

Н. А. Федосова, д. т. н. Э. М. Кольцова, к. т. н. Н. А. Попова,
д. т. н. Е. В. Жариков, д. т. н. Е. С. Лукин (✉)

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 546.830.055(02)7

КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ, АРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, ОПТИМИЗАЦИЯ

Методом искрового плазменного спекания получен нанокомпозит на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, армированный многостенными углеродными нанотрубками в количестве до 50 об. %. Разработана математическая модель изменения пористости во время процесса спекания. Модель учитывает физико-химическую сущность явлений, протекающих в процессе искрового плазменного спекания. На основе экспериментальных исследований и математического моделирования найден оптимальный режим спекания, позволяющий получать композит с нулевой пористостью и объемным содержанием углеродных нанотрубок до 50 об. %.

Ключевые слова: композиционный материал, керамика, оксид алюминия, углеродные нанотрубки, искровое плазменное спекание, математическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы из тугоплавких неорганических соединений обладают высокой термостойкостью, жаропрочностью, химической инертностью, твердостью, электроизоляционными и другими ценными свойствами. Они получили широкое распространение в качестве основы для защитных покрытий, теплоизоляционных и конструкционных материалов. Особенно актуально применение керамических материалов для изготовления лопаток турбин, роторов и других теплонагруженных деталей, которые должны обладать высоким сопротивлением внешним нагрузкам. Использование керамики в качестве конструкционного материала сопряжено с необходимостью уменьшения ее хрупкости. Для решения этой задачи могут применяться различные виды упрочняющих агентов. Керамическая матрица обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в заполнителе, армирующий элемент матрицы воспринимает основную долю механической нагрузки. Тип используемого агента зависит от природы керамической матрицы и целевых свойств конечного композиционного материала. Из литературных источников известны такие типы армирующих частиц, как волокнистые (волокна, нитевидные кристаллы или «усы»), слоистые (пленки, пластинки, слоистые наполнители), дисперсно-армированные (тонко-

дисперсные частицы). Наиболее успешно армирование керамических матриц происходит при использовании углеродного волокна или углеродных нанотрубок [1].

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой цилиндрические структуры, состоящие из одного или нескольких графеновых слоев. Их диаметр колеблется от 0,7 до 100 нм и больше, в длину они могут достигать двух десятков сантиметров [2]. Благодаря отношению длины к диаметру и присущей им высокой прочности (до 1 ТПа) они могут эффективно принимать нагрузку на себя, повышая общие показатели прочности композитного материала. При этом могут реализовываться различные механизмы упрочнения, включая разрыв волокна, вытягивание волокна и скрепление трещин в композите мостиками из УНТ [3]. Композиционные керамические материалы, армированные углеродными нанотрубками, не только показывают превосходные механические и анизотропные свойства, но и имеют более низкую плотность по сравнению с этим показателем чистой керамики. Однако использование такого типа упрочняющего агента сопряжено с рядом сложностей, среди которых можно отметить трудность получения однородной дисперсии углеродных нанотрубок во всем объеме композита и их химическую неустойчивость при высокотемпературном воздействии во время спекания. Для сохранения структуры нанотрубок во время спекания необходимо проводить его в вакууме или инертной среде, чтобы избежать нежелательного окисления структуры.

Для спекания керамических изделий чаще всего используют методы горячего прессования,



Е. С. Лукин

E-mail: lukin.1938@mail.ru

горячего изостатического прессования и метод вакуумного спекания без приложения давления. Среди недостатков этих методов следует отметить возможное механическое повреждение углеродных нанотрубок при использовании давления на прессовку композиционного материала. Достаточно большие энергетические и временные затраты в процессе спекания, который может длиться до 20 ч, и необходимость использования высоких температур (1700–1800 °С) также являются отрицательными факторами упомянутых традиционных методов спекания. В последнее десятилетие для получения высокоплотных керамических композиционных материалов все чаще используют новую технологию спекания, которая получила название искрового плазменного спекания.

Искровое плазменное спекание — это технология спекания, в которой используется импульсный постоянный электрический ток и быстрый нагрев (до 1000 °С/мин) при дополнительном использовании сжимающего давления около 1 МПа. Процесс основан на явлении электрического искрового разряда: высокая энергия, низкое напряжение импульсного тока генерируют искровую плазму при исключительно высоких локальных температурах между частицами (до 10000 °С), что приводит к мгновенной тепловой и электролитической диффузии. За счет высоких локальных температур общая температура искрового плазменного спекания оказывается на 200–500 °С ниже, чем при применении традиционных методов спекания. Процессы испарения, плавления и спекания завершаются за короткий период времени (примерно 5–20 мин), который включает также период повышения температуры и температурную выдержку. Используемый способ ввода энергии позволяет получать высокие скорости нагрева и охлаждения, что увеличивает уплотнение материала вследствие активизации диффузионного механизма роста зерна. Внутренние свойства частиц порошка в конечном плотном изделии сохраняются.

Искровое плазменное спекание отличается неравномерным распределением тепла по всему объему порошковой прессовки, тепловая энергия воздействует на частицы в тех местах, где требуется энергия для процесса спекания, а именно в точках контакта частиц порошка. Этот факт наряду с коротким временем процесса приводит к тому, что спекание сопровождается меньшим ростом зерна [4].

Цель настоящей работы — оптимизация параметров спекания для получения композитов с нулевой пористостью и высокими прочностными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для приготовления исходного композитного порошка использовали порошок Al_2O_3 , легированный

MgO (0,25 мас. %), и многослойные углеродные нанотрубки, синтезированные полупромышленным газофазным пиролизом метан-водородной смеси на подложке катализатора $(Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40})_2O_3$ [5]. В процессе получения композитного порошка углеродные нанотрубки диспергировали в водном растворе поливинилового спирта с использованием ультразвуковой обработки. Гомогенное распределение нанотрубок в объеме матрицы оксида алюминия достигалось интенсивным перемешиванием в планетарной мельнице. Содержание нанотрубок в высушенном гранулированном композитном порошке варьировали от 0 до 50 об. %.

Искровое плазменное спекание исходного керамического порошка проводили на установке HP D 25 (FCT Systeme GmbH — Spark Plasma Sintering Furnace type HP D 25, Германия). Давление, рабочую атмосферу, скорость нагрева, температуру обжига и продолжительность выдержки задавали с помощью программы. Скорость нагрева варьировали от 200 до 380 °С/мин, максимальная температура спекания для различных заготовок составила 1500–1600 °С. Время изотермической выдержки при максимальной температуре 3 мин и давление 20 кН не изменяли. Более подробное описание получения образцов композита методом искрового плазменного спекания представлено в работе [6]. Параметры режимов спекания и экспериментальные данные, полученные при определении пористости композитов и используемые в дальнейшем для компьютерного моделирования, приведены в табл. 1.

Для композитов с различным содержанием УНТ и пористостью была определена величина предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$: 1) содержание УНТ 10 %, пористость 0 %, $\sigma_{изг}$ 485 МПа; 2) содержание УНТ 20 %, пористость 1,8 %, $\sigma_{изг}$ 455 МПа; 3) содержание УНТ 30 %, пористость 4 %, $\sigma_{изг}$ 390 МПа.

Таблица 1. Температурные режимы искрового плазменного спекания и результаты определения пористости образцов композита

Образец (режим спекания)	Содержание УНТ, об. %	Скорость нагрева, °С/мин	Время нагрева, с	Температура выдержки, °С	Пористость, %
1	50	350	180	1500	3,06
2	50	367	180	1550	0,26
3	50	383	180	1600	0,26
4	30	200	315	1500	10,33
5	30	200	330	1550	3,21
6	30	200	345	1600	0
7	20	300	210	1500	5,78
8	20	300	220	1550	2,12
9	20	300	230	1600	0
10	0	300	210	1500	6,98
11	0	367	180	1550	0,11
12	0	200	345	1600	0

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Физико-механические свойства композитов существенно зависят от их пористости. Построим математическую модель искрового плазменного спекания, опираясь на уравнение изменения пористости композита, учитывающее физико-химическую сущность процессов, протекающих при спекании: скорость и температуру нагрева, продолжительность выдержки при максимальной температуре нагрева, содержание УНТ в композите.

Для описания процесса уменьшения пористости при спекании введем функцию распределения пор по размерам $f(t, l)$, где t — время, l — диаметр поры. Эта функция отражает состояние порошковой прессовки в момент времени t . Запишем основное уравнение, описывающее процесс зарастания пор:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta(t, l)}{\partial l} = 0; \quad t \in [0; T]; \quad l \in [0; L], \quad (1)$$

где $f(t, l)$ — функция распределения пор по размерам; t — время процесса; η — скорость зарастания поры; l — диаметр поры.

Для решения уравнения (1) использовали разработанную нами абсолютно устойчивую схему разностной аппроксимации — «Z-схему». Схема имеет второй порядок аппроксимации по времени t и диаметру поры l [6]. Разностная схема имеет вид:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n}{\Delta l} \right) = 0, \quad (2)$$

где Δt — шаг по времени; Δl — шаг по координате (размеру поры); n — индекс, отвечающий за шаг по времени; j — индекс, отвечающий за шаг по координате. Разностная схема (2) является неявной, и в силу абсолютной устойчивости на ее решении не сказывается величина отношения $\Delta t / \Delta l$.

В сочетании с «Z-схемой» использовали начальное условие и правое граничное условие:

$$f(t = 0, l) = f^0(l); \quad f(t, l = L) = 0. \quad (3)$$

Исходное распределение пор по размерам $f^0(l)$ задаем согласно закону нормального распределения при разбросе по диаметру поры l от 0 до 10 мкм и общей исходной пористости 34 %. Правое граничное условие соответствует отсутствию пор максимального диаметра (L).

Процесс искрового плазменного спекания разделен на две стадии: нагрева и температурной выдержки. Скорость зарастания поры на первой стадии зависит от текущего диаметра поры l , скорости нагрева ($\Delta T / \Delta t$), текущей температуры T и объемной доли введенных углеродных нанотрубок V_{cnt} :

$$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}; \quad k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T; \quad a_1 = a_{10} + b_{10} V_{\text{cnt}} + c_{10} V_{\text{cnt}}^2, \quad (4)$$

где $m_1, b_1, c_1, a_{10}, b_{10}, c_{10}$ — кинетические константы первой стадии процесса спекания.

Движущей силой процесса зарастания поры является скорость нагрева в процессе искрового плазменного спекания $\Delta T / \Delta t$ (T — температура), параметр m_1 характеризует степень отклонения системы от равновесия в процессе искрового плазменного спекания, k_1 — кинетический параметр, отражающий влияние размера поры, текущей температуры процесса и объемной доли введенных УНТ на скорость зарастания поры.

Скорость зарастания поры на второй стадии процесса искрового плазменного спекания (выдержки) имеет вид:

$$\eta_2 = k_2 (T_{\text{max}} - T_{kr})^{m_2}; \quad k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3}; \quad a_2 = a_{20} + b_{20} V_{\text{cnt}} + c_{20} V_{\text{cnt}}^2, \quad (5)$$

где $m_2, b_2, a_{20}, b_{20}, c_{20}$ — кинетические константы второй стадии процесса спекания.

Движущей силой процесса зарастания поры на стадии выдержки является разность температур $T_{\text{max}} - T_{kr}$, где T_{kr} — температура переходного состояния при спекании композита, $T_{kr} = 1200$ °C; m_2 — параметр, характеризующий степень отклонения системы от неравновесного состояния; k_2 — кинетический параметр, характеризующий влияние размера поры на скорость зарастания.

Для использования разностной схемы (2), (3) для определения плотности распределения пор по размерам и пористости композита уравнение математической модели (1) и выражения для скоростей роста η приводились к безразмерному виду по соотношениям:

$$f' = \frac{f}{f_0}, \quad \eta' = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad t' = \frac{t}{t_0}, \quad l' = \frac{l}{l_0}, \quad T' = \frac{T}{T_0}, \quad (6)$$

где индекс 0 соответствует принятому характерному значению параметра: $f_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-1}$, $\eta_0 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$, $t_0 = 200 \text{ с}$, $l_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, $T_0 = 200$ °C.

Значения кинетических констант определяли в два этапа: предварительная оценка констант и уточнение значений с помощью генетического алгоритма. Предварительную оценку проводили аналитически, уточнение — с помощью разработанной компьютерной программы. Критерием подбора констант являлась величина относительной ошибки при расчете конечной пористости ε для каждого образца $\left| \frac{\varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon_{\text{расч}}}{\varepsilon_{\text{экс}}} \right|$. Пористость ε , %, в момент времени t рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \left(\int_0^L \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{l}{2} \right)^3 f(l, t) \right) dl \right) \cdot 100. \quad (7)$$

Сопоставление результатов расчета пористости после второй стадии процесса искрового плазменного спекания и экспериментальных данных приведено в табл. 2.

Соответствие расчетных и экспериментальных данных хорошее. Кинетические параметры m_1, m_2 в соотношениях (4), (5), показывающие

степень отклонения системы от равновесия, для первой и второй стадии равнялись 5 и 6, что является характеристикой сильной нелинейности в соотношениях между движущими силами и потоками в процессе искрового плазменного спекания. Для кинетических параметров $k_1 = a_1 + b_1\sqrt{t} + c_1t$; $k_2 = a_2 + b_2\sqrt{t}$ в соотношениях (4), (5) константы b_1 , b_2 принимали значения 0,8 и 2,7, что свидетельствует о том, что в процессе спекания поры больших размеров зарастают с большей скоростью, чем поры меньших размеров.

На рис. 1 показаны изменения функции распределения пор по размерам в начальный момент времени и после первой и второй стадий искрового плазменного спекания, полученные в результате моделирования для образцов 4 (содержание УНТ 30 %, скорость нагрева 200 °С/мин, время нагрева 5 мин, максимальная температура выдержки 1500 °С) и 3 (содержание УНТ 50 %, скорость нагрева 383 °С/мин, время нагрева 3 мин, максимальная температура выдержки 1600 °С).

При меньших скоростях нагрева и меньших температурах выдержки наиболее вероятный размер пор уменьшается при спекании от 5 до 3 мкм, при больших скоростях нагрева и более высокой температуре выдержки — от 5 до 0,1 мкм, что соответствует (при использовании соотношения (6) для вычисления пористости композита) значениям пористости 10,33 % для образца 4 и 0 % для образца 3.

Далее был проведен вычислительный эксперимент: моделировали режимы спекания, соответствующие режимам спекания образцов 1–9 (см. табл. 1). Для каждого режима спекания варьировали объемное содержание УНТ от 0 до 50 об. %.

Результаты вычислительного эксперимента: при режиме спекания 3 (скорость нагрева 383 °С/мин, время нагрева 3 мин, температура выдержки 1600 °С) все образцы с содержанием УНТ от 0 до 50 об. % (0, 10, 20, 30, 40, 50) имеют конечную пористость 0 %; при режиме спекания 9 (скорость нагрева 300 °С/мин, время нагрева ~4 мин, температура выдержки 1600 °С) образцы с

Таблица 2. Сравнение результатов определения пористости на основе математического моделирования и экспериментальных исследований процесса искрового плазменного спекания

Образец (см. табл. 1)	Содержание углеродных нанотрубок, об. %	Значение пористости, %	
		экспериментальное	расчетное
1	50	3,05	3,06
2	50	0,26	0,14
3	50	0,26	0
4	30	10,33	10,02
5	30	3,21	2,14
6	30	0	0,01
7	20	5,78	5,84
8	20	2,12	1,20
9	20	0	0
10	0	6,98	7,07
11	0	0,11	0,99
12	0	0	0,23

содержанием УНТ до 35 об. % имеют пористость 0 %; при режиме спекания 6 (скорость нагрева 200 °С/мин, время нагрева ~6 мин, температура выдержки 1600 °С) образцы с содержанием УНТ до 30 об. % имеют пористость 0 %. Во всех остальных режимах спекания (1, 2, 4, 5, 7, 8) ни при каком содержании УНТ пористость образцов не достигала нулевого значения.

Таким образом, лучшим режимом спекания, обеспечивающим практически нулевую пористость для образцов, не содержащих УНТ и содержащих УНТ от 10 до 50 об. %, является режим 3 (скорость нагрева 383 °С/мин, время нагрева 3 мин, температура выдержки 1600 °С).

На рис. 2 показано изменение пористости для режимов спекания 3, 6 и 9, полученное на основе математического моделирования. Можно заключить, что основное изменение пористости происходит на первой стадии процесса спекания, причем для режима 3 в большей мере, чем для режима 9, из-за более высокого темпа нагрева. Для режима 6 основное изменение пористости происходит на

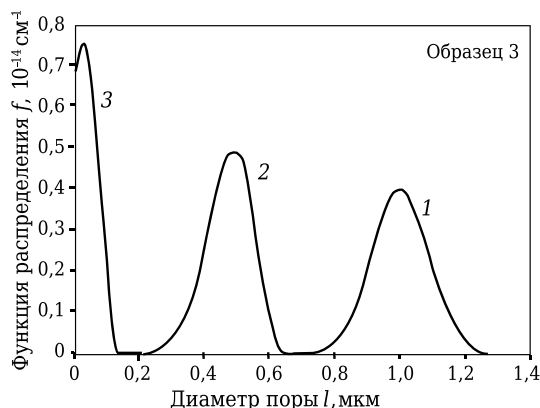
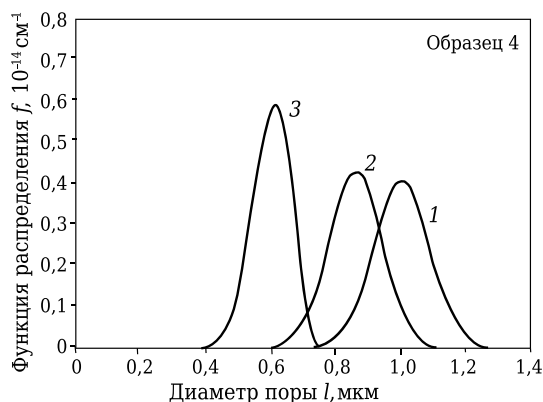


Рис. 1. Распределение пор по размерам: 1, 2, 3 — начальный момент времени, конец первой стадии спекания и конец второй стадии спекания соответственно

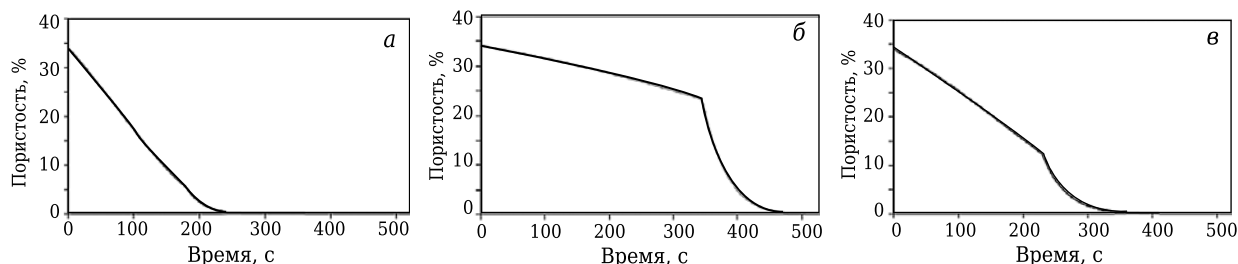


Рис. 2. Изменение пористости во времени при искровом плазменном спекании для различных режимов спекания: а — режим 3; б — режим 6; в — режим 9

второй стадии спекания из-за более низкой, чем для режимов 3 и 9, скорости нагрева.

Результаты экспериментальных исследований показали, что для образца с содержанием УНТ 10 об. % и нулевой пористостью, полученного методом искрового плазменного спекания, предел прочности при изгибе составил $485 \pm 5,0$ МПа, в то время как при спекании в вакууме композита, армированного 30 об. % УНТ [8], составлял 350–400 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импульсного плазменного спекания получены образцы нанокompозита на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, армированного углеродными нанотрубками в количестве до 50 об. %. Разработана математическая модель искрового плазменного спекания, учитывающая изменение пористости на двух стадиях спекания: первой — импульсного нагрева и второй — выдержки при максимальной температуре. Разработана неявная абсолютно устойчивая разностная схема со вторым порядком аппроксимации по времени и размеру, с помощью которой полу-

чены численные значения распределения пор по размерам в любые моменты процесса искрового плазменного спекания. Определены термодинамические движущие силы и потоки в процессе импульсного плазменного спекания. Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных по пористости композита определены параметры математической модели. Показано, что соотношения между потоками и движущими силами процесса импульсного плазменного спекания являются существенно нелинейными. На основе экспериментальных исследований и проведения вычислительного эксперимента определен оптимальный режим спекания: скорость нагрева 383 °С/мин, время нагрева 3 мин, максимальная температура выдержки 1600 °С. При оптимальном режиме спекания получен нанокompозит с нулевой пористостью, содержанием УНТ от 0 до 50 об. % и достижением предела прочности при изгибе 485 МПа.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 14-19-00522.

Библиографический список

1. **Johann, Cho.** Shaffer ceramic matrix composites containing carbon nanotubes / *Cho Johann, R. Boccaccini Aldo, S. P. Milo* // J. Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44. — P. 1934–1951.
2. **Wang, X.** Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates / *X. Wang, Q. Li, J. Xie* [et al.] // Nano Lett. — 2009. — Vol. 9, № 9. — P. 3137–3141.
3. **Riggs, J. E.** Optical limiting properties of suspended and solubilized carbon nanotubes / *J. E. Riggs, D. B. Walker, D. L. Carroll* [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2000. — Vol. 104, № 30. — P. 7071–7076.
4. **Благовещенский, Ю. В.** Получение и структура композитов с углеродными нанотрубками и керамическими матрицами / *Ю. В. Благовещенский, К. В. Ван, А. А. Володин* [и др.] // Композиты и наноструктуры. — 2010. — № 1. — С. 30–39.
5. **Гаврилов, Ю. В.** Синтез углеродных нанотрубок с малым числом слоев каталитическим пиролизом метана и кинетика их накопления / *Ю. В. Гаврилов, Н. А. Федосова, П. П. Файков* [и др.] // Журн. физ. хим. — 2007. — Т. 81, № 9. — С. 1686–1691.
6. **Федосова, Н. А.** Керамический композиционный материал с углеродными нанотрубками, полученный по технологии искрового плазменного спекания / *Н. А. Федосова, П. П. Файков, Н. А. Попова* [и др.] // Стекло и керамика. — 2015. — № 1. — С. 14–17.
7. **Кольцова, Э. М.** Новый метод разностной аппроксимации решения для задач механики сплошных сред / *Э. М. Кольцова, Н. А. Федосова, Ю. А. Балашкина* // Успехи в химии и химической технологии : сб. науч. тр. Т. XXVIII, № 1 (150). — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. — С. 64–66.
8. **Федосова Н. А.** Влияние природы углеродных нанотрубок на структуру и прочность керамического композита / *Н. А. Федосова, П. П. Файков, Н. А. Попова* [и др.] // Стекло и керамика. — 2014. — № 4. — С. 22–26. ■

Получено 26.10.15

© Н. А. Федосова, Э. М. Кольцова, Н. А. Попова,
Е. В. Жариков, Е. С. Лукин, 2015 г.