное состояние, в котором он находится в тетрагональной форме. Под влиянием напряжения на конце трещины, частицы диоксида циркония переходят в моноклинную форму с заметным увеличением объема, вследствие чего возрастает трещиностойкость материала.

Как и в случае других видов керамики, все дефекты, поры, мелкие трещины связаны с одним недостатком корунда- хрупкостью. Прочные связи в корундовой матрице препятствуют скольжению атомных слоев относительно друг друга, следовательно, материал теряет деформируемость. Когда приложенная нагрузка превосходит допустимую нагрузку на растяжение и сдвиг, корунд легко трескается и разрушается [78].

Актуальной проблемой на сегодняшний день является устранение микроскопических дефектов, таких как поры, агломераты, химические примеси, которые становятся источниками зарождения трещин в керамике. Применяются различные способы для повышения прочности и ударной вязкости корундовой керамики. Одним из перспективных направлений является создание композитов на основе керамической матрицы, армированных волокном, в том числе углеродными нанотрубками. МУНТ чаще используются как армирующий компонент для приготовления композитов, чем ОУНТ. Высокая стоимость, низкая термическая устойчивость, и трудность обеспечения гомогенного распределения ОУНТ приводят к снижению степени их применения.

Для армирования обычно используются различные виды МУНТ, диаметр которых составляет от 5 до 124 нм и длина от 0,4 до 160 мкм при достаточно высокой чистоте (80-98%) [79]. Чаще используются прекурсоры γ - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 [80] являющиеся низкотемпературными метастабильными формами корунда, которые переходят в корунд при нагревании до температуры выше 1150-1200°C. Кроме того γ - Al_2O_3 форма, имеющая мелко-размерные частицы и высокую удельную поверхность активно спекается с получением уплотненного композита.

Применяются различные методы обработки МУНТ перед тем, как ввести их в порошок композита. Кислотная обработка, термообработка в газовой среде и ультразвуковая обработка в растворе ПАВ являются самыми популярными методами. Обычно для обработки МУНТ используются концентрированные кислоты, в частности, серная кислота, азотная кислота или их смесь. Достоинствами кислотной обработки являются эффективность удаления металлического катализатора, функционализация поверхности МУНТ, за счет которой трубки легче подвергаются диспергированию. В то же время для этого метода характерны некоторые недостатки - повышенная сложность приготовления композита, кроме того, МУНТ могут быть сильно повреждены (Рис.1.10) [81].

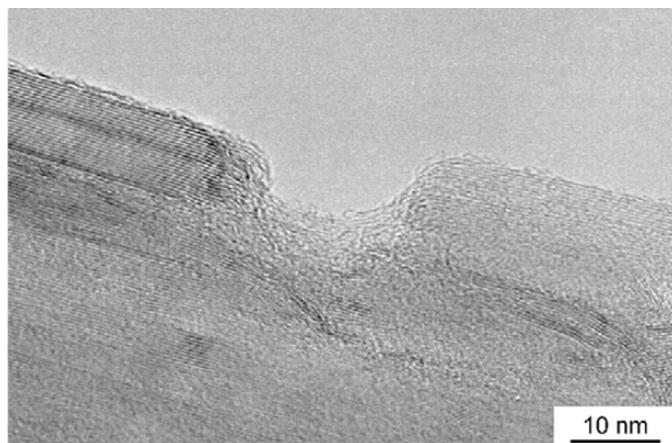


Рис.1.10. Поврежденный МУНТ после кислотной обработки.

Кроме кислотной обработки, популярной является термообработка

нанотрубок на воздухе и в других газах, которая происходит при температуре от 190 до 600°C, в течение 1- 4 часов.

Приготовление керамической шихты с МУНТ заключается во введении МУНТ и последующем смешении для достижения равномерного распределения МУНТ во всем объеме порошка. Для этой цели применяются ультразвуковая обработка в растворе ПАВ, и смешение суспензии МУНТ-порошок Al₂O₃ в планетарной или шаровой мельнице [82,83].

Используют различные традиционные и современные методы приготовления композиционных материалов на основе корунда, армированных МУНТ. За рубежом получение композитов «керамика-УНТ» чаще всего проводится с использованием технологии высокотемпературного горячего прессования. Горячее прессование приводят в вакууме или аргоне, при давлении 20-50 МПа, в области температур 1300-1850°C.

Для большинства нанокомпозитов типа корунд-УНТ, углеродные нанотрубки синтезируют отдельно и затем вводят в микро- или в нанопорошок исходного корунда. Считается, что данный традиционный метод получения нанокомпозитов не обеспечивает однородного распределения УНТ в корундовой матрице. Поэтому авторы работ [84,85] использовали прямой метод CVD синтеза УНТ в корундовой шихте. В этом случае УНТ растут и сразу включаются в матрицу корунда непосредственно во время синтеза. В реакционный газ или в исходный порошок при высокой температуре вводят переходные металлы (Fe, Ni, Co, Mo) с целью получения сложных катализаторов (Mg_{1-x}Co_xAl₂O₄ [86], Co/Mo-MgAl₂O₄ [87], Al_{2-x}Fe_{2x}O₃ [88]). В этом случае синтез порошка Al₂O₃ сопровождался ростом двухслойных УНТ или однослойных УНТ непосредственно в порошке. В процессе синтеза был сформирован сложный катализатор Al_{2-2x}Fe_{2x}O₃, который при селективном восстановлении его в атмосфере H₂-CH₄ стимулировал образование УНТ непосредственно в керамическом порошке. Далее синтезированный порошок подвергали горячему прессованию. Получен-

ные композиты $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/4,8$ масс. % УНТ и $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/5,7$ масс. % УНТ имели плотность 88,7 и 87,3%, соответственно. Однако при горячем прессовании часть УНТ разрушалась и образовывался слой аморфного углерода на границе зерен (Рис.1.11). Однако механические свойства полученных композитов при этом изменялись незначительно.

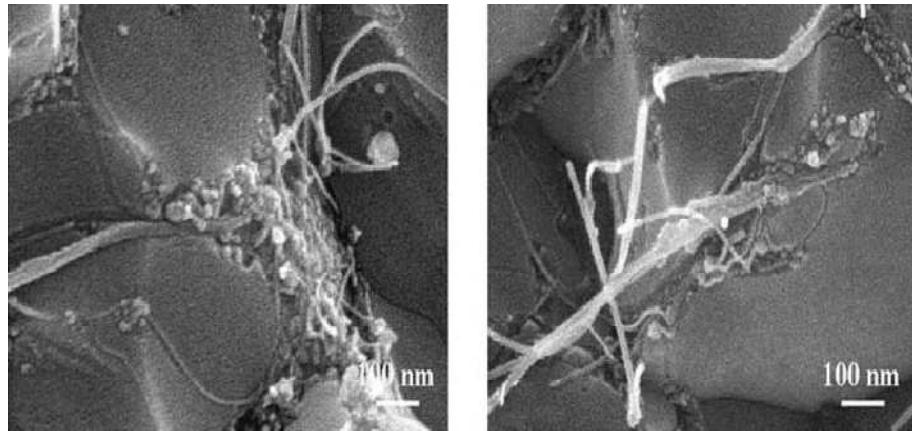


Рис.1.11.СЭМ- изображение поверхности трещины композита $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/4,8$ масс. % УНТ, полученного горячим прессованием [85].

Достоинством этого подхода является гомогенное распределение УНТ во всем объеме композита. Недостатком - сложность контроля количества и качества УНТ, а также загрязнение композитов металлическими примесями. Использовали однослойные или двухслойные углеродные нанотрубки, которые имеют низкую термическую устойчивость, из-за чего при горячем прессовании происходит образование нежелательного аморфного углерода между зернами корунда, который снижает механические свойства корундового композита.

Корундовые композиты с содержанием 5-20 об. % МУНТ в работе [89] были приготовлены горячим прессованием (1300°C , в течение 1 часа). Дополнительно была проведена термическая обработка МУНТ на воздухе при температуре 640°C , в ходе которой был удален аморфный углерод, что облегчило процесс дальнейшего диспергирования МУНТ. В результате трещиностойкость композита с 5 об. % МУНТ, а также прочность при изгибе составили соответственно $5,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и 654 МПа, что на 25% и 100%

выше, чем исходного корунда.

В работе [90] МУНТ после кислотной обработки подвергали ультразвуковому воздействию в растворе ПАВ (додецилсульфат натрия). Композиты изготавливали горячим прессованием под давлением 40 МПа и температуре 1600°C в течение 1 ч. По результатам СЭМ, МУНТ были обнаружены в порах, на границах зерен, а также внутри зерен корунда (Рис.1. 12). В итоге трещиностойкость полученного композита, содержащего 2 масс.% МУНТ, в два раза превзошла значения трещиностойкости исходного корунда. Данный результат можно связать с влиянием гомогенного распределения МУНТ в композите, которое было обеспечено УЗ диспергированием в растворе ПАВ. Эксперименты показали, что покрытие углеродных нанотрубок ПАВ-ом способствовало эффективному преодолению гидрофобности УНТ и, следовательно, повышению их растворимости в водных растворах.

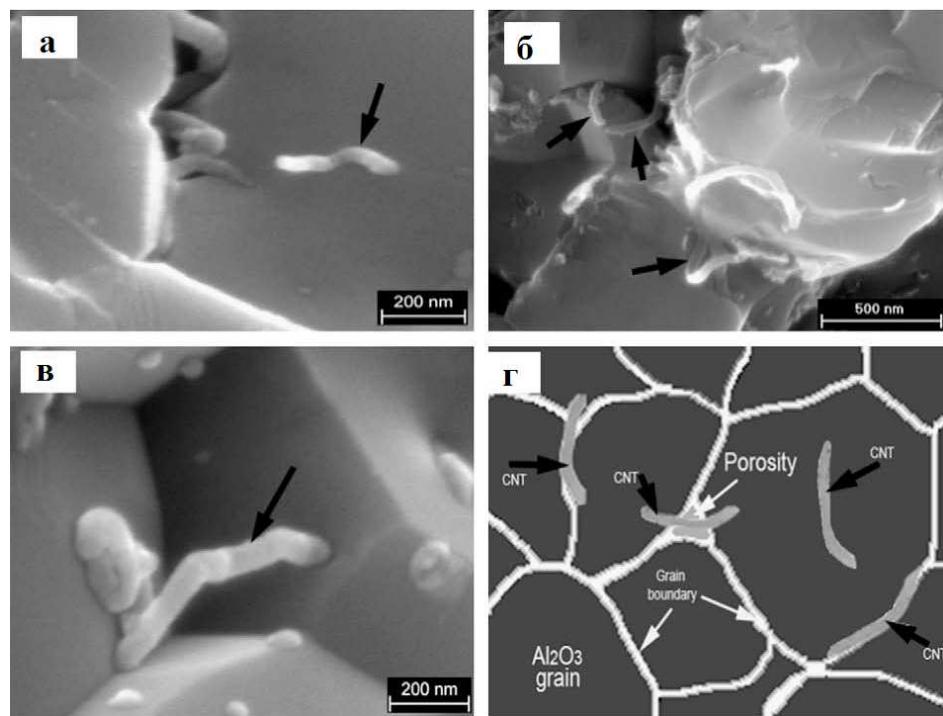


Рис.1. 12. а) МУНТ заполняют поры; б) МУНТ на границе зерна; в) МУНТ входит внутрь зерна, г) схема расположения МУНТ [90].

В работе [91] корундовый композит с различными содержаниями МУНТ (2 - 5 % масс.) и углеродной сажей в количестве 2 масс % получали искровым плазменным спеканием (ИПС) при 1800°C в течение 3 минут под давлением 75 МПа. Размер зерна композитов с МУНТ оказался заметно меньше чем размер зерен чистого корунда и снижался в зависимости от содержания МУНТ (Рис.1. 13).

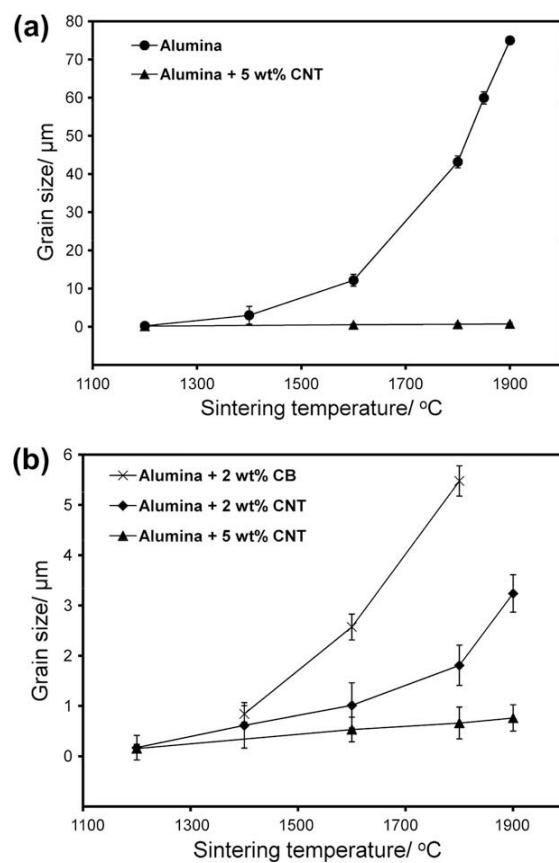


Рис.1. 13. Зависимость размера зерна композита (а) с добавками УНТ ; (б) с добавками УНТ и углеродной сажи от температуры синтеза [91].

В работе [92] был получен композиционный материал на основе оксида алюминия, армированного 0,1% масс. МУНТ методом ИПС при 1300°C в течение 5 мин. Введение 0,1 % масс. увеличивает трещиностойкость композита на 32,4% от 3,7 до 4,9 МПа·м^{1,2}. В работе [81] приготовлен композит из гидроксидов алюминия и магния, с МУНТ методом ИПС при 1500°C в течение 10 минут. Введение 0,9% об. МУНТ приводит в повышение

нию трещиностойкости до 5,9 МПа·м^{1,2}.

Использование ИПС метода позволяет эффективно сохранять нанокристаллический корунд, и предотвратить разрушение МУНТ при спекании за счет кратковременности процесса.

Горячее прессование и искровое плазменное спекание являются самыми перспективными методами для получения композитов. Однако оба метода требуют использования дорогостоящего оборудования и имеют ограничения по размерам и формам образцов. В последнее время, в некоторых статьях продемонстрировано, что композиты на основе корунда, армированные углеродными наноструктурами могут быть получены спеканием без приложения давления.

В работе [93] были приготовлены композиты на основе оксида алюминия с 1-5 % об. МУНТ спеканием в аргоне без приложения давления в диапазоне температур 1500-1600°C в течение 1-2 ч. Показано, что композит МУНТ/Al₂O₃, содержащий 1 об. % МУНТ, достигает прочности при изгибе и трещиностойкости 540 МПа и 4,1 МПа·м^{1/2} соответственно, что в 1,5 – 2 раза выше, чем до корунда.

Присутствие МУНТ сдерживает рост зерен корунда (Рис.1.14). Однако, по-видимому, в работе [93] не достигнуто однородное распределение МУНТ, так как при содержании нанотрубок в количестве 3-5 об. % МУНТ прочность композита становится ниже, чем композита, содержащий 1 об. % МУНТ. Авторы работы [93] предполагают, что пучки МУНТ в композите в количестве 3-5 об. % представляет собой микроструктурные дефекты и являются причиной уменьшения прочности композита.

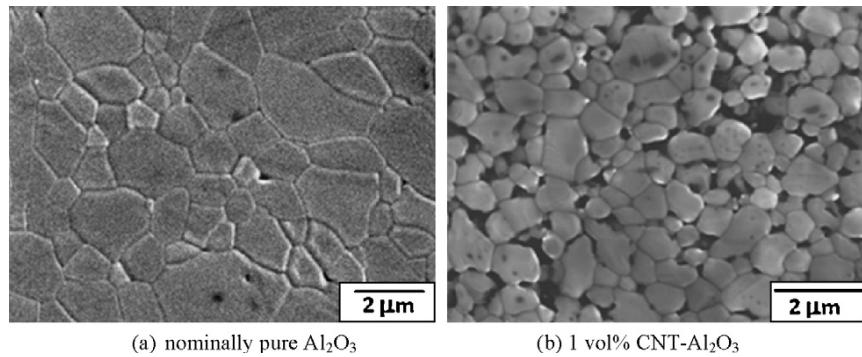


Рис.1.14. (а) чистый корунд; (б) корунд с 1% об. МУНТ

В работе [94] представлены композиты на основе корунда, армированные 3 об. % МУНТ, полученные спеканием в атмосфере Ar без приложения давления при температуре 1550°C в течение 2-х часов). Шихтой служил порошок α - Al_2O_3 , содержащий в качестве добавки 0,1% MgO и углеродные нанотрубки. Было установлено, что с увеличением содержания МУНТ прочность при изгибе увеличивается и при содержании 1,5 об. % МУНТ достигает максимального значения, что на 40% превышает значение прочности для чистого корунда. Трециностойкость достигает максимальное значение $4,68 \text{ MPa.m}^{1/2}$ для композита с содержанием МУНТ в количестве 3 об. %. Механизм упрочнения связан с образованием мостиков МУНТ между границами зерен (Рис.1.15).

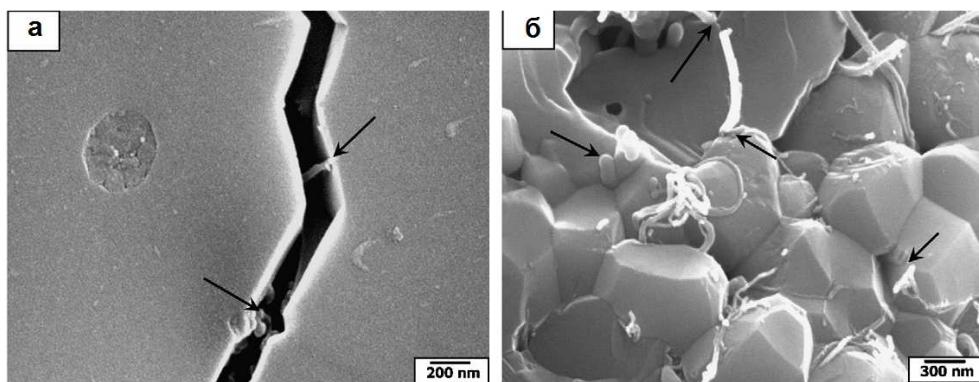


Рис.1.15. СЭМ изображение композита с 3 об. % МУНТ (а)- граница раздела между зернами, соединенная мостиками МУНТ: (б)- поверхность трещины, содержащая выходы МУНТ [94].

Механизм упрочнения композита углеродными нанотрубками

В целом, механизмы упрочнения композитов волокнами достаточно

хорошо известны. Керамический композит, армированный волокнами, демонстрирует три главных механизма упрочнения:

- отклонение трещины;
- создание “мостиков” через трещины;
- вытягивание волокна (УНТ) относительно поверхности трещины.

На Рис.1. 16 приведены микрофотографии, демонстрирующие результаты действия этих механизмов.

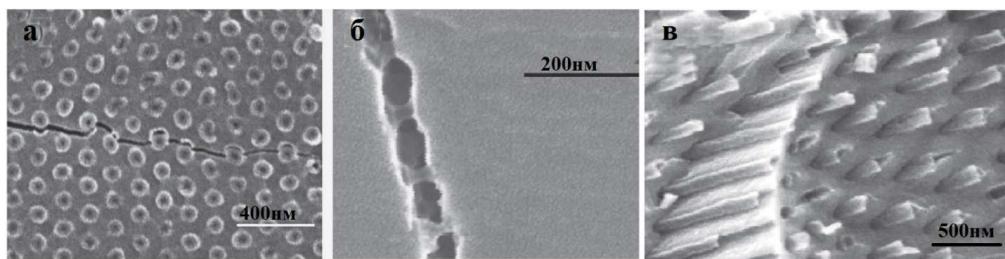


Рис.1. 16. Микроструктура композита, армированного УНТ демонстрирует механизмы упрочнения композита; (а)-отклонение трещины;(б)- создание “мостиков” через трещины (в)- вытягивание УНТ относительно поверхности трещины [95].

Рассмотрим, как трещина проходит в композите, армированном волокном. Образование трещины начинается в хрупкой керамической матрице. Когда трещина достигает волокна, может происходить два явления. Если энергия взаимодействия между матрицей и волокном высокая, микротрещина распространяется через волокно, вызывая хрупкое разрушение композита. В этом случае, армирование волокнами не имеет никаких преимуществ.

Другая ситуация возникает, когда энергия взаимодействия между матрицей и волокном слабая. рис. 1.17 демонстрирует стадии механизма упрочнения керамического композита, содержащего волокна для случая такого слабого взаимодействия. На границе раздела происходит расслоение, трещина временно останавливается, а ее энергия идет на образование новой поверхности (рис.1.17а). Когда нагрузка повышается, матрица с другой стороны волокна начинает трещать, но волокно еще способно перено-

сить нагрузку через поверхность трещины (рис.1.17b). Это явление называется созданием “мостика” через трещину. Волокно разрушается обычно в месте, которое находится вдали от плоскости трещины, в участке материала содержащего случайный дефект, и трещина продолжает расти (рис.1.17c). При дальнейшем увеличении нагрузки, волокно вытягивается из матрицы (рис.1.17d). Последняя стадия требует увеличенной энергии для преодоления силы трения между матрицей и волокном, в связи с чем наблюдается повышение уровня прочности керамического композита [96].

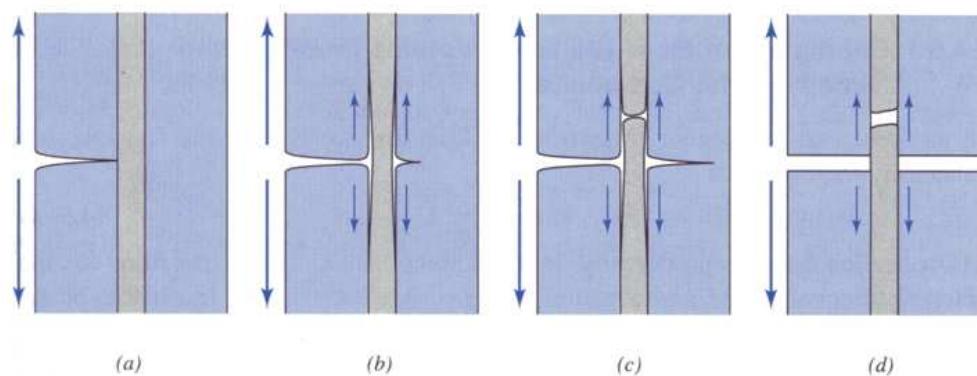


Рис.1. 17. Механизм упрочнения композита, армированного волокном; (а)-приближение матричной трещины к волокну; (б) - развитие трещины на другой стороне волокна, при этом волокно еще не разрушается, (с)- волокно разрушается в стороне от плоскости матричной трещины, (д)- выталкивание волокна, сопровождающееся поглощением энергии [96].

Автор [97] отмечает, что для достижения оптимального эффекта упрочнения и увеличения трещиностойкости композиционного материала, взаимодействие между матрицей и волокнами должно быть, с одной стороны, достаточно сильным для формирования непрерывной структуры композита. Однако, одновременно, оно должно быть и достаточно слабым для преимущественного роста микротрещин вдоль границы раздела фаз матрица-волокно и поддержания процесса вытягивания волокна из структуры матрицы при возникновении растягивающих напряжений. Регулирование интенсивности взаимодействия между матрицей и волокном возможно за счет выбора режима термической обработки, выбора оптималь-

ного типа волокна или за счет нанесения каких-либо покрытий на его поверхность.

Подводя итоги обзора опубликованных работ, посвященных композитам на основе керамических матриц, армированных углеродными нанотрубками, их применению, методам получения керамической матрицы, обработки армирующего компонента, а также механизмам упрочнения композита, можно констатировать, что комплексное применение различных современных методов изготовления композитов, использование предварительной подготовки исходных порошков, очистки и диспергирования армирующего компонента, позволяет получить материал с высокими физико-механическими показателями, который может быть применен во многих отраслях техники.

Композиционные керамические материалы, армированные УНТ, применяются при производстве двигателей, конструкции авиакосмических аппаратов, режущего инструмента или в качестве броневого корпуса военной техники, автомобилей, броневых жилетов для самозащиты и т. д. Благодаря достаточно высокой прочности, трещиностойкости, термостойкости, а также вследствие благоприятного сочетания других физико-механических параметров, применение композиционных материалов на основе керамики позволяет минимизировать износ узлов трения, повысить срок службы соответствующих деталей и инструментов. Композиционные материалы на основе корунда, армированные МУНТ, применяются в различной областях техники.

1.5. Выводы по обзору литературы

1. Керамоматричный композиционный материал на основе корунда имеет высокую температуру плавления, химическую стойкость, низкую плотность, доступные запасы сырья, что позволяет применять его как перспективный материал в различных областях техники.

2. Корундовая матрица может быть получена на основе различных прекурсоров как глинозема, так и ряда гидроксидов и оксигидроксидов алюминия. Обычно в ходе синтеза корундовой матрицы используют добавку оксида магния (0,3-1%), который уменьшает рекристаллизацию α - Al_2O_3 . В последнее время широко используют также добавку диоксида циркония для получения керамики с мелкозернистой структурой, а также для повышения механических свойств материала.

3. Углеродные нанотрубки являются уникальным материалом ввиду наличия у них высоких механических и теплофизических свойств, а также низкой плотности. Для введения их в композиты используются различные методы очистки, функционализации и диспергирования.

4. Комплексное использование различных методов приготовления шихты, очистки и диспергирования армирующего компонента, использование качественных исходных материалов и современных методов синтеза композитов, позволяет получать керамические композиционные материалы, армированные МУНТ с высокими физико-механическими показателями.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика исходных веществ и материалов

В качестве основных исходных компонентов в данной работе использовали оксид алюминия, полученный из различных прекурсоров: γ -бемит ($\gamma\text{-AlO(OH)}$), гиббсит ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), α -бемит ($\alpha\text{-AlO(OH)}$).

Добавку оксида магния в оксид алюминия вводили в виде соединения углекислого магния MgOHCO_3 .

Добавку диоксида циркония в оксид алюминия вводили в виде частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ, стабилизатор 3 мол.% оксида иттрия), полученного методом обратного гетерофазного осаждения.

В качестве армирующего компонента использованы коммерческие многослойные углеродные нанотрубки, синтезированные методом CVD, производства фирмы Bayer, чистота 95-99%.

Для измельчения и смешения исходных материалов использовался разбавленный раствор этилового спирта в дистиллированной воде.

В качестве газа, применяемого при прокаливании МУНТ, использовался технический азот. Чистота технического азота 99,6% об., содержание кислорода 0,4% об., водяного пара 0,004% об. В качестве газа, применяемого при спекании образцов, использовался аргон чистоты 99,99%.

В качестве раствора для диспергирования МУНТ использовались раствор этилового спирта, раствор поливинилового спирта (ПВС), раствор изопропилового спирта, раствор додецилсульфата натрия, разбавленные до 0,1% масс. в дистиллированной воде. Среднее значение молекулярной массы ПВС $(5\text{-}200) \times 10^3$.

Для приготовления растворов, промывки химической посуды использовали дистиллированную воду.

Характеристика используемых реагентов представлена в Таблица 2.1

Таблица 2.1. Характеристики реагентов.

Название реагента/материала	Формула основного вещества	Марка	ГОСТ, ТУ	Завод – Изготовитель
γ -бемит	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Б	ТУ ВУ 100219793.396-2009	ГНУ Институт Порошковой Металлургии НАН, Республика Беларусь
Гиббсит	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Ч	ГОСТ 11841-76	ООО "ПромХимКомплект" г. Москва
α -бемит	$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Ч	ГОСТ 11841-76	ООО "ПромХимКомплект" г. Москва
Углекислый магний	MgOHCO_3	Ч	ГОСТ 6419-78	ООО "ПромХимКомплект" г. Москва
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	реактификат, 96%	ГОСТ 18300-87	ООО «КИБИХ», г. Киров
Поливиниловый спирт	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$	Ч	ГОСТ 10779-78	ООО «Русхим.ру» г. Москва
Диоксид циркония	ZrO_2	Ч	ТУ 6-09-2486-77	ООО «АО Реахим» г. Москва
Углеродные нанотрубки	C	95-99%		АО «БАЙЕР» Германия
Технический Азот	N_2	99%	ГОСТ 9293-74	ООО AIR LIQUIDE г. Москва
Аргон	Ar	99,99%	ГОСТ 10157-79	Производственно-коммерческая группа «ГРАНАТ» г. Санкт-Петербург
Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Ч	ГОСТ 9805-84	Компания «ТехноХимЭкспорт» г. Москва
Додецилсульфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	Ч	ТУ 6-01-7-89	ФГУП "Гознак" ТОЗ в Перми

2.2. Применяемые методы исследования

Дифференциально – термический метод анализа

Для исследования процесс термического разложения МУНТ применяли метод синхронного термического анализа (комбинация методов дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциально – термического метода анализа с измерением изменения веса образца), используя установку STA 449 F1 Jupiter фирмы Netzsch (Германия). Образцы нанотрубок помещали в корундовый тигель, где их нагревали от 50 до 800°C. Скорость нагрева составляла 5°C/мин. Кривые нагревания снимали до температуры 800°C. Погрешность определения температуры составляет ±10 °C.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света

Для сравнительного исследования влияния процедуры отжига на качество МУНТ был использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния света на установке Horiba Yobin Yvon T6400. Этот метод использовался нами для проведения экспресс-анализа углеродных нанотрубок, а также композитов с МУНТ. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет оценить степень дефектности нанотрубок и их относительное содержание в композите [98].

Дилатометрический метод анализа

Перед проведением свободного спекания образцов композитов на основе оксида алюминия, армированных углеродными нанотрубками, проводились дилатометрические исследования для определения кинетических закономерностей спекания композиционной керамики из ультрадисперсных порошков. С помощью дилатометрических кривых можно получить данные о фазовых переходах и реакциях, происходящих в материале в области всего температурного интервала.

Кинетику уплотнения исследуемых образцов композитов в процессе их нагрева со скоростью 2,5°C/мин. и 10°C/мин. и последующей изотерми-

ческой выдержкой исследовали с помощью высокотемпературного дилатометра DIL402 E7/G-Py фирмы Netzsch (Германия) (Рис.2.1).

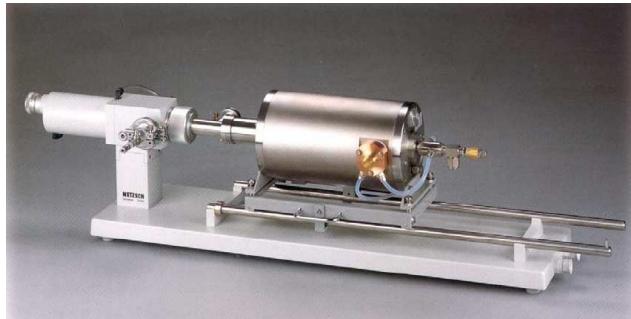


Рис.2.1. Внешний вид дилатометра DIL402 E7/G-Py

Использовались следующие соотношения между изменением размера тела и температурными коэффициентами линейного расширения:

$$\alpha = \frac{1}{l_t} \cdot \frac{dl}{dt}, \text{ K}^{-1} \quad (2.2.1)$$

$$\alpha = \frac{1}{l_h} \cdot \frac{l_t - l_h}{t - t_h}, \text{ K}^{-1} \quad (2.2.2)$$

где l_t и l_h – линейные размеры тела при температурах t и 20°C (или 0°C) соответственно [1].

Высокотемпературный дилатометр DIL 402 E7G-Py позволяет измерять термическое расширение и анализировать процессы спекания в интервале температур от комнатной до 2800°C .

При измерении образец помещается в трубчатый держатель (Рис.2), температура образца измеряется с помощью термопары (до 2000°C). Изменение длины образца преобразуется посредством толкателя в линейную переменную датчиком перемещений. Линейная переменная система размещена в терmostатированном корпусе, чтобы избежать температурного дрейфа механических или электронных компонентов. Держатель образца помещается в трубчатую, водоохлаждаемую графитовую печь. Измерения проводились в динамической инертной атмосфере (протоке Ar до температуры 1800°C).

Электронная микроскопия

Основным методом анализа, который использовался для определения элементного состава, а также структуры МУНТ и микроструктуры образцов композитов был электронно-микроскопический анализ. Исследования были проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа JeolJSM-5910LV, растрового электронного микроскопа и рентгеновской приставки фирмы EDAX для анализа элементного состава материала.

Образцы МУНТ предварительно диспергировали ультразвуком в растворе ПВС (0,1% масс.) в течение 15-20 минут до получения однородного светло-серого раствора. Полученную суспензию по капле наносили на алюминиевую или покрытую углеродом медную пластину.

На образцы керамического композита для исследования микроструктуры напыляли слой платины и наклеивали на алюминиевый держатель.

Установлены разные режимы съемки в зависимости от проводимости МУНТ или композиционных образцов для анализа. Использовался высокий вакуум для МУНТ, низкий вакуум для композита.

Рентгеновские исследования

Идентификация состава фаз проводились на рентгеновском дифрактометре «SIMADZU» XRD-6000, в интервале углов 6-163° (2θ). Прибор предназначен для стандартного рентгеновского анализа поликристаллических материалов и позволяет: анализировать параметры структуры и фазовый состав объемных материалов и тонких пленок; управлять процессом рентгеновской съемки и обрабатывать полученные рентгенограммы с помощью компьютера; работать с электронными базами данных рентгеновских спектров.

Определение керамических характеристик композиционного материала

Для определения водопоглощения, открытой пористости и средней плотности использовался метод гидростатического взвешивания. Суть ме-

тода заключается, о том что взвешивают образцы сухие, насыщенные жидкостью (m_1 ; здесь использованы дистиллированная вода) и в погруженном в жидкость состоянии (масса m_2) с известной плотностью ($\rho_{ж}$) [99]. При этом по закону Архимеда:

$$B = \frac{m_1 - m}{m} * 100\%, \% \quad (2.2.3.)$$

$$\Pi_o = \frac{m_1 - m}{m_1 - m_2} * 100\%, \% \quad (2.2.4.)$$

$$\rho = \frac{m \rho_{ж}}{m_1 - m_2}, \text{ г/см}^3, \quad (2.2.5.)$$

где B - водопоглощение; Π_o - открытая пористость; ρ - средняя плотность; m – масса сухого образца в г; m_1 и m_2 – масса образца, насыщенного жидкостью, при взвешивании на воздухе и в жидкости, соответственно, в г; $\rho_{ж}$ – плотность использованной жидкости (дистиллированной воды) в г/см^3 . ($\rho_{ж} = 0,99820 \text{ г/см}^3$ при 20°C).

Величину водопоглощения и открытой пористости подсчитывают с точностью до 0,1%, среднюю плотность - до $0,01 \text{ г/см}^3$.

Определение механических характеристик керамических композитов

Испытания образцов композитов на прочность при изгибе проводили на разрывной машине Instron 5581 (Рис.2.2).



Рис.2.2. Разрывная машина Instron 5581

Параметры оборудования: ход верхней траверсы – 1500 мм; max нагрузка ± 50000 Н; скорость нагружения $0,001 \div 20$ мм/мин.

Расчет производили по формуле:

$$\sigma_{изг} = 3Pl/2bh^2, \quad (2.2.6.)$$

где P – разрушающее усилие, (Н); l – расстояние между опорами, (мм); b и h – ширина и высота образца, соответственно, (мм) [99].

Требования к образцам для испытания при изгибе: форма образца – балочки, стержни; размеры $l = 20 \div 300$ мм; h, b = от 1 до 45 мм. Погрешность определения предела прочности составляла $\pm 1\%$.

Испытания микротвердости проводили по Виккерсу. Измерение основано на вдавливании алмазного наконечника в форме правильной четырехгранной пирамиды в образец под действием нагрузки F , приложенной в течение определенного времени, и измерении диагоналей отпечатка d_1 и d_2 , оставшихся на поверхности образца после снятия нагрузки.

Число твердости по Виккерсу H_V определяют по формуле:

$$H_V = k \frac{F}{d^2}, \quad (2.2.7.)$$

где $k = 18540$ – постоянная; F – нагрузка, используемая при измерении, (Н); d – среднеарифметическое значение длин диагоналей d_1 и d_2 , (мм) [99].

Микротвердость образцов композита измеряли на микротвердометре BuehlerMicromet 5114 (Рис.2.3), с численной обработкой измерений в программе Image Expert Micro Hardness.



Рис.2.3. Микротвердометр BuehlerMicromet 5114

Для определения доверительного интервала с 95% точностью использовалась следующая формула:

$$\Delta x = 2,262 * \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (2.2.8.)$$

где Δx – доверительный интервал; 2,262 – коэффициент Стьюдента для 10 измерений; x – текущее значение измерения; \bar{x} – среднее значение измерения; n – количество измерений.

Трещиностойкость: Критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{IC}), иначе называемый трещиностойкостью, оценивали методом микроиндентирования на микротвердометре Buehler Micromet 5114. Метод измерения основан на вдавливании алмазного наконечника в форме правильной четырехгранной пирамиды Виккерса в образец, до образования трещин на поверхности отпечатка с последующим исследованием длины трещин с помощью сканирующего электронного микроскопа. Определение

среднего значения трещиностойкости образцов проводилось, по 5 измерений при максимальной нагрузке индентирования 20 Н.

Расчет проводили по формуле:

$$K_{IC} = 0,016(E/H_\mu)^{1/2}(P/c^{3/2}), \quad (2.2.9.)$$

где E – модуль Юнга, H_μ – значение микротвердости, P – нагрузка микропрессования, c – среднее расстояние от центра отпечатка до конца радиальной трещины. Погрешность измерения трещиностойкости составила 1 % [100].

Модуль упругости. Определение модуля Юнга производили на материаловедческой ультразвуковой установке «МУЗА», представленной на Рис.2.4.



Рис.2.4. Материаловедческая ультразвуковая установка «МУЗА»

Для образцов в виде балок при условии, что $\frac{h}{d} \geq 3$, расчет производился по формуле:

$$E = 4\rho h^2 f^2, \quad (2.2.10.)$$

Для образцов в виде дисков при условии, что $0,06 \leq \frac{h}{d} \leq 0,3$, расчет производился по формуле:

$$E = \frac{\rho d^2 f^2}{k^2}, \quad (2.2.11.)$$

где h – высота образца; d – диаметр образца; ρ – плотность образца;
 f – резонансная частота образца; k – коэффициент формы образца.

Погрешность измерения модуля упругости составляет 1%.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Технологическая схема получения композиционного материала на основе оксида алюминия, армированного МУНТ

Настоящая работа посвящена получению композиционных материалов на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, армированных многослойными углеродными нанотрубками. Эта работа включает в себя следующие стадии. Сначала два исходных прекурсоров $\alpha\text{-AlO(OH)}$ и $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ с MgOHCO_3 смешивают в планетарной мельнице в среде этанола. Суспензию порошков сушили и затем подвергали термической обработке при 1100°C . В случае использования порошка прекурсора $\gamma\text{-AlO(OH)}$ сразу подвергался термической обработке без промежуточной стадии. К полученным порошкам $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (с MgO) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ добавляли 20% масс. ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3), и диспергированные МУНТ (в количестве от 2 до 50 % об.). Затем проводилось смешение в среде ПВС. После сушки полученный порошок прессуется и его спекают в аргоне или ИПС методом.

Технологическая схема получения композиционного материала на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, армированных углеродными нанотрубками представлена на Рис.3.1.

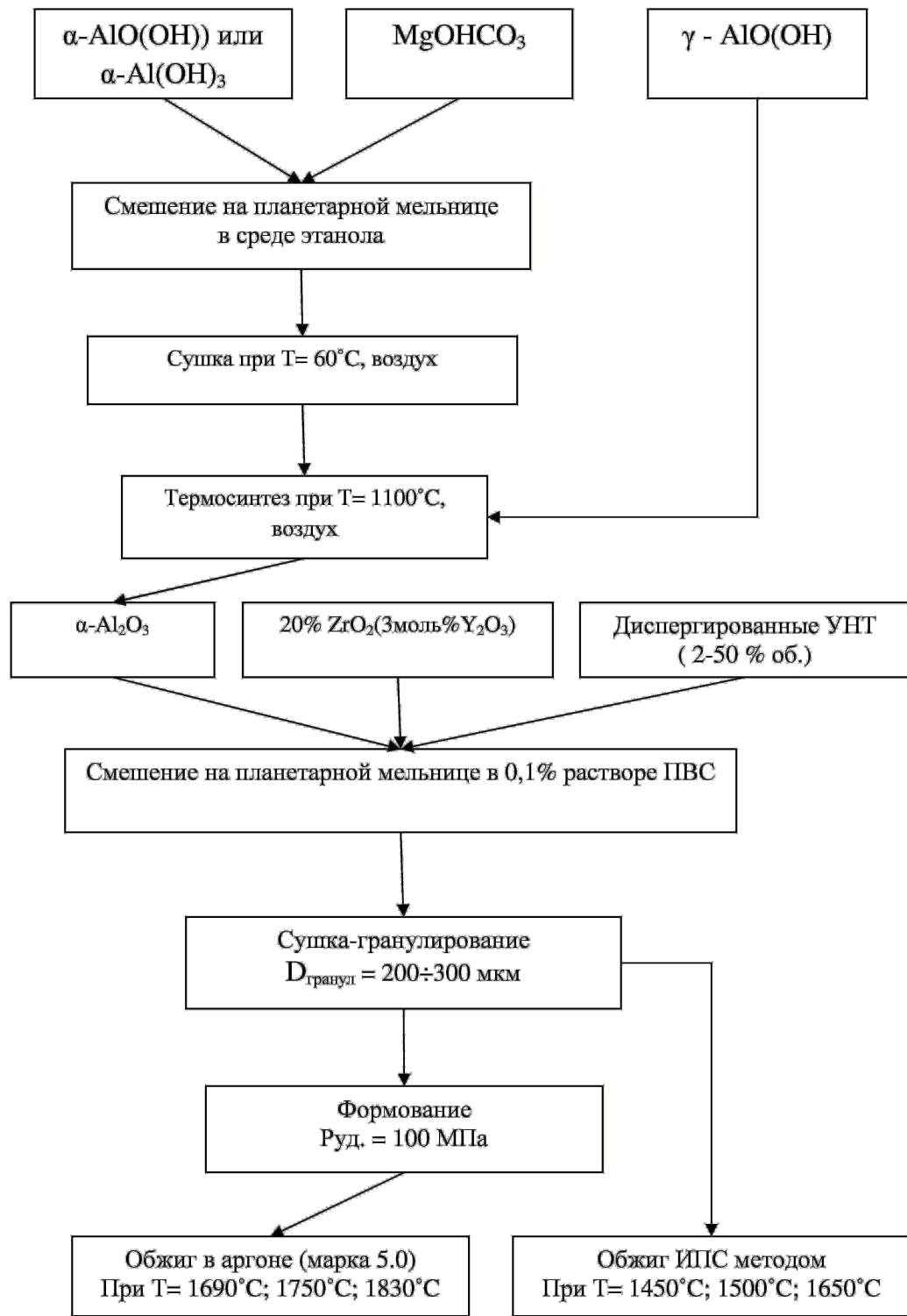


Рис.3.1. Технологическая схема получения композиционного материала на основе корунда, армированного МУНТ

3.2. Получение порошка керамической матрицы

Оксид алюминия: Исходный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приготавлялся из различных прекурсоров:

оксигидроксид алюминия или γ -бемит ($\gamma\text{-AlO(OH)}$),

оксигидроксид алюминия или α -бемит ($\alpha\text{-AlO(OH)}$),

гидроксид алюминия или гиббсит ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$).

Теоретическое содержание Al_2O_3 во всех трех прекурсорах следующее: $\gamma\text{-AlO(OH)}$ - 85% масс., $\alpha\text{-AlO(OH)}$ - 85% масс., $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ - 65% масс. α -бемит и γ -бемит являются полиморфными разновидностями одноводного оксида алюминия. Плотность α -бемита 3,3-3,5 г/см³, γ -бемита- 3 г/см³. γ -бемит представлен мелкими пластичными кристаллами в довольно плотных сросшихся агрегатах. При температуре около 500 °C α -бемит и γ -бемит теряют кристаллизационную воду, превращаясь в безводный глиноzem. При дальнейшем нагревании они превращаются в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исходные порошки α -бемита и γ -бемита представлены на Рис.3.2, они состоят из агрегатов различной формы, размер агрегатов не превышает 5 мкм.

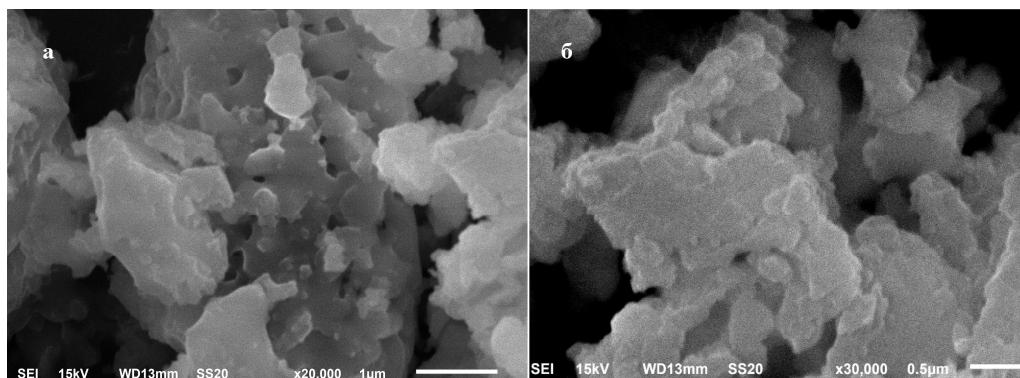


Рис.3.2.Микроструктура порошка (а) γ -бемит; (б) α -бемит

Гиббсит имеет плотность 2,3-2,4 г/см³. В обычновенных условиях гиббсит—наиболее устойчивая форма гидроксида алюминия. Гиббсит обладает слоистой структурой, с шестиугольно-таблитчатым обликом кристаллов. При нагревании до 200—250 °C гиббсит теряет две молекулы кристаллизационной воды и превращается в бемит. При дальнейшем на-

гревании бемит переходит в α - Al_2O_3 . По мнению многих исследователей, превращение гиббсита в α - Al_2O_3 более сложный процесс, и происходит он через ряд других промежуточных фаз [71]. Агрегаты порошка гиббсита (Рис.3.3) имеют различную форму с размерами от 1 до 3 мкм. Агрегаты состоят из мелких частиц с размером до 0,5 мкм.

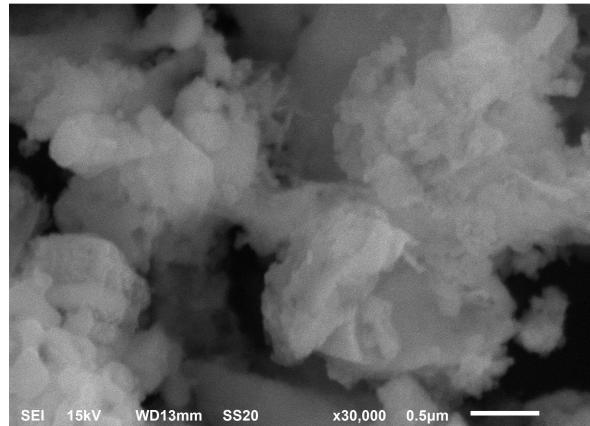


Рис.3.3. Микроструктура порошка гиббсит

Основываясь на литературных данных, представленных в главе 1, оксид магния при синтезе матрицы на основе оксида алюминия вводился в виде MgOHCO_3 - магния карбоната основного (иногда формулируемого как смесь Mg(OH)_2 , 4MgCO_3 , H_2O) в количестве 0,5% масс. Введение добавки оксида магния стимулирует реакцию дефектообразования внутри кристаллов корунда или способствует образованию алюромагнезиальной шпинели на границах зерен. Присутствие на поверхности корунда слоя шпинели тормозит транспорт вещества через границу, что, в свою очередь, вызывает замедление процесса рекристаллизации или роста зерен. Кристаллы корунда приобретают более изометрическую форму.

Добавку ZrO_2 вводили в композиты в количестве 20 % масс. (стабилизация 3% мол. Y_2O_3). Введение частично стабилизированного диоксида циркония должно способствовать повышению прочности и трещинностойкости композита. В материалах содержащих диоксид циркония в качестве упрочняющей фазы, при напряжении стимулируется фазовый переход в

моноклинную модификацию который сопровождается положительной объемной (3-5%) и сдвиговой (13-15%) деформациями [101,102]. Если фазовое превращение включений ZrO_2 инициируется трещиной, то этот переход способствует замедлению или блокированию ее роста, а следовательно к повышению ударной вязкости и прочности керамических материалов из Al_2O_3 , армированных частицами диоксида циркония.

Важное значение для формирования нанодисперсных плотных, прочных керамоматричных композитов имеют способы синтеза керамической матрицы при относительно низких (до 1100 °C) температурах. В таких условиях получается порошкообразный материал со средним размером кристаллитов 50÷70 нм (Рис.3.4), обладающий значительными структурными дефектами и активно спекающийся в плотную матрицу.

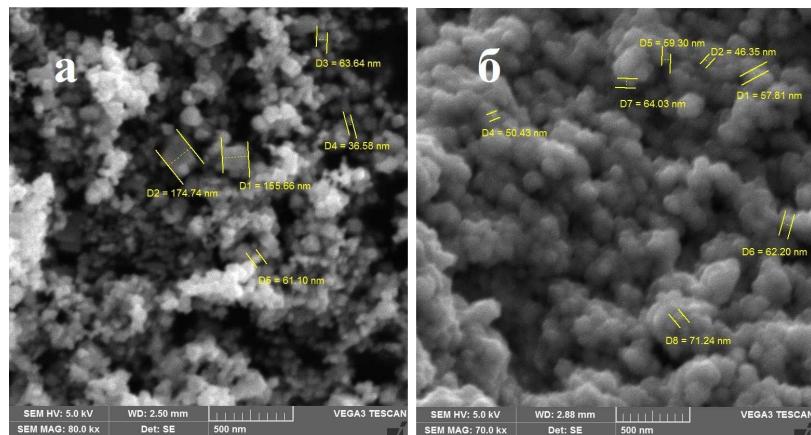


Рис.3.4. Микроструктура α - Al_2O_3 после прокаливания:

(а) из прекурсора γ -бемит ; (б) из прекурсора гиббсит

3.3. Подготовка армирующего компонента

Присутствие в исходных углеродных нанотрубках примесей может сильно влиять на процесс уплотнения керамического композита и оказывать непосредственное влияние на механические свойства керамических композитов, армированных МУНТ [9]. Кислотная обработка МУНТ является популярной техникой очистки от примесей, но структура МУНТ после кислотной обработки может оказаться поврежденной, особенно при

длительным времени обработки. А если использовать менее концентрированную кислоту, обработка может привести к неполному удалению остатков катализатора и аморфного углерода.

Среди различных методов обработки МУНТ, сухая обработка, как более контролируемая, позволяет получить большее количество МУНТ при каждой обработке; этот способ привлекателен также из-за простоты технического оформления и экономической эффективности по сравнению с другими методами [60]. МУНТ, очищенные окислением в газовой среде, образуют более предпочтительную структуру без дефектов боковых стенок [62].

В качестве армирующего компонента нами использовались многослойные углеродные нанотрубки фирмы Bayer (Рис.3. 5), полученные промышленным способом. Нанотрубки Bayer представляют собой порошок в виде гранул, содержащих скопления пучков МУНТ и, как показал последующий анализ, гранулы содержат также аморфный углерод и остатки катализатора. Внешний диаметр и внутренний диаметр МУНТ составляет соответственно около 13 нм и 4 нм. Длина МУНТ меньше чем 1 мкм. Насыпная плотность 0,13-0,15 г/см³ [103].

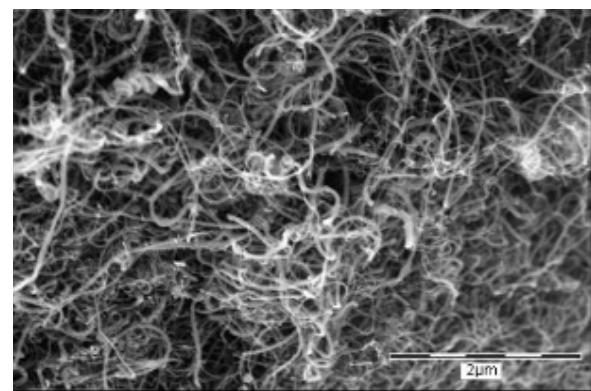


Рис.3. 5. СЭМ изображение исходного вида МУНТ, применяемых в работе.

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 дополнительный анализ МУНТ. В результате было выдвинуто предположение о наличии консервирующего агента в коммерческих МУНТ фирмы Bayer.

Элементный анализ кончика пучка нанотрубки показывает наличие сложной примеси, содержащей ряд различных элементов (Рис.3.6). Данные анализа показывают, что на конце пучка МУНТ находятся частицы, содержащие магний (в количестве 3% масс.), алюминий (2% масс.), кобальт(2% масс.), и марганец (2% масс.) и кислород (22% масс.)

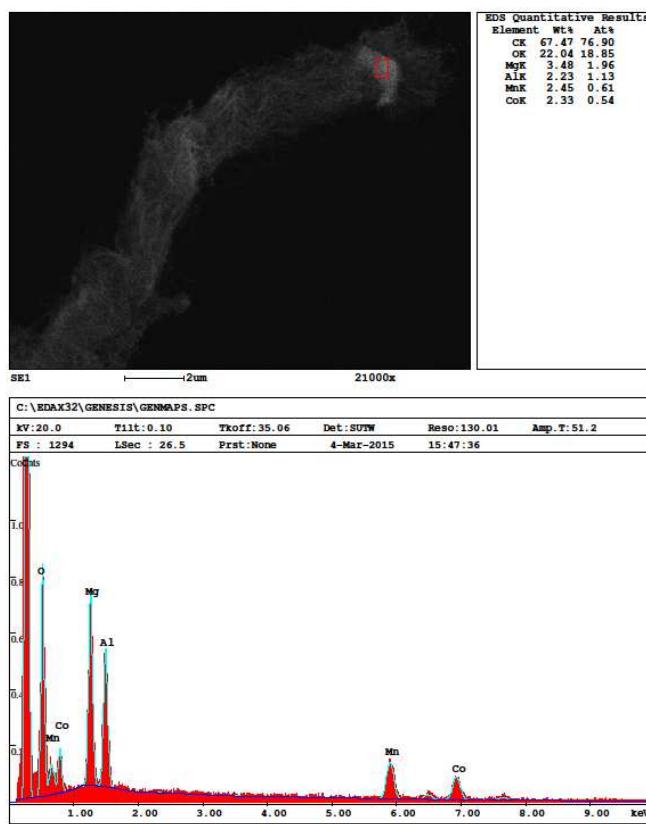


Рис.3.6. Элементный анализ МУНТ.

Эти примеси могут являться остатками катализатора, что подтверждается авторами патента фирмы Bayer [103], которые сообщали, что для синтеза МУНТ использовался Co-Mn-Al-Mg оксидный катализатор.

Для определения состава углеродных нанотрубок, проводился термический анализ МУНТ фирмы Bayer в воздушной атмосфере. Анализ проходил на установке STA 449 F1 Jupiter фирмы Netzsch (Германия).

Для исследования содержания примесей в МУНТ, мы проводили синхронный термический анализ МУНТ на воздухе. Образцы нанотрубок, с массой навески 4,09 мг были помещены в корундовый тигель. Образцы нагревались до температуры 800 °С. Скорость нагрева составила 5 °С/мин. В качестве защитного газа использовался аргон с расходом 50 мл/мин, в качестве продувочного газа использовался воздух (от генератора чистого воздуха) с расходом 50 мл/мин. Результаты синхронного термического анализа представлены на Рис.3.7.

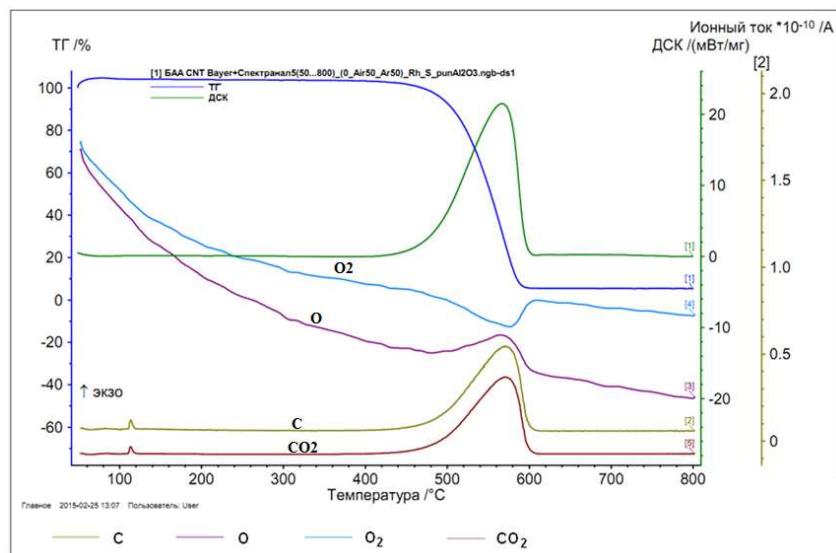


Рис.3.7. Кривые потери массы, термических эффектов и анализ газов, выделяющихся при нагреве нанотрубок в воздушной атмосфере.

При температуре около 500°С начался процесс горения МУНТ, который закончился при температуре 586 °С. В диапазоне этих температур наблюдается пик выделения тепла, который соответствует пикам выделения

следующих газов: CO₂, C и O и снижению выделения O₂. Возможно произошло разложение O₂ на O+O, также свободный кислород мог прореагировать с C, образуя CO₂. Также небольшие пики C и CO₂ присутствуют в диапазоне температур 110 – 120 °C.

Был проведен также анализ с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света оставшегося депозита. Пики, соответствующие углеродным нанотрубкам, на спектре отсутствуют (Рис.3. 8). Результаты спектра комбинационного рассеяния света (СКР) свидетельствуют о полном сгорании МУНТ при нагреве до 800 °C в воздушной атмосфере и переходе остатка к другой углеродной структуре.

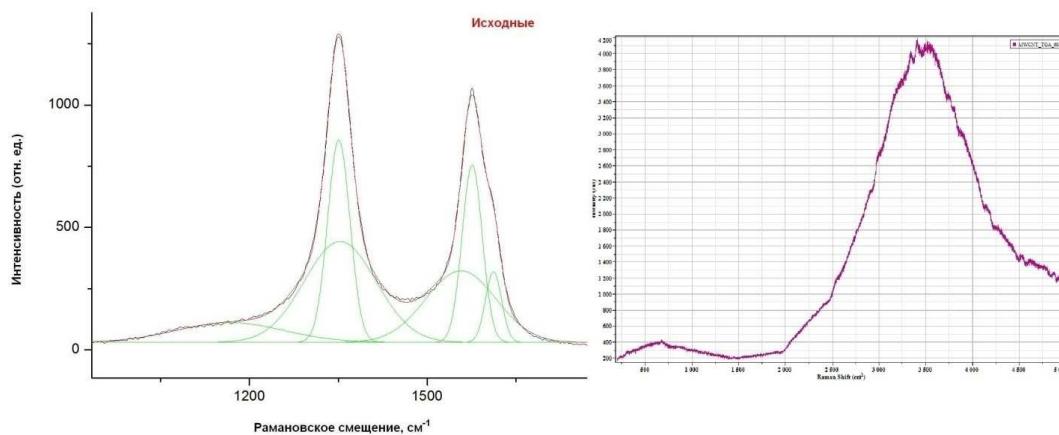


Рис.3. 8. Сравнение спектроскопии комбинационного рассеяния света исходных МУНТ и МУНТ после термической обработки на воздухе.

Дополнительно на растровом электронном микроскопе с помощью рентгеновской приставки был исследован элементный состав МУНТ после проведения синхронного термического анализа в атмосфере воздуха (Рис.3. 9).

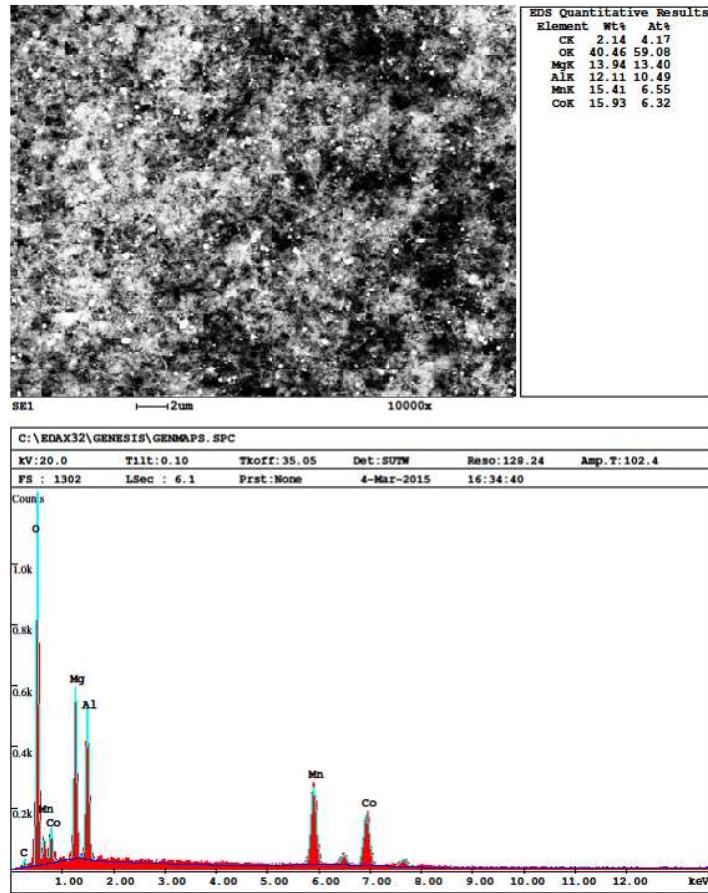


Рис.3. 9. Элементный анализ МУНТ после термообработки на воздухе.

Исходя из проведенных исследований по термообработке нанотрубок в атмосфере воздуха можно сделать вывод, что нанотрубки начинали сгирать при температурах нагрева от 500 °С. Содержание примесей в остатке депозита МУНТ составляет кислород (40%), магний (13%), алюминий (12%), кобальт (15%). Эти данные подтверждают, что чистота нанотрубок составляет 95-99%, как заявлено производителем; МУНТ фирмы Bayer содержат примеси, которыми являются Со-Mn-Al-Mg оксидный катализатор (2-5% масс.).

3.3.1. Термическая обработка в аргоне и азоте

Как заявлено в [104] коммерческие МУНТ фирмы Bayer содержат минимальное количество свободного аморфного углерода, тем не менее он присутствует в качестве тонкого покрытия пучков МУНТ.

Как было показано выше, прокаливание в кислородсодержащей среде, например, в свободном потоке воздуха, не может быть осуществлено выше температуры 450°C из-за угрозы сгорания УНТ, хотя для полного избавления от органического консервирующего агента требуется более высокая температура.

Поэтому нами была предпринята попытка очистки УНТ фирмы Bayer сухим способом в различных средах.

МУНТ фирмы Bayer были прокалены в печи D-2804 фирмы Nabertherm (Германия) в газовой атмосфере при температуре 700 °C и выдержке 1 час. Образцы были помещены в уже разогретую до необходимой температуры камеру с помощью магнитного толкателя. Половина МУНТ была прокалена в среде азота, половина – в среде аргона. Отжиг происходил в динамической атмосфере, расход газа в обоих случаях составил 100 мл/мин, при давлении в камере 6 мм рт. ст.

Для сравнительного исследования влияния процедуры отжига на качество МУНТ был использован спектрометр комбинационного рассеяния света HoribaYobinYvonT6400. Комбинационное рассеяние света является одним из информативных физико-химических методов анализа, который диагностирует различные формы углерода [98,105]

На Рис.3.10 приведен типичный спектр комбинационного рассеяния света ОУНТ, в котором можно выделить характерные полосы. Во-первых, это G-полоса, связанная с оптическими колебаниями двух смежных атомов углерода в решетке нанотрубки (Рис.3.11). Второй особенностью СКР углеродных нанотрубок является наличие в низкочастотной области, так называемой, радиальной дыхательной моды (RBM - radial breathing mode), характерной только для нанотрубок и связанной с симметричными колебаниями атомов углерода в радиальной направлении.

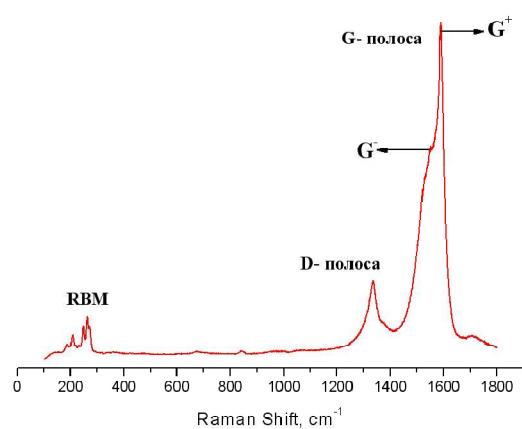


Рис.3.10.Харктеристики спектра комбинационного рассеяния света ОУНТ [105].

В-третьих, D-полоса. Наличие данной D-полосы в спектре указывает на присутствие определенных дефектов в нанотрубках. Эти дефекты могут быть вызваны как несовершенствами решетки нанотрубки, так и наличием примесей. Соотношение интенсивностей G и D полос помогает выяснить какова же степень проявления различного рода дефектов.

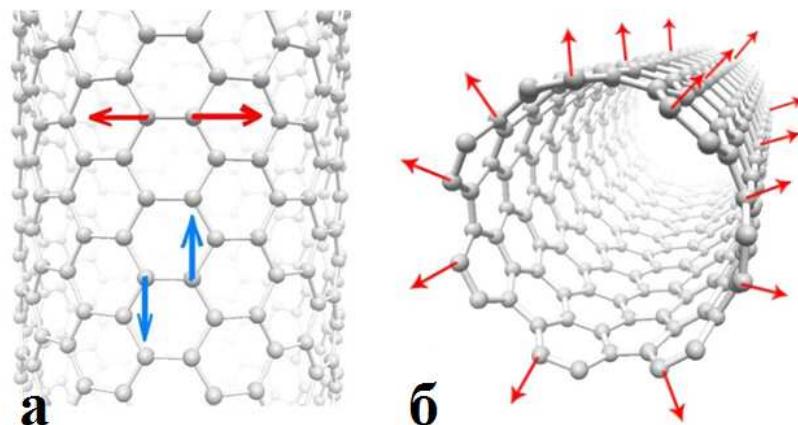


Рис.3.11. а) Тангенциальные моды; б) радиальная дыхательная мода (RBM).

Для многослойных УНТ в спектре комбинационного рассеяния света наблюдается две характерные моды: G ($1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, и D ($1250\text{-}1450\text{ см}^{-1}$), обусловленная наличием нарушения симметрии идеального

графитового слоя [105]. Однако иногда на боковых поверхностях углеродных нанотрубок может содержаться слой аморфного углерода, который также вносит вклад в высоту D-пика на спектре комбинационного рассеяния света [106].

Спектры комбинационного рассеяния света образцов МУНТ фирмы Bayer приведены на Рис.3.12

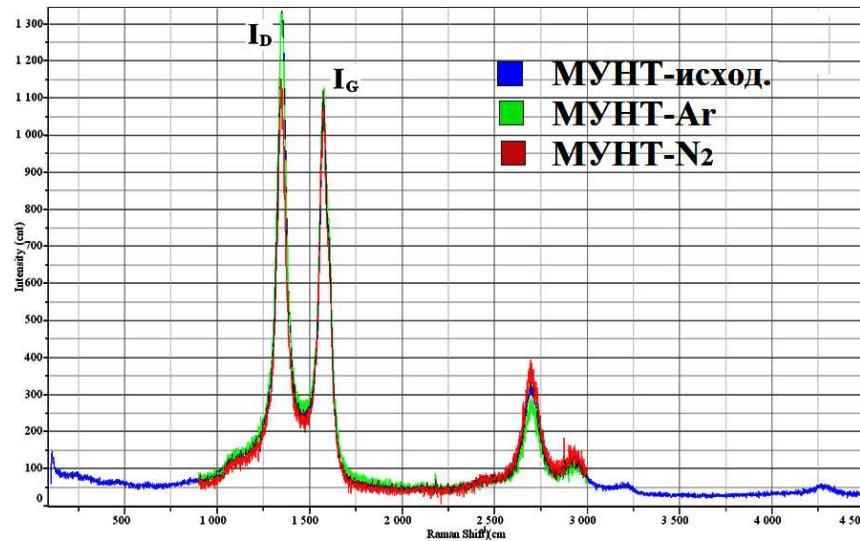


Рис.3.12.Сравнительные спектры комбинационного рассеяния света образцов МУНТ: синяя кривая – исходные МУНТ фирмы Bayer; зелёная – МУНТ после отжига в аргоне, красная – МУНТ после отжига в азоте.

Спектр комбинационного рассеяния света многостенных углеродных нанотрубок, использованных в нашей работе характеризуется наличием двух пиков: в области 1350 cm^{-1} , что соответствует D моде колебаний и в области 1575 cm^{-1} , что соответствует G моде колебаний.

Соотношение интенсивности D и G мод исходных МУНТ, и МУНТ после обработке показаны на Рис.3. 13

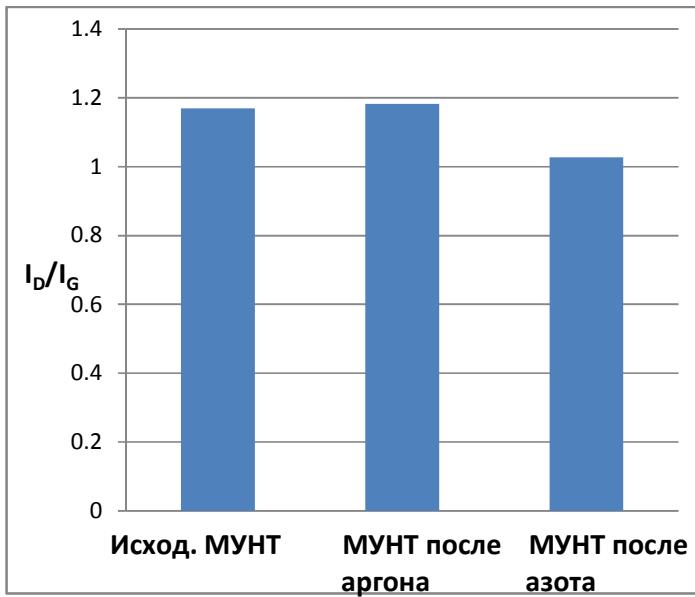


Рис.3. 13. I_D/I_G значение исходных МУНТ, МУНТ после обработки в аргоне, МУНТ после обработки в азоте

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

Авторы монографии [107] изучали процесс термической обработки наноалмазов, в различных средах: водород, углекислый газ, аргон, а также азот. По их данным обработка в азоте при 937К приводит к частичному разложению поверхности наноалмаза. Поскольку МУНТ и аморфный углерод являются более активными, чем наноалмазы, то можно предполагать, что 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, травить поверхностные слои МУНТ, содержащие большее количество дефектов. В результате МУНТ становятся менее дефектными, структура пучков

МУНТ становится более рыхлой, и эффективность диспергирования возрастает.

Таким образом, исходя из полученных данных, в дальнейшем, мы использовали МУНТ, прокаленные в азоте, для введения в керамические композиты.

3.3.2. Диспергирование МУНТ

Углеродные нанотрубки из за больших значений силы Ван-дер-Ваальса, всегда имеют тенденцию собираться в большие агломераты [108]. Агломераты МУНТ препятствуют процессу уплотнения керамики, отрицательно влияют на механические свойства продукта. Кроме того, МУНТ гидрофобные и поэтому межфазная совместимость между МУНТ и зернами керамической матрицы низкая [109]. Однако для получения МУНТ- Al_2O_3 композита с повышенными механическими свойствами необходимо тщательное диспергирование МУНТ и равномерное распределение армирующих компонентов по всему объему композита.

Диспергирование МУНТ осуществлялось растворе поверхности активного вещества. МУНТ были диспергированы в растворе ПАВ посредством ультразвукового воздействия с участием гидрофобно-гидрофильных связей молекул ПАВ, когда гидрофобный "хвост" молекул ПАВ адсорбируется на поверхности пучка МУНТ, проникая вглубь, в то время как гидрофильная "голова" переориентируется в сторону окружающих пучок молекул воды, способствуя разъединению пучка МУНТ на отдельные волокна [110-112].

Ориентация гидрофильной части ПАВ в сторону молекул воды позволяет повысить предел растворимости МУНТ в водном растворе. Поэтому диспергирование МУНТ в растворе ПАВ более эффективно, чем в растворах, не содержащих ПАВ.

В данной работе, мы проводили исследование диспергирования МУНТ ультразвуком в различных средах (этиловый спирт, поливиниловый

спирт, додецилсульфат натрия и изопропиловый спирт). Применение ультразвука позволяет диспергировать наночастицы в жидкости, разрушая их агломераты; в нашем случае ультразвуковое диспергирование применялось для разрушения крупных пучков и агрегатов МУНТ. Диспергирование МУНТ проводилось с помощью ультразвукового диспергатора Sonoplus HD 3100, который вырабатывал мощный ультразвук с высокой интенсивностью и амплитудой колебаний. Для диспергирования МУНТ использовался следующий режим: частота 20 кГц, амплитуда 70 мкм, мощность 70 Вт, длительность импульсов составляла 1-1,5 сек. при скважности 2 сек. Время диспергирования составляло 15-20 минут.

При сравнении стабильности полученных суспензий было выявлено, что более длительную устойчивость показывают растворы поливинилового спирта.

МУНТ были диспергированы ультразвуком в растворе ПВС с различными концентрациями (до 0,5% масс.) в течение одинакового времени. В результате выяснено, что ПВС 0,1% масс. является наиболее подходящим раствором для диспергирования, так как суспензия МУНТ не проявляет признаков реагрегации в течение продолжительного времени.

Мы исследовали микроструктуру обработанных МУНТ с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Результаты показали, что с помощью применяемой нами методики диспергирования удается разделить МУНТ на отдельные составляющие мелкие пучки (Рис.3.14). При этом, сами МУНТ получают лишь незначительные повреждения.

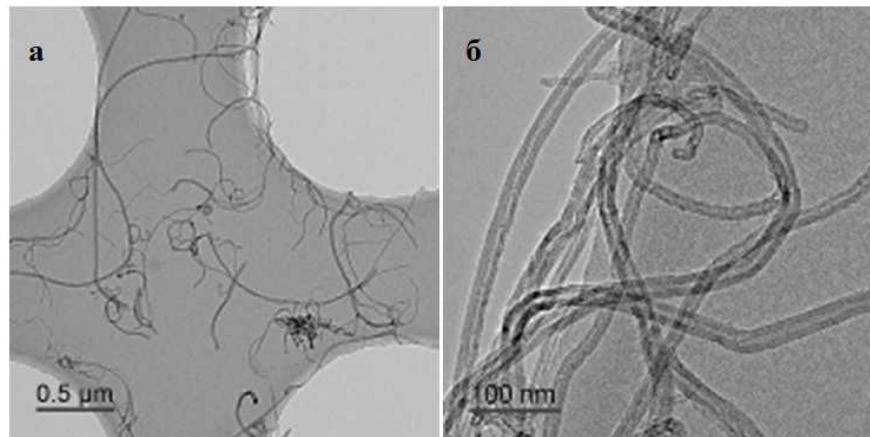


Рис.3.14. Углеродные нанотрубки после диспергирования в ПВС (а, б)

3.4. Получение композиционного материала

3.4.1. Приготовление формовочной массы

Суспензии, полученные после ультразвуковой обработки углеродных нанотрубок в растворе поливинилового спирта, смешивали с порошком компонентов керамической матрицы в планетарной мельнице для наилучшей гомогенизации.

В основу работы планетарной мельницы заложены те же принципы, что и в шаровой мельнице. Но кроме вращения вокруг собственной продольной оси, барабану придаётся также движение вокруг центральной оси. Основными параметрами, влияющими на эффективность помола, являются скорость вращения барабанов вокруг центральной оси и соотношение скоростей вращения барабанов вокруг собственных и центральной осей.

Проведение процессов измельчения и смешивания в планетарной мельнице не только позволяет измельчать частицы исходных порошков керамической матрицы, но и распределить МУНТ равномерно во всем объеме порошка. Смешение происходило в течение 20-40 минут (в зависимости от концентрации введенных нанотрубок), при скорости вращения барабанов 350-400 об/мин.

После смешения порошок отделяли и сушили в термостойкой посуде

путем одновременного нагревания снизу (на электрической плитке) и нагрева сверху с помощью инфракрасной лампы при постоянном перемещении. Эмпирическим путем были подобраны условия нагрева. Расстояние между лампой и поверхностью нагреваемого предмета составляет 5-12 см . При соответствующем специальном нагреве сверху и снизу достигается одновременный глубинный и поверхностный нагрев шихты. В результате суспензия быстро высушивается, не происходит отслаивания МУНТ, оседания отдельных частиц. Таким образом, достигается равномерное распределение большой концентрации МУНТ в матрице керамического материала. Благодаря использованию такой методики, удалось получать достаточные для формования образцов количества пресс-порошка, при этом в течение непродолжительного времени (15-20 минут).

Полученная пастообразная масса высушивалась до порошкообразного состояния и остаточной влажности 5-8% масс. Затем порошок протирали сквозь сито с ячейками 0,1 мм. Получался гранулированный порошок с размером гранул 200-300 мкм и различным содержанием углеродных нанотрубок на выходе.

Рис.3.15 демонстрирует микроструктуру исходной шихты, которая показывает, как нанотрубки, равномерно армируя, оплетают зёरна оксида алюминия.

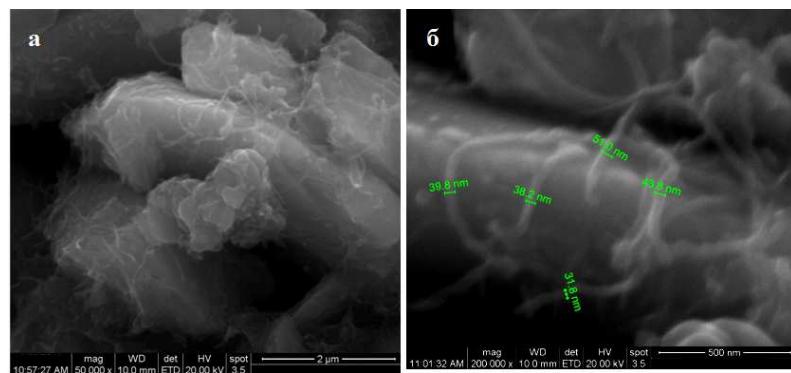


Рис.3.15. Шихта $\text{Al}_2\text{O}_3 + 8 \%$ об. МУНТ

(а) сетка МУНТ вокруг зерен корунда, (б) – характерные диаметры МУНТ

Из полученного пресс-порошка композиционного керамического материала, формовались на гидравлическом прессе образцы в виде дисков или балочек для дальнейшего обжига без приложения давления, либо порошок непосредственно спекали методом искрового плазменного спекания (ИПС).

3.4.2. Компактирование керамических композиционных материалов

Прессование керамических композиционных образцов

Пресс-порошок Al_2O_3 -МУНТ с влажностью 5-8% масс. прессовали на гидравлическом прессе при удельном давлении 100 МПа. В зависимости от формы заготовки (диск или балочка), мы рассчитывали давление прессования. После прессования получали полуфабрикаты корунда, армированные МУНТ в виде балочек ($40 \times 6 \times 6$ мм) и дисков ($\varnothing=32$ мм, $h=5$ мм) (Рис.3.16).

Следует заметить, что ПВС (0,1% масс.), использовавшийся, как указывалось выше, в качестве среды для диспергирования МУНТ, кроме этого играл также роль временной технологической связки, причем из-за незначительной концентрации ПВС отдельной стадии выжига связки не требовалось.



Рис.3.16. Заготовки композита после прессования с различным содержанием МУНТ

Разработка режимов спекания без приложения давления

Для получения композиционного материала на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, были приготовлены следующие составы композитов:

- 1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (прекурсор – $\gamma\text{-AlO(OH)}$) + 2; 4; 6; 8% об. МУНТ;
- 2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (прекурсор – $\alpha\text{-AlO(OH)}$) + 20% масс. ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3) + 2; 4; 6; 8% об. МУНТ;
- 3) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (прекурсор – $\alpha\text{-Al(OH)}_3$) + 20% масс. ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3) + 2; 4; 6; 8% об. МУНТ;
- 4) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (прекурсор – $\gamma\text{-AlO(OH)}$) + 10; 20; 30; 40; 50 % об. МУНТ;
- 5) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (прекурсор – $\alpha\text{-Al(OH)}_3$) + 20% масс. ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3) + 10; 20; 30; 40; 50 % об. МУНТ.

Для разработки режима спекания композита в аргоне без приложения давления был использован метод дилатометрии.

Нагрев до температуры спекания $T = (1750\text{-}1800)^\circ\text{C}$ в протоке аргона (марка 5.0) проводился со скоростью $2,5^\circ\text{C}/\text{мин.}$ и $10^\circ\text{C}/\text{мин.}$ Скорость охлаждения составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин.}$ Полученные температурные зависимости корректировали с учетом влияния нагрева на измерительную систему. Для этого в идентичных экспериментальных условиях с использованием графитовых эталонов измеряли базовые линии.

Образец №1. (прекурсор – $\alpha\text{-AlO(OH)}$ + 20% масс. ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3) + 8% об. МУНТ)

Образец состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (прекурсор - $\alpha\text{-AlO(OH)}$ + 20% масс. ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3) + 8 % об. МУНТ, нагревали до температуры 1750°C в среде аргона со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин.}$, с последующим контролируемым охлаждением до температуры 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин.}$ На Рис.3. 17 представлена кинетическая зависимость линейной усадки при спекании композиционного компакта при $T = 1750^\circ\text{C}$ в течение 3 часов - зеленая кривая соответствует линейной усадке образца, синяя- скоростью усадки (первая производная) и красная- изменением скорости усадки (вторая про-

изводная). Доля линейной усадки образца №1 при спекании в интервале температур 25°C - 1750°C составляет 21,6%, при охлаждении в интервале температур 1750°C - 1000°C составляет 1,3%.

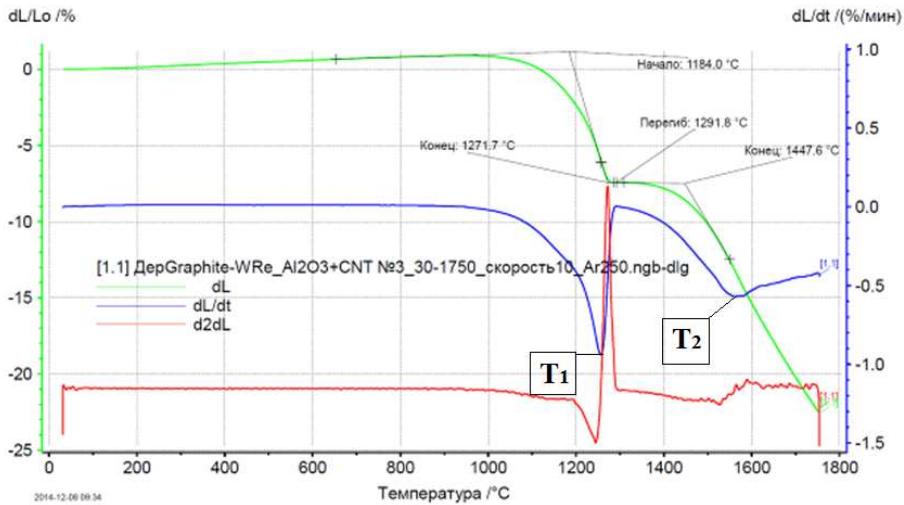


Рис.3. 17. Кривые непрерывной усадки композита α -Al₂O₃ (прекурсор - α - AlO(OH)) + 20% масс. ZrO₂ (3 моль% Y₂O₃) + 8 % МУНТ, при скорости нагрева 10 °C/мин: зелёная кривая – линейная усадка; синяя кривая – скорость усадки (первая производная); красная кривая – изменение скорости усадки (вторая производная)

Спекание образца №1 носит двухстадийный характер. Заметное уплотнение начинается при $T \sim 1180^\circ\text{C}$. При нагреве на усадочной кривой композита четко выделяются два температурных участка с максимальными скоростями усадки, приходящимися на температуры $T_1 = 1270^\circ\text{C}$ и $T_2 = 1550^\circ\text{C}$. Доля усадки образца в области температур $T = (1180 - 1270)^\circ\text{C}$ мала и составляет 8,0%. Изменение размера образца в указанном температурном интервале, вероятнее всего, связано со структурными трансформациями метастабильных форм оксида алюминия.

Основной вклад в усадку композиционного образца при спекании вносит более высокотемпературная стадия спекания. На дилатометрической кривой усадки при $T = 1290^\circ\text{C}$ наблюдается перегиб. Нами установлено, что при этой температуре происходит кристаллизация низкоплотной фазы аморфного оксида алюминия с образованием высокоплотной фазы корунда α - Al₂O₃. Усадка в области наиболее высокотемпературной ста-

дии ($T = 1550^{\circ}\text{C}$) определяется процессами консолидации порошковой системы, протекающими в композите, представленном кристаллическими фазами диоксида циркония, оксида алюминия и углеродными нанотрубками. Доля усадки компакта в области температур $T = (1290 - 1750)^{\circ}\text{C}$ составляет 15,0%.

Образец №2 (прекурсор – $\alpha\text{-Al(OH)}_3 + 20\%$ масс. ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3) + 8% об. МУНТ)

Образец состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (прекурсор – $\alpha\text{-Al(OH)}_3 + 20\%$ масс. ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3) + 8% об. МУНТ) нагревали до температуры 1750°C в среде аргона со скоростью $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, с последующей изотермической выдержкой 30 минут и контролируемым охлаждением до температуры 1000°C со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. На Рис.3. 18 представлена кинетическая зависимость линейной усадки композиционного образца при нагреве до температуры 1750°C и длительности изотермической выдержки 30 минут.

Доля линейной усадки образца №2 при спекании в интервале температур $25^{\circ}\text{C} - 1750^{\circ}\text{C}$ составляет 23,5%.

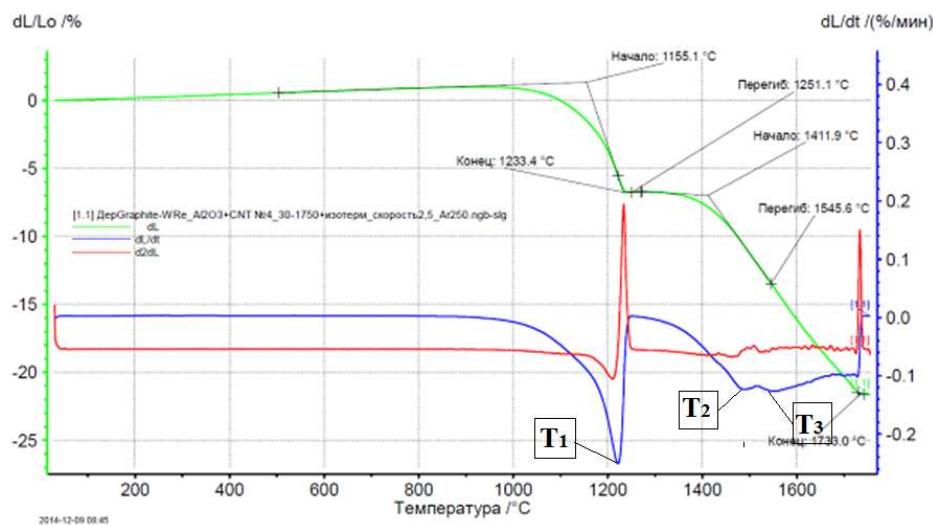


Рис.3. 18. Кривые непрерывной усадки композита $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (прекурсор – $\alpha\text{-Al(OH)}_3 + 20\%$ масс. ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3) + 8% об. МУНТ, при скорости нагрева $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$: зелёная кривая – линейная усадка; синяя кривая – скорость усадки (первая производная); красная кривая – изменение скорости усадки (вторая производная)

При нагреве на усадочной кривой композита четко выделяются не-

сколько температурных участков с максимальными скоростями усадки, приходящиеся на температуры $T_1 = 1230^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 1480^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 1550^{\circ}\text{C}$. Это связано с тем, что спекание композиционной керамики носит многостадийный характер. Доля усадки образца в области температур $T = 1150 - 1230^{\circ}\text{C}$ незначительная (7,2%). Изменение размеров образца в указанном температурном интервале, вероятнее всего, связано со структурными трансформациями метастабильных состояний наноразмерного оксида алюминия. Основной вклад в усадку композиционных образцов при их спекании вносят высокотемпературные стадии с температурами выше 1450°C . По своему температурному положению стадия усадки композита с $T_2 = 1480^{\circ}\text{C}$ хорошо совпадает со стадией усадки, характерной для спекания корундовой керамики с частично-стабилизированным диоксидом циркония без углеродных нанотрубок [113].

На дилатометрической кривой усадки при $T = 1250^{\circ}\text{C}$ наблюдается перегиб. Нами установлено, что при этой температуре происходит кристаллизация низкоплотной аморфного оксида алюминия с формированием высокоплотной фазы корунда $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. При $T > 1500^{\circ}\text{C}$ усадка в области наиболее высокотемпературной стадии ($T_3 = 1550^{\circ}\text{C}$) определяется процессами, протекающими в композите, представленном кристаллическими фазой диоксида циркония, оксида алюминия и углеродными нанотрубками.

Кривые непрерывной усадки двух композитов одинакового состава из различных прекурсоров $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ и $\alpha\text{-AlO(OH)}$ демонстрируют, что температура начала усадки композита на основе $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ниже, чем для композита из $\alpha\text{-AlO(OH)}$. Следовательно можно сделать вывод, что активность к спеканию прекурсора $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ выше, чем прекурсора $\alpha\text{-AlO(OH)}$.

Образец №3 (прекурсор – $\gamma\text{-AlO(OH)}$ + 2% об. МУНТ)

Образец компакта состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (прекурсор – $\gamma\text{-AlO(OH)}$ + 2% об. МУНТ) нагревали до температуры 1800°C в среде аргона со скоростью $10,0^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, с последующей изотермической выдержкой 30 минут и кон-

тролируемым охлаждением до температуры 1000°C со скоростью 10 °C/мин. Рис.3.19 представлена кинетическая зависимость линейной усадки композиционного компакта при нагреве до температуры 1800°C и длительности изотермической выдержки 30 минут.

Доля линейной усадки компакта образца №3 при спекании в интервале температур 25°C - 1800°C составляет 11,2%. Основная доля усадки компакта приходится на изотермическую выдержку при T= 1800°C и составляет 14,9%.

Заметное уплотнение начинается при T = 1300°C. На усадочной кривой при нагреве композита четко выделяются два температурных участка с максимальной скоростью усадки, приходящимися на температуры T₁= 1340°C и T₂= 1760°C. Доля усадки компакта в области T = (1300 – 1550)°C мала и составляет < 5,0%. Основной вклад в усадку компакта при спекании вносит высокотемпературная стадия при T >1700°C. Даже изотермическая выдержка при T= 1800°C не приводит к полному уплотнению композиционной порошковой смеси (Рис.3.19). Можно предположить, что неполное уплотнение композиционной порошковой смеси связано с более низкой диффузионной подвижностью углерода и оксида алюминия по сравнению с диффузионной подвижностью ионов в диокside циркония в композите, содержащих 20% масс. дискретной фазы диоксида циркония. Поэтому для спекания композитов состава α -Al₂O₃ (прекурсор $-\gamma$ - AlO(OH) + 2; 4; 6; 8% об. МУНТ) требуются более высокие температуры.

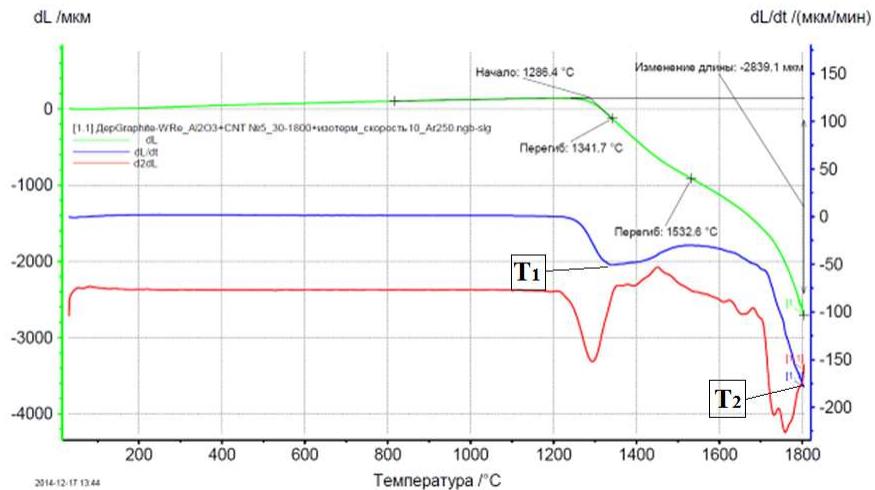


Рис.3.19. Кривые непрерывной усадки композита α -Al₂O₃(прекурсор – γ -AlO(OH)) + 2% об. МУНТ при скорости нагрева 10 °C/мин: зелёная кривая – линейная усадка; синяя кривая – скорость усадки (первая производная); красная кривая – изменение скорости усадки (вторая производная)

На основании полученных кривых непрерывной усадки образцов композиционных материалов на основе Al₂O₃ и Al₂O₃-ZrO₂, армированных многослойными углеродными нанотрубками выбраны три температуры спекания в аргоне без приложения давления: 1680°C, 1750°C и 1830°C с изотермической выдержкой до 120 минут.

Спекание без приложения давления

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

-Первый режим спекания при температуре 1680 °C, выдержка 120 минут.

-Второй режим спекания при температуре 1750 °C выдержка 120 минут.

-Третий режим спекания при температуре 1830 °C выдержка 60 минут.

В первом режиме, все образцы устанавливали на графитовую цилинд-

рическую подставку. Сверху образцы были накрыты диском из графитовой бумаги. Во втором и третьем режиме, загрузка образцов проводилась в засыпке из электроплавленого корунда зернистостью F – 600.

Перед началом спекания было произведено несколько циклов напуска-откачки аргона в рабочую камеру, после чего проводилось спекание в статической среде аргона. Спекание происходило по следующей программе:

- Нагрев до 1100°C со скоростью 280 °C/час;
- Выдержка при температуре 1100°C 30 мин;
- Нагрев от 1100 °C до конечной температуры со скоростью 220 °C/час;
- Выдержка при конечной температуре- 2 часа;
- Охлаждение до 800 °C со скоростью 200 °C/час;
- Инерционное охлаждение с печью от 800 до 25 °C.

Пример температурно-временного режима спекания образцов композитов при 1750°C представлен на Рис.3.20.

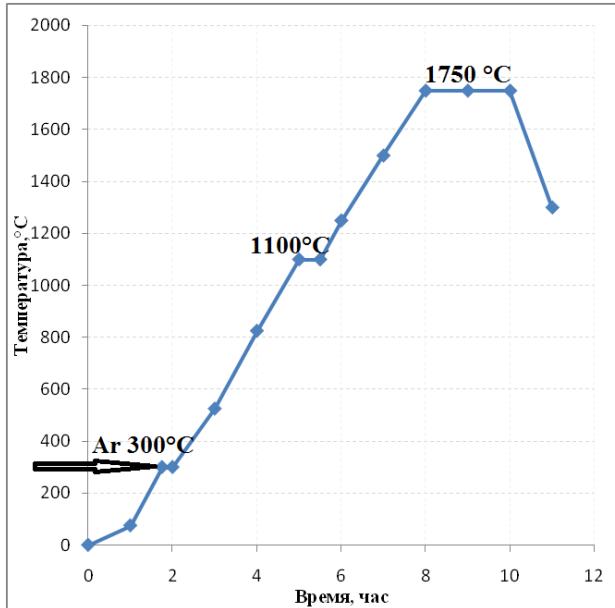


Рис.3.20. Пример температурно-временного режима спекания (1750°C) образцов.

Искровое плазменное спекание

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/N₂). Измерение и регулирование температуры осуществляется посредством аксиально и радиально установленных пиromетров и/или гибких термоэлементов.

Подготовка порошка перед спеканием осуществлялась следующим образом: в пресс-форму помещали часть порошка и подпрессовывали ручным прессом с минимальным усилием, затем досыпали еще часть порошка, и процесс повторялся 2-4 раза, пока вся необходимая масса порошка не оказывалась уплотненной в пресс-форме. Далее графитовая пресс-форма с уплотненным порошком помещалась в пресс, смонтированный в вакуумной камере установки. При помощи контроллера задавалась программа спекания образцов.

Установка FCT-HP D 25 снабжена компьютером, что дает возможность контролировать процесс спекания в режиме реального времени. Исходные данные для анализа происходящих процессов во время спекания были получены в текстовом формате и обрабатывались для представления в графическом виде. Для компактирования образцов была составлена программа, состоящая из нескольких сегментов. В программе задавались усилие, рабочая атмосфера, скорость нагрева, максимальная температура и время выдержки.

Весь процесс спекания можно условно разделить на три стадии. В течение первой стадии происходит разогрев порошкового тела, сопровождающийся двумя конкурирующими процессами – термическим расширением и усадкой, обусловленной испарением сорбированной влаги и выгоранием примесей. На протяжении второй стадии начинается интенсивное уплотнение компакта. На третьей стадии начинается остывание пресс-

формы со спеченным изделием, происходит термическое сжатие за счет остывания образца.

Режим синтеза композита методом искрового плазменного спекания состоял из нескольких этапов:

- на первом этапе программы осуществляется откачка камеры, образец подпрессовывается с усилием 5 кН;
- на втором этапе происходит плавное увеличение прикладываемого усилия до 10 кН, и начинается нагрев;
- на третьем этапе производится нагрев до температуры 450 °C, с которой осуществляется контроль пиromетром, начинается импульсное воздействие;
- на четвертом этапе камера заполняется рабочим газом, и образец выдерживается в этой среде заданное время при температуре 450 °C;
- на пятом этапе осуществляется нагрев с 450 °C до максимальной температуры, увеличивается прикладываемое усилие (до 20 кН);
- на шестом этапе происходит изотермическая выдержка;
- на последнем этапе задается скорость охлаждения пресс-формы. После остывания пресс-формы до комнатной температуры производилось ее извлечение из камеры.

В Таблица 3.1 представлены режимы ИПС- спекания композитов, армированных МУНТ (для всех использованных концентраций).

Таблица 3.1. Параметры ИПС- спекания композитов, армированных МУНТ

№	Усилие, кН	T _{спекания} , °C	Скорость нагрева, °C/мин	Время выдержки, мин
1	20	1450	290	5
2	20	1500	300	5
3	20	1650	330	5

3.5. Исследование характеристик полученных образцов

3.5.1. Образцы, полученные спеканием без приложения давления

На полученных образцах после спекания была определена плотность и пористость образцов, твердость, модуль упругости и трещиностойкость.

Первый режим спекания- 1680°С, выдержка 120 минут

Все образцы в первом режиме помещали на графитовую цилиндрическую подставку (Рис.3.21).



Рис.3.21. Композиционные материалы после спекания первого режима

Синтез порошка оказывает значительное влияние на протекание процессов консолидации порошковой массы при спекании. Полученные результаты свидетельствуют, о том, что для композитов, армированных различными концентрациями МУНТ, изготовленных из прекурсоров α -AlO(OH) и γ -AlO(OH), пористость составляет, в среднем, 6-8%. Так, открытая пористость композитов, изготовленных из порошка прекурсора γ -AlO(OH), составляет 6,4% при содержании 2% об. МУНТ и 8,7% при содержании 4% об. МУНТ. Для композитов, дополнительно содержащих в матрице 20% масс. дискретной фазы диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (3 мол. % Y_2O_3), наблюдается незначительное повышение пористости.

В то же время, для прекурсора α -Al(OH)₃ пористость композита снижается и составляет 4,3% при содержании 6% об. МУНТ и 4,5% при со-

держании 8% об. МУНТ (Таблица 3. 2).

Таблица 3. 2.: Плотность и пористость композиционных образцов при температуре обжига в 1680°C

Состав исходной шихты	Плотность, г/см ³	Пористость открытая, %	Пористость закрытая, %
Al ₂ O ₃ (прекурсор- γ-AlO(OH)) + 2 % об. МУНТ	3,8	6,4	2,0
Al ₂ O ₃ (прекурсор- γ-AlO(OH)) + 4 % об. МУНТ	3,86	8,7	1,7
Al ₂ O ₃ (прекурсор- α-AlO(OH)) + 20 % масс. ZrO ₂ + 6 % об. МУНТ	4,34	6,6	1,5
Al ₂ O ₃ (прекурсор- α-AlO(OH)) + 20 % масс. ZrO ₂ + 8 % об. МУНТ	4,09	8,9	4,2
Al ₂ O ₃ (прекурсор-α-Al(OH) ₃) + 20 % масс. ZrO ₂ + 6 % об. МУНТ	4,47	4,3	1,0
Al ₂ O ₃ (прекурсор-α-Al(OH) ₃) + 20 % масс. ZrO ₂ + 8 % об. МУНТ	4,35	4,5	1,7

Микротвердость и прочность при изгибе образцов композитов первого спекания представлены в Таблица 3. 3.

Таблица 3. 3. Микротвёрдость и прочность образцов композитов (первое спекание)

Образец, №	Нагрузка, г	Микротвёрдость, ГПа	Прочность $\sigma_{изг}$, МПа
22 Al_2O_3 (прекурсор- $\gamma\text{-AlO(OH)}$) + 2 % об. МУНТ	200	14,4	180
46 Al_2O_3 (прекурсор- $\gamma\text{-AlO(OH)}$) + 4 % об. МУНТ	200	13,9	140
I 64 Al_2O_3 (прекурсор- $\alpha\text{-AlO(OH)}$) + 20 % масс. ZrO_2 + 6% об. МУНТ	200	14,1	170
II 64 Al_2O_3 (прекурсор- $\alpha\text{-Al(OH)}_3$) + 20 % масс. ZrO_2 + 6% об. МУНТ	200	15,9	210

Результаты, приведенные в этой таблице полностью соотносятся с данными Таблица 3. 3, и демонстрируют невысокие механические характеристики полученных композитов. Так, микротвердость лежит в диапазоне 14 – 16 ГПа, а прочность при изгибе для всех составов едва достигает уровня 200 МПа. Причиной этого является то, что температура спекания при 1680°C не обеспечивает формирование прочных межзеренных границ матрицы ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) композита, что влияет на прочностные характеристики материала. При плохо организованных границах зерен (межкристаллическая пористость) деформация их поверхностных слоев значительная, что и является причиной снижения микротвердости материала в целом.

Таким образом, температура 1680°C оказалась недостаточной для спекания плотного композиционного материалов, на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, армированных многослойными углеродными нанотрубками.

Второй режим спекания - 1750°C, выдержка 120 минут

Во второй серии экспериментов образцы помещали в засыпку из электроплавленого корунда; пример спеченных композитов показан на Рис.3. 22.



Рис.3. 22. Спеченные композиционные образцы в засыпке

Результаты, приведенные в табл. 3.4 показывают значительное улучшение характеристик полученных композитов. Как открытая, так и закрытая пористость образцов, полученных из всех видов прекурсоров и для всех концентраций углеродных нанотрубок, существенным образом уменьшились. Полученные результаты привели к выводу о целесообразности проведения третьей серии экспериментов по спеканию без приложения давления с использованием более высокой температуры. Были проведены пробные эксперименты, в частности, при температуре 1830°C с выдержкой 60 минут и 120 минут. Оказалось, что при использовании температур обжига $T > 1800^{\circ}\text{C}$ и длительных изотермических выдержках развиваются негативные процессы, приводящие к нежелательным явлениям рекристаллизации и коалесценции пор в процессе изотермической выдержки. Все это приводит к тому, что у полученных образцов композитов резко снижаются механические свойства.

Таблица 3. 4. Плотность и пористость композиционных образцов при температуре обжига 1750°C

Состав исходной шихты	Плотность, г/см ³	Пористость открытая, %	Пористость закрытая, %
Al ₂ O ₃ (прекурсор- γ -AlO(OH)) + 2 % об. МУНТ	3,92	< 0,01	0,03
Al ₂ O ₃ (прекурсор- γ -AlO(OH)) + 4 % об. МУНТ	3,88	< 0,01	0,02
Al ₂ O ₃ (прекурсор- α -AlO(OH)) + 20 % масс. ZrO ₂ + 6% об. МУНТ	4,44	0,3	0,04
Al ₂ O ₃ (прекурсор- α -AlO(OH)) + 20 % масс. ZrO ₂ + 8% об. МУНТ	4,45	1,0	0,05
Al ₂ O ₃ (прекурсор- α -Al(OH) ₃) + 20 % масс. ZrO ₂ + 6% об. МУНТ	4,47	< 0,01	0,01
Al ₂ O ₃ (прекурсор- α -Al(OH) ₃) + 20 % масс. ZrO ₂ + 8% об. МУНТ	4,49	< 0,01	0,02

На основании полученных результатов мы продолжили исследования по спеканию с использованием второго режима при температуре 1750 °C и времени изотермической выдержки 120 минут. На Рис.3. 23 представлены микрофотографии поверхности сколов образцов композитов, полученных из прекурсора α -AlO(OH), γ -AlO(OH) и α -Al(OH)₃ и содержащих одинаковое количество углеродных нанотрубок. Микроструктура композита на основе α -Al(OH)₃ состоит из плотных мелких зерен корунда, их размеры лежат в диапазоне 3-5 мкм. В то же время, композит, полученный из прекурсора α -AlO(OH) имеет размер кристаллитов 10-15 мкм, а размеры кристаллитов композита на основе прекурсора γ -AlO(OH) 5-7 мкм, т.е. тоже больше по сравнению с размером зерен композита на основе α -Al(OH)₃. МУНТ на фотографиях трудно различить в связи с маленькой концентрацией и невысоким увеличением. Они распределены по границам зерен, а также МУНТ могут входить в состав зерна корунда, что можно видеть на-

пример, на рис.3.28.

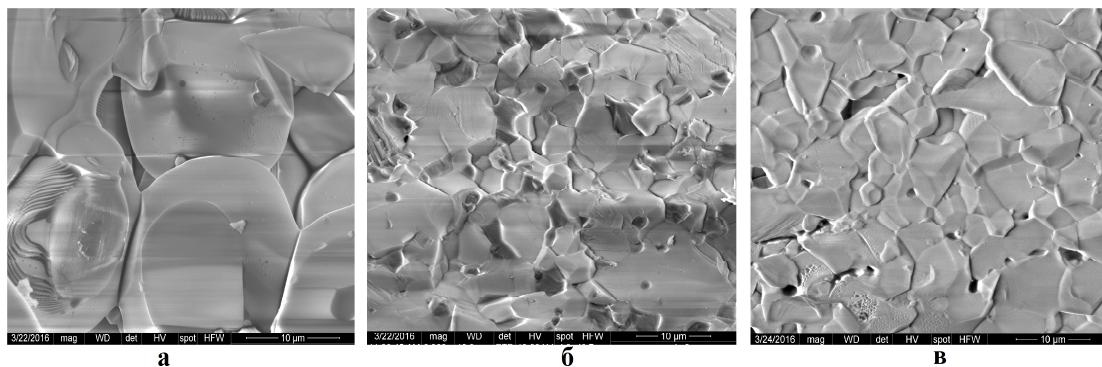


Рис.3. 23. Поверхность сколов композита Al_2O_3 -МУНТ (8 % об) на основе прекурсора;
(а) $\alpha\text{-AlO(OH)}$; (б) $\gamma\text{-AlO(OH)}$; (в) $\alpha\text{-Al(OH)}_3$

С целью исследования фазового состава композитов был проведен рентгеноструктурный анализ образцов. Примеры дифрактограмм образцов, полученных из разных прекурсоров, представлены на Рис.3. 24 и Рис.3. 25.

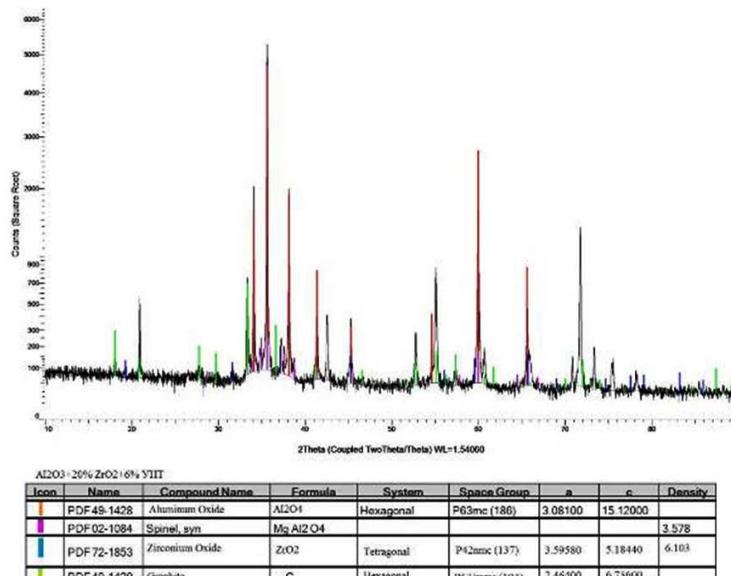


Рис.3. 24. Дифрактограмма образца композита Al_2O_3 (прекурсор - $\alpha\text{-AlO(OH)}$) +
20 % масс. ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3) + 6% об. МУНТ

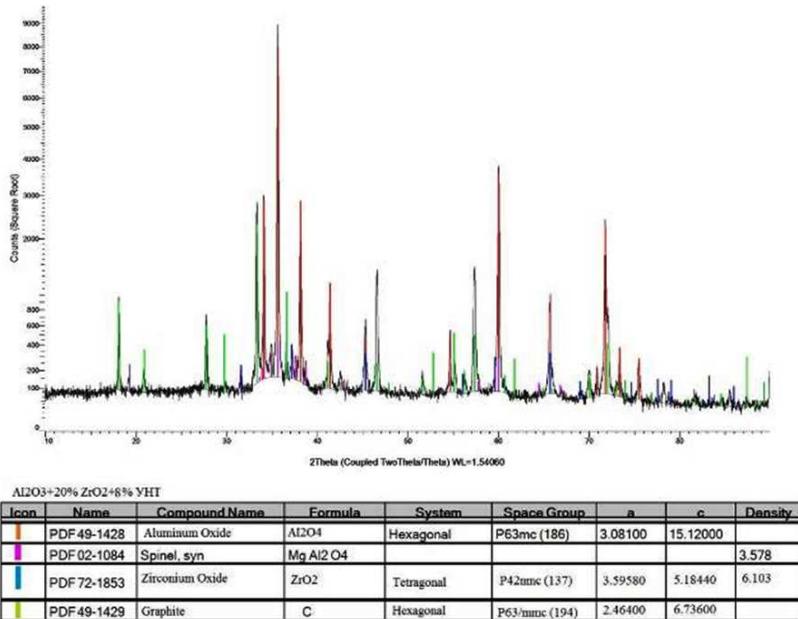


Рис.3. 25. Дифрактограмма образца композита Al_2O_3 (прекурсор- α - Al(OH)_3) + 20% масс. ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3) + 8 % об. МУНТ

Данные рентгенофазового анализа (РФА) образцов позволяют судить, о том что основная фаза композитов представляет собой гексагональную модификацию α - Al_2O_3 , диоксид циркония находится в тетрагональной модификации, а армирующая фаза МУНТ имеет гексагональную модификацию углерода. В обоих образцах 6% об. МУНТ- Al_2O_3 - ZrO_2 (прекурсор- α - Al(OH)_3) и 8% об. МУНТ- Al_2O_3 - ZrO_2 (прекурсор- α - Al(OH)_3) в виде сателлитов к основным линиям α - Al_2O_3 , присутствуют следы предположительно алюромагнезиальной шпинели, идентификация которой затруднена вследствие ее малого содержания. Данные РФА подтверждают тот факт, что фаза γ - Al_2O_3 полностью переходит в фазу α - Al_2O_3 , которая является самой устойчивой и прочной фазой корунда. Образование алюромагнезиальной шпинели в тех образцах, где был добавлен оксид магния, дополнительно повышает их механические свойства за счет образования шпинельных мостиков между зернами корунда. Важно подчеркнуть, что МУНТ сохраняют свою структуру и форму после спекания.

Микротвердость композитов, полученных из прекурсора α - Al(OH)_3 ,

выше, чем микротвердости композитов на основе γ -AlO(OH) и α -AlO(OH) (Таблица 3. 5).

Таблица 3. 5. Микротвердость композиционных материалов, полученных из различных типов прекурсоров

Содержание МУНТ в исходной шихте, %	Микротвердость композитов, ГПа (прекурсор γ -AlO(OH))	Микротвердость композитов, ГПа (прекурсор α -AlO(OH))	Микротвердость композитов, ГПа (прекурсор α -AlO(OH) ₃)
2	22	19.8	22.7
4	21	18.9	22
6	20.5	18.4	21.5
8	20	17.8	20.7

Введение МУНТ в исследованном диапазоне концентраций (2–8% об.) не оказывает значительного влияния на микротвердость. С увеличением содержания МУНТ, микротвердость композитов уменьшается незначительно (Рис.3.26). Микротвердость композитов с 8% об. МУНТ уменьшается на 9,3% по сравнению с композитами, содержащими 2% об. МУНТ. Полученные результаты измерения микротвердости косвенно подтверждают, что МУНТ равномерно распределены в матрице корунда. Микротвердость материала в значительной мере определяется только самой корундовой матрицей. С повышением содержания МУНТ, композиты приобретают мелкозернистую структуру, демонстрируя более низкую микротвердость, но повышенную прочность.

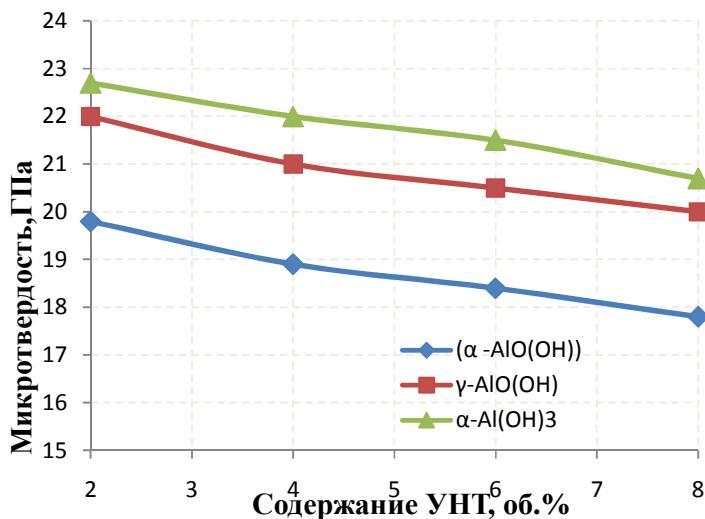


Рис.3.26. Зависимость микротвердости МУНТ- Al_2O_3 композитов из различного прекурсора от содержания МУНТ

Введение МУНТ в керамический композиционный материал, на основе оксида алюминия значительно влияет на механические свойства композитов (Таблица 3.6).

Таблица 3.6. Трещиностойкость и прочность при изгибе для композитов на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, армированных различными содержаниями углеродных нанотрубок

Состав исходной шихты	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Прочность при изгибе, МПа
2 % об. МУНТ (прекурсор γ -Al(OH))	4,18	$420 \pm 4,2$
4 % об. МУНТ (прекурсор γ -Al(OH))	4,21	$470 \pm 5,2$
6 % об. МУНТ (прекурсор γ -Al(OH))	4,29	$485 \pm 4,5$
8 % об. МУНТ (прекурсор γ -Al(OH))	4,35	$520 \pm 6,5$
6 % об. МУНТ (прекурсор - α -Al(OH) + 20 % масс. ZrO_2)	4,38	$550 \pm 6,0$
8 % об. МУНТ (прекурсор - α -Al(OH) ₃ + 20 % масс. ZrO_2)	4,46	$570 \pm 5,5$

С увеличением содержания армирующей фазы в виде МУНТ, трещиностойкость и прочность при изгибе композитов увеличиваются (Рис.3.27).

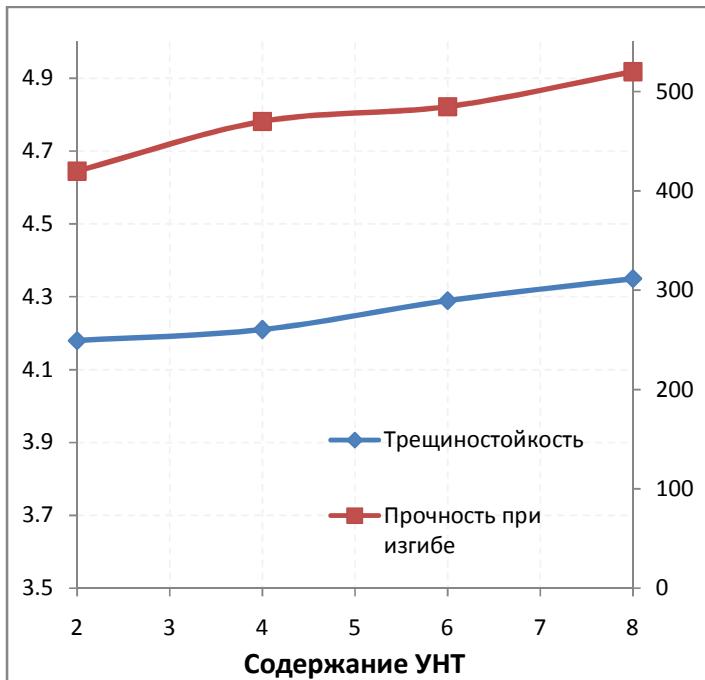


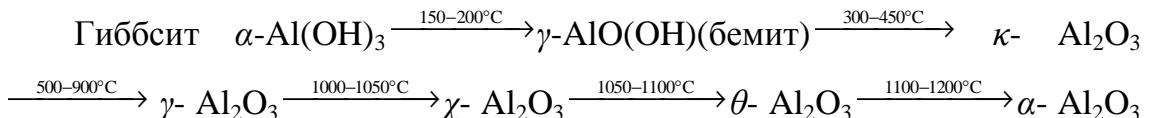
Рис.3. 27. Зависимость трещиностойкости и прочность при изгибе МУНТ- корундовых композитов (прекурсор γ -AlO(OH))от содержания МУНТ

Для керамики из чистого корунда, значение трещиностойкости лежит в диапазоне $2,8\text{-}3,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ в зависимости метода спекания. Для 8% об. МУНТ- композита, полученного из прекурсора γ -AlO(OH), трещиностойкость составила $4,35 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, прочность при изгибе 520 МПа.

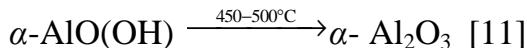
Добавление в матрицу композита на основе корунда (прекурсор - α -Al(OH)₃) диоксида циркония в количестве 20% масс. (3 мол. % Y₂O₃) приводит к незначительному увеличению механических свойств (5-7%). Композит 8% об. МУНТ и 20% масс. ZrO₂ имеет трещиностойкость и прочность при изгибе $4,46 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и 570 МПа соответственно.

Из характеристик композиционных образцов, можно сделать вывод об эффективности использования различных типов прекурсоров. Прекурсор α -Al(OH)₃ оказывается более предпочтительным, чем прекурсоры γ -AlO(OH) и α -AlO(OH) при изготовлении композита на основе оксида алюминия, армированного МУНТ. Для объяснения этого явления, можно рассмотреть следующую схему превращения в корунд различных исходных

прекурсоров при нагреве:



[114]



Гиббсит $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ при нагреве до температуры 150-200°C переходит сначала в $\gamma\text{-AlO(OH)}$ (γ -бемит). При увеличении температуры до 450°C γ -бемит переходит в $\kappa\text{- Al}_2\text{O}_3$, который вслед затем при дальнейшем повышении температуры до 900°C переходит в $\gamma\text{- Al}_2\text{O}_3$. Дальше $\gamma\text{- Al}_2\text{O}_3$ переходит в $\alpha\text{- Al}_2\text{O}_3$ через некоторые метастабильные состояния при температуре 1200°C. С другой стороны, α -бемит при нагреве до 500°C сразу переходит в $\alpha\text{- Al}_2\text{O}_3$. Из схемы превращения, можно сделать вывод, что дефектность порошка на основе α -бемита самая минимальная, а дефектность порошка на основе гиббсита максимальная. Это связано с тем, что гиббсит переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ через многоэтапное превращение. При каждом превращении частицы подвергаются температурному воздействию и образуют большее количество дефектов, что сопровождается уменьшением своих размеров. В то же время, частицы α -бемита и γ -бемит переходят в $\alpha\text{- Al}_2\text{O}_3$ через меньше стадии превращения и они содержат меньше дефектов.

Поэтому исходный порошок, полученный на основе $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ имеет более высокую активность в процессе спекания, чем прекурсор $\gamma\text{-AlO(OH)}$ и $\alpha\text{-AlO(OH)}$; и он лучше походит для изготовления композитов на основе оксида алюминия, армированных МУНТ, обеспечивая наивысшую плотность, низкую пористость конечного продукта. Композиты на основе типа прекурсора $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, синтезированные при температуре обжига 1750°C, имеют открытую и закрытую пористость на уровне 0,01 %. В то же время, композит на основе прекурсора $\alpha\text{-AlO(OH)}$ не достигает плотного состояния, хотя в композит еще вводили дополнительно дискретную фазу (20 %

масс. ZrO_2), которая активирует процесс спекания. Размер зерна композитов (прекурсор $\alpha\text{-Al(OH)}_3$) почти на 2 раза меньше, чем размер зерна композитов (прекурсор $\alpha\text{-AlO(OH)}$).

Важно подчеркнуть, что увеличение трещиностойкости и прочности при изгибе композитов корунд- МУНТ связано не только с эффектом упрочнения за счет присутствия углеродных нанотрубок, свой вклад вносят также однородное распределение МУНТ в корундовой матрице и низкая пористость композита. Мелкозернистая структура композитов на основе прекурсора $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ позволяет получить наивысшие механические свойства в сравнении с другими прекурсорами. Данные механических свойств еще раз подтверждают, что прекурсор $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ является более подходящим для изготовления композитов на основе оксида алюминия, армированных МУНТ, по сравнению с прекурсорами $\alpha\text{-AlO(OH)}$ и $\gamma\text{-AlO(OH)}$.

Как обсуждалось выше (см. раздел 1.4), известно три механизма упрочнения композитов, армированных МУНТ: отклонение трещины, создание “мостиков” между зернами, вытягивание МУНТ [91]. Основываясь на электронно-микроскопических исследованиях, мы предполагаем, что, в нашем случае, механизм упрочнения следующий. Во-первых, МУНТ в композите создают микросетку, которая задерживает рост зерна корунда. Кроме того, они еще входят в зерно корунда (рис.3.28а) или образуют “мостики” между зернами (рис.3.28б). При воздействии нагрузки, внешняя сила рассеивается на МУНТ- микросетке. При этом, микротрешины хотя и возникают, но мостики МУНТ способствуют перераспределению нагрузки на соседние зерна. В результате за счет армирующего действия углеродных нанотрубок, увеличивается трещиностойкость и прочность при изгибе композита.

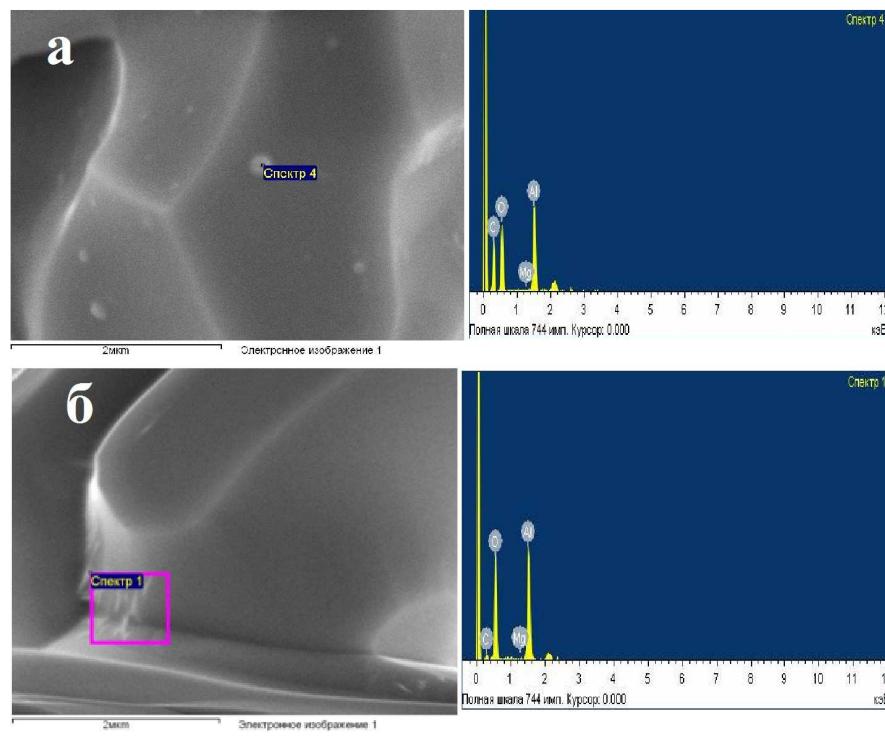


Рис.3. 28. Элементный анализ состава композита Al_2O_3 -МУНТ (8% об.) на основе $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, (а) - МУНТ входят в состав зерна корунда; (б) - МУНТ образуют “мостики” между зернами корунда

3.5.2. Образцы, полученные искровым плазменным спеканием

На основе результатов, полученных при спекания без приложения давления, мы взяли прекурсора $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ для приготовления композиционного материала методом искрового плазменного спекания.

С помощью метода ИПС проводилось получение композитов следующих составов:

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10, 20, 30, 40, 50$ % об. МУНТ;
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20$ % масс. $\text{ZrO}_2 + 10, 20, 30, 40, 50$ % об. МУНТ.

В случае ИПС метода добавка оксида магния в корунд не вводилась так как в связи с малым временем спекания, влияние шпинельных мостиков на рекристаллизации незначительно.

Синтезированные при температуре обжига 1450-1500°C, композиты имеют низкую плотность и высокую пористость, в среднем достигающую 5-10 %. Композиты, полученные при температуре обжига 1650°C, имеют

высокую плотность, и пористость снижается до 1,5 %. (Таблица 3. 7 и Таблица 3. 8).

Таблица 3. 7. Плотность и пористость композиционных образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10, 20, 30, 40, 50 \%$ об. МУНТ при различных температурах обжига

Т _{обж} - 1450°C, τ _{выд} – 5 мин., среда - аргон		
Содержание МУНТ в исходной шихте, % об.	Пористость, %	Плотность, г/см ³
10	5,1	3,58
20	9,6	3,35
30	7,8	3,36
40	7,2	3,16
50	14,3	2,97
Т _{обж} - 1500°C, τ _{выд} – 5 мин., среда - аргон		
Содержание МУНТ в исходной шихте, % об.	Пористость, %	Плотность, г/см ³
10	1,8	3,65
20	3,3	3,67
30	6,8	3,62
40	9,8	3,41
50	13,2	3,33
Т _{обж} - 1650°C, τ _{выд} – 5 мин., среда - аргон		
Содержание МУНТ в исходной шихте, % об.	Пористость, %	Плотность, г/см ³
10	1,5	3,85
20	1,6	3,67
30	1,9	3,65
40	6,3	3,45
50	8,6	3,35

Плотность закономерно уменьшается с увеличением концентрации МУНТ. Что касается пористости, то нужно иметь в виду, что мы имеем дело с композитами, содержащими весьма значительные концентрации углеродных нанотрубок, т. е. пустотелых волокон, которые вносят свой заметный вклад в увеличение пористости за счет внутреннего объема трубок. Вместе с тем, как можно видеть из фотографий микроструктуры (см., например рис.3.34 и рис. 3.35), полученные композиты представляют собой

плотные образования, небольшое количество пор в которых заполняют углеродные нанотрубки. В связи с этим, более правильно сравнивать образцы композитов по относительной плотности.

Таблица 3. 8. Плотность и пористость композиционных образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\%$ масс. $\text{ZrO}_2 + 10, 20, 30, 40, 50\%$ об. МУНТ при различных температурах обжига

Т _{обж} - 1450°C, τ _{выд} – 5 мин., среда - аргон		
Содержание МУНТ в исходной шихте, % об.	Пористость, %	Плотность, г/см ³
10	7,7	3,68
20	6,5	3,45
30	9,1	3,26
40	25,6	2,97
50	5,3	2,92
Т _{обж} - 1500°C, τ _{выд} – 5 мин., среда - аргон		
Содержание МУНТ в исходной шихте, % об.	Пористость, %	Плотность, г/см ³
10	5,2	3,81
20	6,4	3,45
30	2,1	3,83
40	8,3	3,55
50	13,9	3,15
Т _{обж} - 1650°C, τ _{выд} – 5 мин., среда - аргон		
Содержание МУНТ в исходной шихте, % об.	Пористость, %	Плотность, г/см ³
10	1,5	4,07
20	2,5	4,05
30	3,9	3,85
40	8,3	3,58
50	8,8	3,44

Изменение относительной плотности композиционных материалов на основе Al_2O_3 -МУНТ и Al_2O_3 -МУНТ- ZrO_2 зависит от температуры, что прослеживается для всех содержаний МУНТ (10-50% об.): температура 1650 °C позволяет получить достаточно плотно-спеченные образцы композита (относительная плотность от 95 до 99%), в то время как более низкие

температуры спекания приводят к получению низкой относительной плотности композита.

Сравнение значений пористости композиционных материалов на основе Al_2O_3 -МУНТ и Al_2O_3 -МУНТ- ZrO_2 , свидетельствует о том, что при одной и тоже температуре спекания, композиционные материалы на основе Al_2O_3 -МУНТ имеют более низкую пористость чем композиционного материала на основе Al_2O_3 -МУНТ- ZrO_2 . Высшая пористость керамического композиционного материала приводит к снижению его механических характеристик.

Из представленных данных можно сделать выводы, что температура в пределах 1450-1500°C недостаточна для получения плотного композита при искровом плазменном спекании. Наилучшей из опробованных экспериментально температур для приготовления композитов, армированных МУНТ методом ИПС является 1650°C.

При одинаковой температуре спекания композиционный материал, не содержащий ZrO_2 , имеет более плотную структуру по сравнению с композитами с добавкой ZrO_2 . Влияние добавки ZrO_2 в процессе уплотнения композиционного материала на основе Al_2O_3 , армированного МУНТ, незначительно.

Содержание МУНТ оказывает существенное влияние на плотность композитов. С увеличением содержания МУНТ, плотность композита закономерно уменьшается.

Механические характеристики композиционных материалов

Механические свойства композитов, полученных при различных температурах синтеза представлены в табл.3.9 и табл.3.10.(ошибка при измерении прочности при изгибе составляет 5 МПа).

При температуре обжига 1450°C, композиты имеет низкую микротвердость, большая межкристаллическая пористость из-за не полностью прошедшего уплотнения. При увеличении температуры обжига до 1500°C,

микротвердость увеличивается и достигает максимальных значений при 1650°C (табл.3.9 и табл.3.10). С повышением температуры обжига происходит уплотнение керамической матрицы, уменьшение количества пор, плотное срастание кристаллов, что ведет к повышению микротвердости и прочности. Микротвердость композитов закономерно уменьшается с повышением содержания МУНТ для обоих видов композитов на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Таблица 3. 9. Механические характеристики композиционных образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10, 20, 30, 40, 50 \%$ об. МУНТ при различных температурах обжига.

Содержание МУНТ в исходной шихте, % об.	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

Таблица 3. 10. Механические характеристики композиционных образцов Al_2O_3 композит + 20% масс. $\text{ZrO}_2 + 10, 20, 30, 40, 50 \%$ об. МУНТ при различных температурах обжига.

Содержание МУНТ в исходной шихте, % об.	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

Модуль упругости композиционных материалов на основе Al_2O_3 и на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ увеличивается с повышением содержания МУНТ и при

концентрации углеродных нанотрубок 50% об. достигает своего максимального значения 580 МПа, что в 1,5 раза выше чем для номинально чистой корундовой керамики (380 ГПа) (рис.3.29 и рис.3.30).

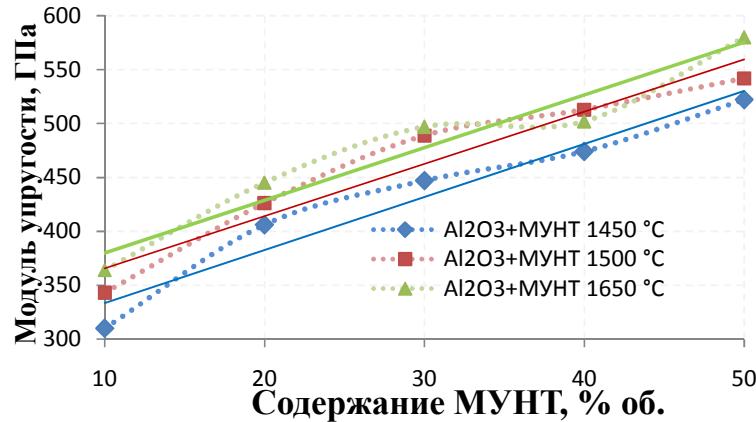


Рис.3. 29. Зависимость модуля упругости композиционного материала на основе Al_2O_3 от содержания МУНТ.

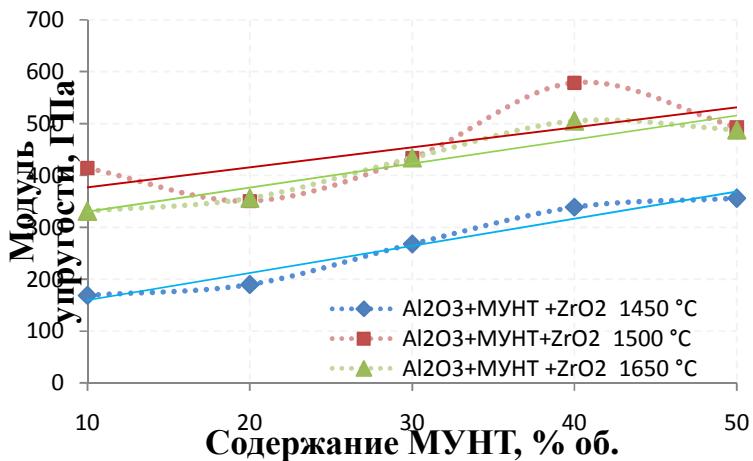


Рис.3. 30. Зависимости модуля упругости композиционного материала на основе Al_2O_3 - ZrO_2 от содержания МУНТ.

Композиты на основе Al_2O_3 - ZrO_2 -МУНТ имеют более низкие значения модуля упругости по сравнению с композитами на основе Al_2O_3 -МУНТ.

Известно, что диоксид циркония упрочняет керамику из оксида алюминия благодаря его трансформационному переходу из тетрагональной в моноклинную модификацию, сопровождающемуся изменением объема. Оказалось, что в присутствии углеродных нанотрубок диоксид циркония

не производит ожидаемого эффекта упрочнения для Al_2O_3 -МУНТ композита. Механические свойства тройных композитов Al_2O_3 - ZrO_2 -МУНТ оказываются даже несколько ниже, чем для Al_2O_3 -МУНТ без диоксида циркония, как показывает сравнение данных, приведенных в табл. 3.9 и 3.10. Можно предложить следующее объяснение. В отсутствие углеродных нанотрубок мелкие зерна ZrO_2 распределяются по границам кристаллитов корунда и, тем самым, сдерживают рост зерен Al_2O_3 [118]. При одновременном введении углеродных нанотрубок и ZrO_2 в композит, МУНТ создают свои “микросетки” вокруг зерен оксида алюминия. Образование микросеток препятствует равномерному распределению частиц ZrO_2 по границам зерен корунда. С увеличением содержания МУНТ, эффект микросетки становится сильнее, что приводит в результате к формированию достаточно крупных агломератов диоксида циркония в матрице композита. (Рис.3. 31). 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.

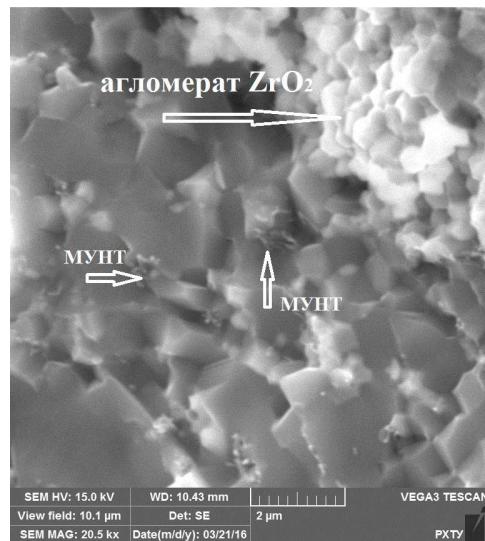


Рис.3. 31. Композиционный материал Al_2O_3 - ZrO_2 -МУНТ (30% об. МУНТ).

Прочность при изгибе композиционного материала на основе Al_2O_3

имеет максимальное значение 640 МПа (в 2 раза выше, чем для номинально чистой корундовой керамики) при концентрации МУНТ 30 % об. С увеличением содержания МУНТ, прочность при изгибе композитов уменьшается.

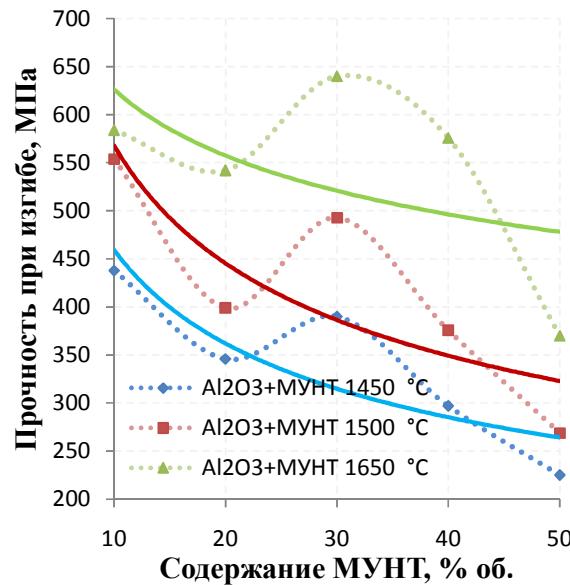


Рис.3. 32. Зависимость прочности при изгибе композита Al_2O_3 -МУНТ от содержания МУНТ

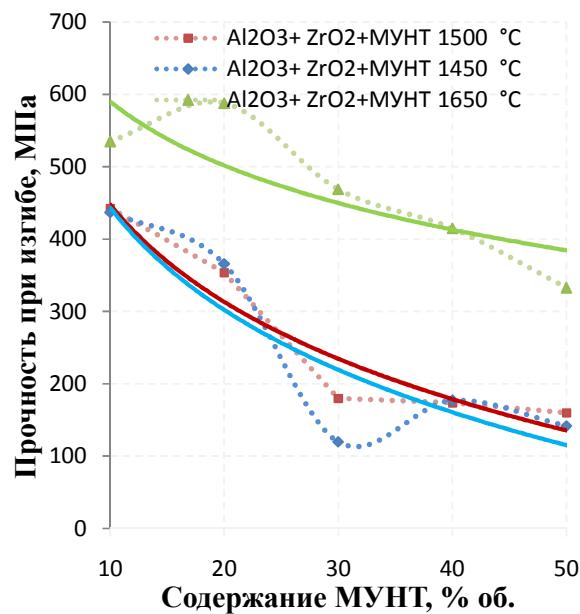


Рис.3. 33. Зависимость прочности при изгиба композита Al_2O_3 - ZrO_2 -МУНТ от содержания МУНТ

Уменьшение прочности при изгибе композиционных материалов, армированных МУНТ (

Рис.3. 32 и Рис.3. 33), может быть связано с трудностью достижения однородного распределения МУНТ во всем объеме образца когда содержание углеродных нанотрубок большое.

Хотя механические свойства композиционных материалов на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, армированных МУНТ уменьшаются, но бесспорно, что введение МУНТ, в целом, эффективно повышает механические свойства композиционного материала на основе корунда по сравнению с номинально чистой корундовой керамикой. Увеличение механических характеристик композитов можно объяснить на основе механизма упрочнения композиционного материала с помощью МУНТ.

Механизмы упрочнения, приведенные в разделе 3.5.1, говорят о том, что МУНТ создают микросетки в корундовой матрице и образуют мостики между зернами. Фотографии микроструктуры композита Al_2O_3 -МУНТ показывают, что эти механизмы реализуются и в случае синтеза методом искрового плазменного спекания. Как видно из рис.3.34а, размер зерен корунда не превышает 5 мкм. Рис.3. 34б показаны МУНТ на границах зерен корунда, создающие микросетки, которые препятствуют росту зерен корунда и позволяют получать мелкозернистую структуру нанокомпозита.

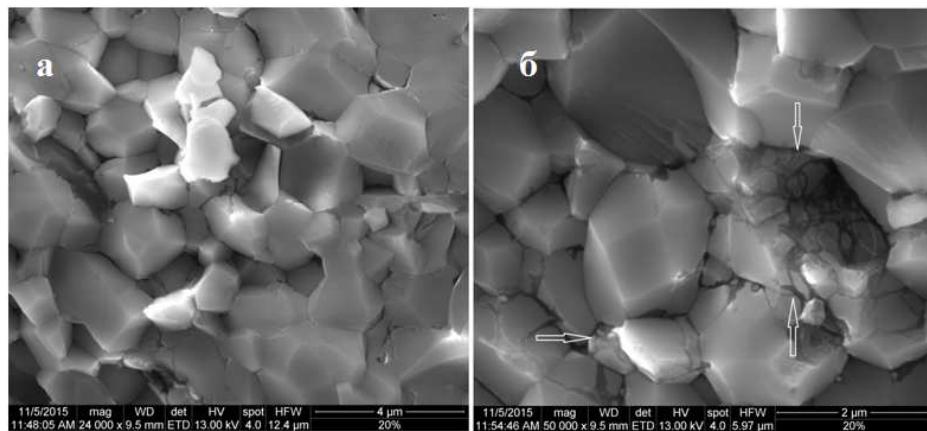


Рис.3. 34. (а) СЭМ скола композиционного материала на основе Al_2O_3 с 20% об. МУНТ; (б) МУНТ создают свои микросетки, сдерживают рост зерен корунда.

МУНТ оплетают зерна корунда (рис.3.35а) и заполняют поры (рис.3.35б), что приводит к получению плотной структуры композита. В результате, пористость материала уменьшается, механические свойства композита увеличиваются.

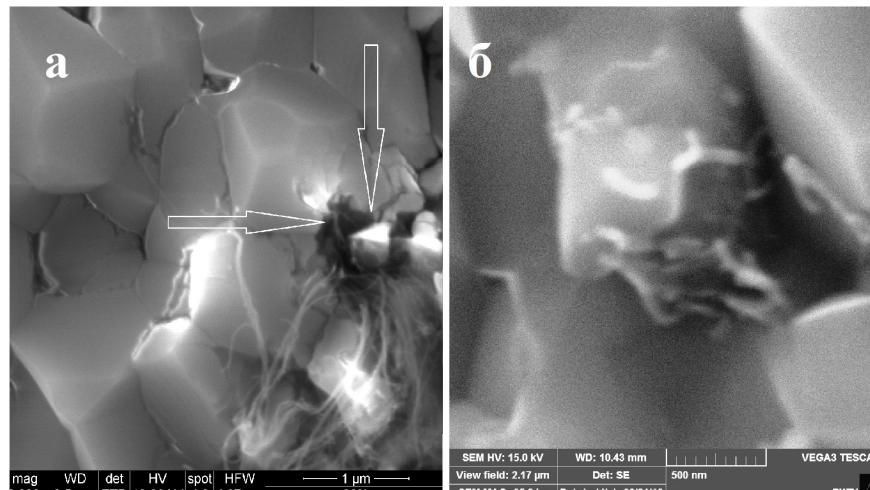
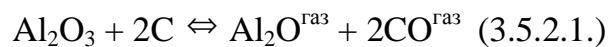


Рис.3. 35. СЭМ композиционного материала на основе Al_2O_3 с 20% об. МУНТ, (а)- нанотрубки заполняют поры в композите ; (б)- нанотрубки оплетают зерно корунда.

Для более подробного объяснения изменения механических свойств композитов, рассмотрим основные типы связи по границе раздела «матрица-наполнитель» в композиционном материале. Связи на границе раздела «матрица-наполнитель» бывают механические, реакционные, оксидные, адгезионные, и смешанные [5].

МУНТ- композит имеет реакционные связи, которые возникают, если по границе раздела в результате химической реакции образуется новое соединение или твердый раствор [5]. Авторы работ [114,115] привели ряд возможных реакций, протекающих в процессе спекания между Al_2O_3 и С:



На мелких зернах Al_2O_3 образуется оксикарбид алюминия Al_2OC , в то

время как, на грубых зернах образуется карбид Al_4C_3 . При высоких температурах спекания (выше 1800°C) образуется Al_4C_3 , а при низких (1500-1600 °C) – оксикарбид Al_2OC [116]. Длительное время спекания (9 часов) приводит к образованию Al_4C_3 , а короткое время - к Al_2OC [117].

В связи с тем, что в наших экспериментах по синтезу методом ИПС температура не превышает 1650 °C и время выдержки при максимальной температуре составляет всего 3-5 минут, можно считать, что на границах раздела между Al_2O_3 и МУНТ образуется оксикарбид алюминия Al_2OC .

С повышением температуры, частицы Al_2O_3 реагируют с внешними слоями МУНТ и поверхность их разрушается, образуя субоксиды AlO или Al_2O с одновременным формированием газообразного монооксида углерода по реакции (3.5.2.1). Газовая диффузия переносит $\text{AlO}/\text{Al}_2\text{O}$ дальше, и субоксид реагирует с внешними слоями МУНТ, в результате чего образуется Al_2OC – промежуточная фаза по реакции (3.5.2.2).

Авторы [86] предполагали, что Al_2OC образуют тонкий слой на поверхности МУНТ, который затрудняет МУНТ дальнейшую реакцию трубок с зернами матрицы. Промежуточный слой оксикарбида алюминия увеличивает площадь контактной поверхности между углеродными трубками и зернами матрицы, способствуя эффективной передаче напряжений от зерен к трубкам при возникновении трещины, что позволяет снизить эффект проскальзывания УНТ в керамическом композите. Как мы считаем, образующийся промежуточный слой между внешними слоями МУНТ и зерном матрицы, способствует передаче энергии от возникающей трещины на микросетки углеродных нанотрубок, оплетающих зерна корунда.

Известно, что часть МУНТ может сгорать при спекании в аргоне или при ИПС методе. Оценка остаточной концентрации МУНТ после спекания является достаточно сложным исследованием, которое не входило в нашу работу. Нам неизвестно работ, в которых бы оценивалось содержание углеродных нанотрубок после спекания. Тем не менее, анализируя результа-

ты исследования свойств композитов с разными концентрациями МУНТ, можно констатировать, что чем больше содержание МУНТ, введенное в исходную шихту композита, тем больше наблюдаемое изменение свойств полученного материала.

Для подтверждения наличия углеродных нанотрубок в образцах композитов, армированных МУНТ, после спекания была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния света. На рис.3.36 представлены спектры, где прослеживаются линии соответствующие оксиду алюминия (пик в районе 420 cm^{-1}) и углеродным нанотрубкам (G- и D-пики).

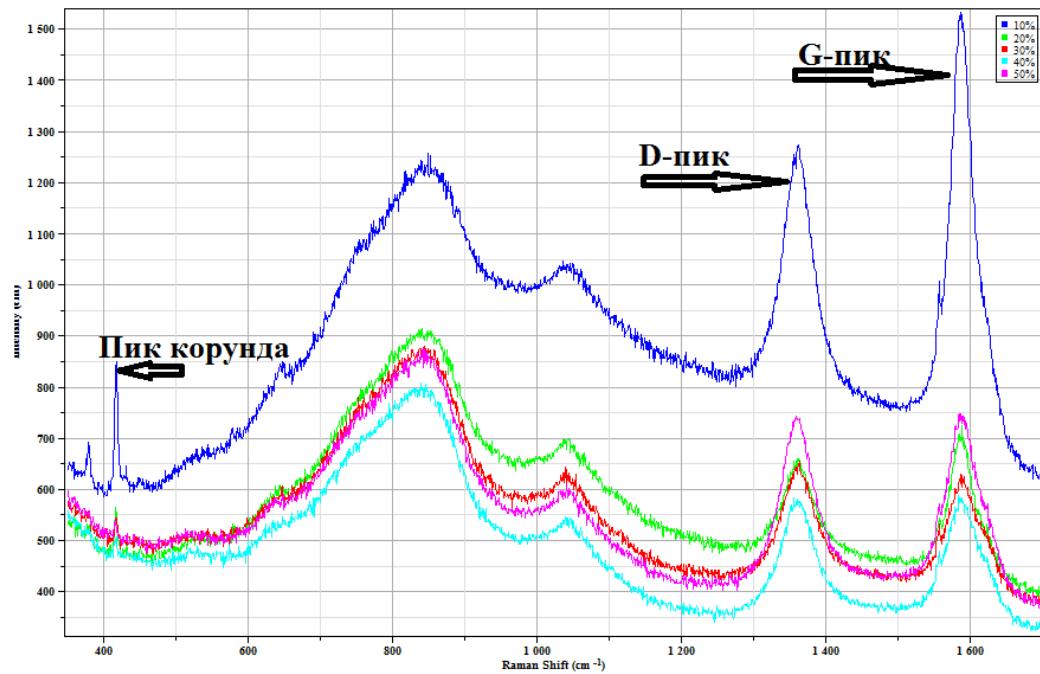


Рис.3. 36. спектры комбинационного рассеяния света образцов нанокомпозита на основе оксида алюминия с различным содержанием МУНТ (10-50% об.)

4. ИТОГИ РАБОТЫ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Получены композиционные материалы Al_2O_3 -МУНТ и Al_2O_3 - ZrO_2 -МУНТ с использованием двух методов: спекания в аргоне без приложения давления и метода искрового плазменного спекания (ИПС) 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 Al_2O_3 - ZrO_2 -МУНТ с содержанием 8% об. углеродных нанотрубок и 20% масс. ZrO_2 (прочность при изгибе 570 МПа, трещиностойкость $4,46 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Наилучшие результаты при спекании методом искрового плазменного спекания относятся к композиту Al_2O_3 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 $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ 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.

5. ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая энциклопедия, Под ред. Прохоров А.М., том 1, Большая Российская энциклопедия, 1998. С. 569.
2. Hull D., Clyne T.W., An Introduction to Composite Materials, 2nd Edition, Cambridge university press, 1996, P. 320.
3. Кербер М.Л., Композиционные материалы // Соросовский образовательный журнал, 1999, № 5, С. 33-41.
4. Андреева А. В., Основы физикохимии и технологии композитов: Учеб. пособие для вузов, ИПРЖР, 2001, С. 192 .
5. Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д., дисперсионноупрочненные, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы, МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2009, С. 305.
6. Krishan K.C., Composite Materials, Science and Engineering, Third Edition, Springer-Verlag New York, 2012, P. 533.
7. Михеев С.В., Стrogанов Г.Б., Ромашин А.Г., Керамические и композиционные материалы в авиационной технике, Альтекс, 2002, С. 276.
8. Fiorito S., Carbon Nanotubes: Angels Or Demons?, Pan Stanford Publishing, 2008, P. 147.
9. Tjong S.C., Carbon Nanotube Reinforced Composites, 2009, Willey-VCH, P. 228.
10. Балкевич В.Л., Техническая керамика, Стройиздат, 1984, С. 256.
11. Будников П.П. и др., Новая керамика, Стройиздат, 1969, С. 312.
12. Мусорин В.В. Сахаров, Л.М. Зайцев. Топохимическое образование гидроокисей Р.З.Э. из хлоридов, нитратов и сульфатов, Неорган. химии, 6, т. XIX, 1974, С. 1476-1480.
13. Беляков А.В., Жариков Е.В., Малыгин А.А. Химические основы нанотехнологии твердофазных материалов различного

- функционального назначения. Уч. пособие. С-Пб. госуд. технолог. институт. С-Пб., 2006, С. 102.
14. Файков П. П., Жариков Е. В., Беляков А. В., Получение наночастиц в технологии функциональной керамики и композитов: учебное пособие, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015, С. 76.
15. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г., Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий, Изд-во Томского политехнического университета, 2008, С. 212.
16. Летюк Л.М., Журавлев Г.И., Химия и технология ферритов: учебное пособие для вузов, Л: химия, 1983, С. 256.
17. Гузман И. Я., Химическая технология керамики, Стройматериалы, 2003, С. 496.
18. Kessel H.U., Современные SPS-технологии на пути к производству новых материалов, компания FCT Systeme GmbH-Германия,cfi/Ber. DKG 86 No. 10, 2009, E145-E152.
19. Дьячков П.Н., Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения, "БИНОМ. Лаборатория знаний", 2006, С. 293.
20. Vidu R., Rahman M., Mahmoudi M., Enachescu M., Poteca T. D., Opris, I., Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation // Front. Syst. Neurosci. 2014, V. 8, article 91.
21. Iijima S., Ichihashi T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature, 1993, V. 363, P. 603-605.
22. Marc M., Carbon Meta-Nanotubes,Synthesis, Properties and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co , P. 409.
23. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Physical Properties of Carbon Nanotubes, London and Imperial College Press, 1998, P. 259.
24. Choudhary V., Gupta A., Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, Carbon Nanotubes-PolymerNanocomposites,2011, Intech, intechweb.org.
25. Раков Э.Г., Нанотрубки и фуллерены, Логос, 2006. С. 376.

26. Abrahamson J., Wiles P. G., and Rhoades B. L., Structure o carbon fibres found on carbon arc anodes // Carbon, 1999, V. 37, №.11, P. 1873–1874.
27. Hirlekar R., Yamagar M., Garse H., Mohit V., and Kadam V., Carbon nanotubes and its applications: a review // Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research, 2009, V. 2, №. 4, P. 17–27.
28. Meyyappan M., Delzeit L., Cassell A., Hash D., Carbon nanotube growth by PECVD: a review // Plasma Sources Science and Technology, 2003, V. 12, №. 2, P. 205–216.
29. Soumya S., Probal K. D., Thermal and structural stability of single- and multi-walled carbon nanotubes up to 1800 °C in Argon studied by Raman spectroscopy and transmission electron microscopy // Materials Research Bulletin, 2013, V.48, P. 41–47.
30. Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий, М.: Физматлит, 2008. С.456 .
31. Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C. Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes // Science, 1997, V. 277, P. 1971–1975.
32. Lu J. and Han J., Carbon nanotubes and nanotube-based nano devices // Int. J. High Speed Elec. Sys., 1998, V.9, P. 101.
33. Iournet C., Bernier P., Production of carbon nanotubes // Appl. Phys. A, 1998, V. 67, P.1-9.
34. Ishigami M. et al. , A simple method for the continuous production of carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. , 2000, V.319, P. 457-459.
35. Guo T.T., Nikolaev P., Rinzler A.G., Tomanek D., Golbert D.T., and Smalley R.E., Self assembly of tubular fullerenes // J. Phys. Chem., 1995, V. 99, P10694.
36. Guo T.T., Nikolaev P., Thess A., Golbert D.T., Smalley R.E., Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization // Chem. Phys. Lett., 1995, V. 243, P 49-54.

37. Meyyappan M., Carbon nanotube growth by chemical vapor deposition // Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, American Scientific Publishers, 2004, V.1, №1, P. 581-589.
38. Царева С.Ю., Жариков Е.В., Аношкин И.В., Коваленко А.Н., Образование углеродных нанотрубок при каталитическом пиролизе углеводородов с железосодержащим катализатором // Известия ВУЗов. Электроника, 2003, №1, Р. 20-24.
39. Раков Э.Г., Методы получения углеродных нанотрубок// Успехи химии, 2000, Т. 69, № 1, С. 41 – 59.
40. Мищенко С.В., Ткачев А.Г., Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение, Машиностроение, 2008, С. 320.
41. Cervantez G. O., Morales G. R., López J. O., Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol // Microelectronics Journal, 2005, V. 36, P. 495–498.
42. Zheng L., Liao X., Zhu Y. T., Parametric study of carbon nanotube growth via cobalt-catalyzed ethanol decomposition // Materials Letters, 2006, V. 60, № 16, Р. 1968–1972.
43. Раков Э.Г. Направления непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок // Химическая технология, 2003, № 10–11, С. 2-7.
44. Kenneth B. K. T., Charanjeet S., Manish C., William I. M., Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers, Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, American Scientific Publishers, 2003, V.10, P. 1-22.
45. Li W.Z., Xie S., Qian L.X. at al., Large – seale synthesis of aligned carbon nanotubes // Science, 1996, V. 274, P. 1701-1703.
46. Siva Y., Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications, Publisher: InTech, P. 528.

47. Rosca I. D., Watari F., Uo M. , Akasaka T., Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid // Carbon, 2005, V. 43, P. 3124-3131.
48. Hong C. E., Lee J. H., Kalappa P. , Advani S. G., Effects of oxidative conditions on properties of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites, Compos.Sci. Technol., 2007, V.67, P.1027-1034.
49. Mohanapriya S., Lakshminarayanan V., Simultaneous purification and spectrophotometric determination of nickel present in as-prepared single-walled carbon nanotubes (SWCNT) // Talanta, 2007, V.71, P. 493-497.
50. Delpeux S., Szostak K., Frackowiak E., Beguin F., An efficient two-step process for producing opened multiwall carbon nanotubes of high-purity // Chem. Phys. Lett. ,2005, V. 404, P. 374-378.
51. Herbert R. E., Pforte H., Hesjedal T., CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes using silica-supported metal catalyst // Mater. Lett., 2006, V. 61, P. 2589-2593.
52. Igarashi H., Murakami H., Murakami Y., Maruyama S., Nakashima N., Purification and characterization of zeolite-supported single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from ethanol // Chem. Phys. Lett., 2004, V. 392, P. 529-532.
53. Colomer J. F., Piedigrosso P., Fonseca A. and Nagy J. B., purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis // Synth. Met.,1999, V.103, P. 2482-2483.
54. Lakshminarayanan P. V., Toghiani H. and Pittman C. U., Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers // Carbon,2004, V. 42, P. 2433-2442.
- 55.Li C., Wang D., Liang T., Wang X., Wu J., Hu X. and Liang J.,Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by air: benefits for electric double layer capacitors // Powder Technol. 2004, V.142, P.175-179.
56. Ando Y., Zhao X. and Shimoyama H., Structure analysis of purified multiwalled carbon nanotubes // Carbon 2001, V.39, P.569-574.

57. Smith M. R., Hedges S. W., Lacount R., Kern D., Shah N., Huffman G. P., Bockrath B., Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide // Carbon, 2003, V.41, P.1221-1230.
58. Vivekchand S. R. C., Govindaraj A., Seikh M. and Rao C. N. R., New Method of Purification of Carbon Nanotubes Based on Hydrogen Treatment // J. Phys. Chem. B , 2004, 108, P. 6935-6937.
59. Liu Y., Gao L., Sun J., Zheng S., Jiang L., Wang Y., Kajiura H., Li Y., Noda K., A multi-step strategy for cutting and purification of single-walled carbon nanotubes // Carbon, 2007, V. 45, P.1972-1978.
60. Gajewski, S., Maneck H. E., Knoll U., Neubert D., Dorfel I., Mach R., Strauß B. and Friedrich J. F., Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation // DiamondRelat. Mater. 2003, V.12, P. 816-820.
61. Wiltshire J. G., Khlobystov A. N., Li L. J., Lyapin S. G., Briggs G. A. D. and 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.
62. Yang C., Hu X., Wang D., Dai C., Zhang L., Jinand H., Agathopoulos S., Ultrasonically treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as PtRu catalyst supports for methanol electrooxidation // J. Power Sources, 2006, V.160, P.187-193.
63. Tagmatachis N., Zattoni A., Reschiglian P. and Prato M., Separation and purification of functionalised water-soluble multi-walled carbon nanotubes by flow field-flow fractionation // Carbon, 2005, V.43, P.1984-1989.
64. Abatemarco T., Stickel J., Belfort J., Frank B. P., Ajayan P. M. and Belfort G., Fractionation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Cascade Membrane Microfiltration // J. Phys. Chem. B, 1999, V.103, P.3534-3538.

65. Yang Y., Xie L., Chen Z., Liu M., Zhu M., Zhu T. and Liu Z., Purification and length separation of single-walled carbon nanotubes using chromatographic method // *Synth. Met.*, 2005, V.155, P.455-460.
66. Farkas E., Anderson M. E., Chen Z. and Rinzler A. G., Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography // *Chem. Phys. Lett.*, 2002, V.363, P.111-116.
67. Monthioux M., Smith B.W., Burteaux B., Claye A., Fischer J.E., Luzzi D.E.. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation // *Carbon*, 2001, V.39, P.1251-1272.
68. <http://www.sonifier.com>
69. Lu K.L., Lago R.M., Chen Y.K., Green M.L.H., Harris P.J.F., Tsang S.C. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound // *Carbon*, 1996; V.34, P.814–816.
70. Heller D. A., Barone P.W. , Strano M. S., Sonication-induced changes in chiral distribution: A complication in the use of single-walled carbon nanotube fluorescence for determining species distribution // *Carbon*, 2005, V.43, P.651-653.
71. Троицкий И.А., Железнов В.А., Металлургия алюминия, 2-е изд., Металлургия ,1984, С. 398.
72. Волочко А. Т., Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы, Беларус. наука, 2013, С. 385.
73. Bennison S. J. and Harmer M. P., Grain Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid Phase , *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, V. 68, no. 1, P. 22-24.
74. Bateman C. A., Bennison S. J., and Harmer M. P., Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a Liquid Phase, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, V. 72, №. 7, P. 1241-1244.

75. Cesari F., Esposito L., Furgiuele F.M., Maletta C., Tucci A., Fracture toughness of alumina–zirconia composites, *Ceramics International*, 2006, V.32, P. 249–255
76. Hannink R. H. J. and Swain M. V., Progress in Transformation Toughening of Ceramics, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1994, V.24, P. 359-408.
77. Милович Ф. О., Структура и механические свойства кристаллов ZrO₂ частично стабилизованных Y₂O₃, Автореферат, диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва, 2013.
78. Barsoum M., Fundamental of ceramics, 2003, CRC Press, P. 624.
79. Sarkar S. and Das P. Kr., Processing and properties of carbon nanotube/alumina nanocomposite: a review // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2014, V.37, P.53-82.
80. Ahmad I., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A. and Zhu Y.Q., Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite // *J. Eur. Ceram.Soc.* , 2010, V.30, P.865-873.
81. Yamamoto G., Omori M., Hashida T. and Kimura H., A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties // *Nanotechnology*, 2008, V.19, P.315701–315708.
82. Inam F., Yan H., Jayaseelan D.D., Peijs T. and Reece M.J., Electrically conductive alumina–carbon nanocomposites prepared by Spark Plasma Sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010, V.30, P. 153-157.
83. Thomson K.E., Jiang D., Yao W., Ritchie R.O. and Mukherjee A.K., characterization and mechanical testing of alumina-based nanocomposites reinforced with niobium and/ or carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering // *Acta Mater.* 2012, V.60, P. 622-632.
84. Laurent C., Peigney A., Dumortier O. and Rousset A., Carbon nanotubes-Fe-alumina nanocomposites. Part II: Microstructure and mechanical properties of the hot pressed composites. *Journal of the European Ceramic Society*

Society, 2005–2013, V.18.

85. Peigney A., Laurent C., Dumortier O. and Rousset A. (1998) Carbon nanotubes-Fe-alumina nanocomposites. Part I: Influence of the Fe content on the synthesis of powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 1995–2004, V.18.
86. Rul S., Lefevre-schlick F., Capria E., Laurent C., Peigney A., Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites // *Acta Materialia*, 2004, V.52, P. 1061–1067.
87. Rul S., Laurent C., Peigney A., Rousset A., Carbon nanotubes prepared in situ in a cellular ceramic by the gelcasting-foam method // *J Eur Ceram Soc*, 2003, V.23, P.1233–1241.
88. Peigney A., Coquay P., Flahaut E., Vandenberghe R.E., De Grave E., Laurent Ch., A study of the formation of single- and double-walled carbon nanotubes by CVD method // *J. Phys Chem B*, 2001, V.105, P. 9699-9710.
89. Chang S. , Doremus R.H. , Ajayan P.M. and Siegel R.W., Processing and mechanical properties of c- nanotube reinforced alumina composites // *Ceram. Eng. Sci. Proc* , 2000, V. 21 , P. 653 – 658 .
90. Ahmad I., Unwin M., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., ZhuY.Q., Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations // *Composites Science and Technology* , 2010, V.70, P.1199–1206.
91. Inam F., Yan H., Peijs T., Reece M. J.,The sintering and grain growth behaviour of ceramic–carbon nanotube nanocomposites // *Composites Science and Technology*, 2010, V.70, P. 947-952.
92. Sun J., Gao L. and Li W. Colloidal processing of carbon nanotube/alumina composites. *Chemistry of Materials* // 2002, V.14, P. 5169–5172.
93. Zhang S. C., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Yadlowsky E. J., Pressureless sintering of carbon nanotube–Al₂O₃ composites // *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, V.30, P. 1373–1380.

94. Kim S.W., Chung W. S., Sohn K.S., Son C.Y., Lee S., Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes // Materials Science and Engineering: A, 2009, V.517, P. 293–299.
95. 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.
96. Shaffer J. P., The Science and Design of Engineering Materials, 1995, Irwin, P. 842.
97. Гороховский А.Б., Композиционный материал, Саратовский государственный технический университет, Саратов, 2008 г.
98. Keszler A. M., Nemes L., Ahmad S. R., Fang X., Characterisation of Carbon Nanotube Materials by Raman Spectroscopy and Microscopy – A Case Study of Multiwalled and Singlewalled Samples // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2004, V. 6, P. 1269 – 1274.
99. Практикум по технологии керамики, Под ред. Гузмана И. Я., Строматериалы, 2005, С. 334.
100. Chantikul P., Anstis G.R., Lawn B.R. and Marshall D.B., A critical evaluation of indentation techniques for measuring toughness: II. Strengthmethod // J. AmCeramSoc, 1981, V.64, P. 539–554.
101. Филиппов Р. А., Фрейдин А. Б., Хусайнова И. В., Вильчевская Е. Н., Критический радиус включений диоксида циркония в эффекте трансформационного упрочнения керамик // Журнал Физическая мезомеханика, 2014, Т. 17, №2, С. 55-64.
102. Ardlin B.I., Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low temperature aging on flexural strength and surface structure, Dental Materials 2002, V. 18, P. 590-595.
103. Process for continuosly preparing catalysts, PatentWO 2007/093337 A2,

2007

104. Bayer MaterialScience introduces CNTs with improved dispersibility, Additives for Polymers2010, V. 2010, P. 4a.
105. Тимофеев О. С., Чеченин Н. Г. Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными методами // Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине, Москва 21-22 ноября 2011. — НИИЯФ МГУ Москва, 2011. — С. 118–123.
106. Wepasnick K. A., Smith B. A., Bitter J. L., Fairbrother D. H., Chemical and Structural Characterization of Carbon Nanotube Surfaces //Anal. Bioanal. Chem. 2010, V. 396, P. 1003 – 1014.
107. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение, Под Ред. Витязь П.А., Беларус. наука, 2013, С. 381.
108. Sarkar S. and Das P. Kr., Microstructure and physicomechanical properties of pressureless sintered multiwalled carbon nanotube/alumina nanocomposites // Ceram. Int., 2012, V.38, P. 423-432.
109. Hirota K., Takaura Y., Kato M. and Miyamoto Y., Fabrication of carbon nanofiber (CNF)-dispersed Al₂O₃ composites by pulsed electric-current pressure sintering and their mechanical and electrical properties, J. Mater.Sci., 2007, V. 42, P. 4792-4800.
110. Silva R. P., Almeida V. O., Machado G. B., Benvenutti E. V., Costa T. M. H., Gallas M. R., Surfactant-based dispersant for multiwall carbon tubes to prepare ceramic composites by a sol-gel method // Langmuir, 2012, V. 28, P. 1447-1452.
111. Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H., Hauge R.H., Smalley R.E., Schmidt J., Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants // Nano Lett. , 2003, V. 3, P. 1379-1382.
112. Strano M.S., Moore V.C., Miller M.K., Allen M.J., Haroz E.H., Kittrell C., The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion

- of single-walled carbon nanotubes // J. Nanosci. Nanotechnol., 2003, V. 3, P. 81-86.
113. Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Дилатометрические исследования процессов спекания композиционной керамики из ультрадисперсных порошков системы ZrO_2 - Al_2O_3 при различных температурно-временных режимах обжига // Современные технологии, 2012, № 4 , С. 93-97 .
114. Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Судник Л.В., Мазалов Ю.А., Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия, Беларус. наука, 2010, С. 183.
115. Zhao J., Lin W., Yamaguchi A., Ommyoji J., Sun J., Influence of heating temperature, keeping time and raw materials grain size on Al_4O_4C synthesis in carbothermal reduction process and oxidation of Al_4O_4C // J Ceram Soc Jpn 2007, V.115, P. 654–660.
116. Stroup P.T., Carbothermal smelting of aluminium // Trans Metall Soc AIME 1964, V. 230, P. 356–372.
117. Kim B.N., Wakayama S., Kawahara M., Characterization of 2-dimensional crack propagation behaviour simulation and analysis // Int J Fract 1996, V.75, P. 247–259.
118. Brewer L., Searcy A.W.J., The gaseous species of $Al-Al_2O_3$ system. // J Am Chem Soc 1951, V.73, P. 5308–5313.