

Государственный контракт
от 20 апреля 2010 г. № П179.

«Исследование и оптимизация механических свойств нано-керамических композитов на основе диоксида циркония и глинозёма».

Основная часть отчета содержит:

1. Аннотированную справку по научным результатам НИР, полученным на I этапе.
2. Аналитический отчет о проведении теоретических и (или) экспериментальных исследований.
3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований.
4. Публикации результатов НИР.

В соответствии с планом работ на II этап проекта предусматривалось решение следующих задач:

1. Подготовка углеродных нанотрубок для введения в состав керамик: дезагрегация, активация, блокирование процесса агломерации.
2. Приготовление пористой керамики. Описание технологии и других аспектов
3. Получение образцов керамик армированных углеродными нанотрубками.
4. . Исследование механических свойств керамик, модифицированных углеродными нанотрубками в макро-, микро-, наномасштабе.
5. Выявление закономерностей размерных эффектов в механических свойствах керамик армированных углеродными нанотрубками. Проведение топологического, фазового и элементного анализа поверхностей наноструктурированных керамик, модифицированных углеродными нанотрубками, а также распределения этих характеристик по глубине от поверхности.

6. Исследование взаимосвязи изменения структуры наноструктурированных керамик и их механических свойств.
7. Разработка физико-химических основ управления адгезией углеродных нанотрубок в наноструктурированных керамиках.
8. Разработка путей и методов управления и оптимизации свойствами композитов. Проведение соответствующих экспериментов.

За истекший период были получены следующие конкретные результаты:

1. Разработана технология дезагрегации многослойный углеродных нанотрубок методом ультразвукового перемешивания. Установлены оптимальные режимы мощности и продолжительности воздействия ультразвука для получения гомогенных суспензий МУНТ в водном растворе, а также в растворах этилового и изопропилового спирта. Установлено, что в среде изопропилового спирта ультразвуковая дезагрегация МУНТ наименее энергозатратна.
2. Реализована технология двухстадийного способа получения ультрадисперсных оксидов (Al_2O_3) из расплава свинца. Синтезированные вещества имеют вид аэрогеля с линейными размерами образцов до 1 см.
3. Получены образцы наноструктурированного оксида алюминия модифицированного многостенными углеродными нанотрубками. Разработана технология гомогенного диспергирования МУНТ в наноструктурированный оксид алюминия.
4. Методом динамического наноиндентирования исследованы механические характеристики нанокompозита НОА/МУНТ в зависимости от типа диспергированных МУНТ, температуры отжига нанокompозита, глубины от поверхности. Получены данные, свидетельствующие о двукратном увеличении твердости и модуля упругости НОА после модификации углеродными нанотрубками.
5. Проведен топологический, фазовый и элементный анализ поверхностей наноструктурированных керамик, модифицированных углеродными нанотрубками методом сканирующей электронной микроскопии и

энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Установлено, что низкотемпературный отжиг не изменяет концентрации МУНТ в составе композита. Адгезия МУНТ с матрицей достаточно велика, чтобы при хрупком разрушении удерживать их на одном из берегов трещины.

6. Установлено, что механические свойства композита НОА/МУНТ от вида диспергированных МУНТ: чем выше аспектное отношение и степень упорядочения нанотрубок, тем выше твердость и модуль упругости композита при прочих равных условиях.
7. Исключительно важным свойством этих материалов является сохранение волокнистой структуры композита в процессе относительно длительного отжига. В этой модели структуры композита, отжиг дает возможность плавно и в широких пределах регулировать структуру материала, его пористость и удельную поверхность, что подтверждается электронной микроскопией исходного образца, и композита НОА/МУНТ до и после изохронного отжига при 500°C . Образцы после отжига не разрушаются и сохраняют монолитность, демонстрируя хорошую адгезию МУНТ с керамической матрицей. Одновременно происходит изотропное уменьшение линейных размеров, при этом соответственно возрастает плотность образцов.

Результаты экспериментов полностью совпадают с моделью МУНТ и объясняют, почему наилучшие механические свойства имеет композит, полученный диспергацией самых длинных и тонких нанотрубок из всего имевшегося ассортимента. Эта модель предполагает, что МУНТ имеют структуру «русской матрешки», в которой каждая составляющая трубочка связана с соседями только слабыми силами Ван дер Ваальса. При рассмотрении внедрения МУНТ в матрицу это сразу же порождает вопрос - как образуется сильная связь между матрицей и всеми внутренними УНТ, составляющими многослойную нанотрубку? Связывание самой внешней трубы с матрицей не должно «зацеплять» внутренние трубы, что бы при растяжении внешняя труба могла соскочить с внутренних труб. Не совсем

ясно, как эту проблему разрешить, хотя эффекты межтрубного скольжения могут быть менее важными при рассмотрении связывания или сжатия в композите, чем при растяжении. В формировании весьма сильных межтрубных связей могло бы также помочь присутствие дефектов в многослойной структуре. Два других вопроса, требующих решения, когда рассматривается получение композитов, армированных нанотрубками: как процесс смачивания нанотрубных поверхностей и эффект химического воздействия влияют на механические свойства УНТ? Когда поверхностные характеристики материала матрицы неблагоприятны, процесс смачивания нанотрубок можно улучшить химическим воздействием, т.е. трубы предварительно окислить. При этом нужно признать, что химическая функционализация нанотрубных поверхностей неизбежно повлияет на их механические свойства. Теоретически было найдено, что ковалентные химические присоединения уменьшают максимальную изгибающую силу на 15% независимо от геликоидальной трубной структуры или радиуса. По-видимому, и влияние на растяжение должно быть аналогичным. Принимая во внимание чрезвычайно высокие значения модуля Юнга УНТ, уменьшение жесткости на 15% не будет катастрофичным и говорит о том, что функционализацию можно использовать для закрепления труб в матрице без особо значительных потерь в механических свойствах. Наконец, для того чтобы наиболее полно использовать жесткость волокон в композите, нужно по возможности достичь максимальной величины волоконного напряжения (т.е. напряжения, при котором оно разрушается) при его поперечном приложении. Таким образом, чтобы получить максимально напряженное состояние, волокна должны иметь определенное минимальное аспектное отношение (отношение длины к диаметру). Типичное аспектное отношение для МУНТ, получаемых газофазным осаждением, составляет 1000:1. Это примерно соответствует критической прочности МУНТ, и для того, чтобы полностью использовать потенциал нанотрубок в качестве компонентов композитов с волоконной структурой, к которым относится наноструктурный

аэрогель $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, необходимо использовать как можно более длинные МУНТ. Наши эксперименты подтверждают это – оптимальные механические свойства имеет композит, в который диспергированы МУНТ.

Таким образом, в результате реализации проекта получены новые экспериментальные данные, реализован перспективный способ получения ультрадисперсных оксидов Al_2O_3 высокой пористости и показано, что гомогенная диспергация многостенных углеродных нанотрубок в состав композита позволяет вдвое увеличить его твердость и упругость в результате изохронного отжига при температуре $500^{\circ}C$.

По результатам исследований опубликованы статьи в рецензируемом журнале из перечня ВАК. В целом, цели и задачи, поставленные перед проектом, выполнены полностью.

Список публикаций.

1. Столяров Р.А., Коренков В.В. Особенности механических характеристик оксидных керамических композитов с углеродными нанотрубками// Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, Том 15, 2010 г., вып. 3, с. 1032.
2. Коренков В.В., Столяров Р.А., Васюков В.М., Шуклинов А.В., Ходан А.Н. Физико-механические свойства керамического композита ноа/мунт// Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, т.16, вып.3, 2011, С. 733-734.