Янмин Чэнь, И Фэн (), Юйцин Ван, Фэй Мо, Ган Цянь, Дунбо Юй, Вэньхун Лю, Сюэбинь Чжан

Хэфэйский технологический университет, школа материаловедения и технологии материалов, г. Хэфэй, Китай

УДК 661.666.23:[666.3:546.6-31].017:620.173.251(510)

ЭФФЕКТИВНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Al₂O₃

Композиты на основе Al₂O₃, армированные многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ/Al₂O₃), получены горячим прессованием, исследованы их механические свойства. Добавка МУНТ в количестве 1,5 мас. % в матрицу Al₂O₃ значительно повышает предел прочности при изгибе (403,6 МПа) и трещиностойкость (4,21 МПа·м^{1/2}) композитов, что эквивалентно одновременному увеличению этих показателей на 38 и 35 % соответственно. Установлено, что в структуре композитов МУНТ/Al₂O₃ МУНТ однородно диспергированы и прочно встроены в матрицу Al₂O₃ благодаря электростатическому взаимодействию между МУНТ и Al₂O₃. В результате этого достигается значительное повышение прочности на изгиб и трещиностойкости. Основной механизм упрочнения композитов — выдергивание МУНТ из матрицы, образование мостиковых связей МУНТ и отклонение трещин.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), композиты на основе Al_2O_3 , механические свойства, микроструктура.

введение

Керамические изделия на основе Al₂O₃ широко применяются в различных отраслях промышленности, поскольку обладают превосходной твердостью, сопротивлением истиранию, механической прочностью, электро- и теплоизоляционными свойствами [1, 2]. Однако проблема низкой вязкости разрушения (трещиностойкости) затрудняет широкое применение этих изделий в качестве передовых конструкционных материалов.

С момента открытия С. Иидзимой в 1991 г. углеродных нанотрубок (УНТ) они считаются перспективными армирующими элементами для традиционных композитных материалов благодаря чрезвычайно высокой прочности на разрыв, хорошей гибкости и превосходным электрическим и тепловым свойствам, а также низкой плотности [3–15]. УНТ добавляют в полимерную матрицу для улучшения физико-механических свойств композитов [16–18], введение УНТ в керамическую матрицу может повысить трещиностойкость керамики на основе Al₂O₃.

Однако из-за неоднородного диспергирования УНТ или слабых связей на границе раздела между УНТ и матрицей Al₂O₃ керамические изделия, армированные УНТ, пока не продемонстрировали значительного улучшения механи-



ческих свойств. В композитах УНТ/SiC, полученных горячим прессованием при 2000 °C (25 МПа в среде Ar в течение 1 ч). достигли лишь 10 %-ного увеличения трещиностойкости по сравнению с трещиностойкостью монолитного SiC [19]. В композитах УНТ/Fe-Al₂O₃ получено однородное диспергирование УНТ в спеченную алюмооксидную матрицу, однако трещиностойкость композита немного уменьшилась из-за несовместимости используемых УНТ с керамической матрицей [20]. В композите с матрицей из 10 об. % одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и Al₂O₃, полученном искровым плазменным спеканием (spark plasma sintering — SPS), трешиностойкость осталась неудовлетворительной из-за недостаточной связи между ОУНТ и алюмооксидной матрицей [21]. При получении композитов смешением обработанных кислотами МУНТ и Al₂O₃ в порошкообразной форме в процессе измельчения в шаровой мельнице, а затем горячим прессованием смеси при 1600 °С в течение 1 ч добились лишь 13 %-ного увеличения предела прочности при изгибе по сравнению с прочностью монолитного нанокристаллического Al₂O₃ [22]. Основная проблема при этом — неоднородное диспергирование УНТ в матрице.

Авторы настоящей статьи получили композиты УНТ/Al₂O₃ по технологии адсорбции с переносом заряда. УНТ были модифицированы смесью серной и азотной кислот для присоединения функциональных групп СООН-, притягивающих положительно заряженные частицы Al₂O₃ за счет электростатических сил. В результате УНТ оказались однородно диспергированы в матрице; улучшилась совместимость на границе раздела УНТ и керамической матрицы. Кроме того, кислотная обработка обеспечила шероховатость поверхности УНТ, что усложнило их выдергивание. Однородное диспергирование УНТ и прочная связь на границе раздела позволили одновременно увеличить прочность на изгиб и трещиностойкость композита, в отличие от предыдущих исследований, в результате которых удалось повысить лишь трещиностойкость [22, 23]. В настоящей работе сочетание химически модифицированных УНТ с технологией адсорбции и переносом заряда демонстрирует альтернативный способ применения УНТ в композитах на основе армированной керамики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

МУНТ диаметром 20-40 нм (чистота 95 %) для исследования были предоставлены компанией «Shenzhen Nanotech Co.», Ltd. Порошки чистого алюминия со средним размером частиц 500 нм (чистота 99.9 %) были приобретены у компании «Hefei Nanotech Co.». Ltd. Пля удаления примесей и модифицирования поверхности МУНТ исходные МУНТ обрабатывали смесью 98 %-ной H₂SO₄ и 68 %-ной HNO₃ (в объемном соотношении 3:1) с последующим ультразвуковым перемешиванием и нагревали при 110 °C в течение 20 мин на масляной бане. Затем осадок фильтровали, несколько раз промывали дистиллированной водой до полного удаления кислот и высушивали при 120 °C. В конечном счете были получены МУНТ, прошедшие кислотную обработку.

Для получения хорошо диспергированных, обработанных кислотами МУНТ в алюмооксидной матрице применяли подход, основанный на

электростатическом притяжении. В типичном случае подготовки к эксперименту порошки Al₂O₃ помещали в деионизированную воду с добавкой 35 %-ной соляной кислоты. чтобы довести рН раствора до 4, с последующим перемешиванием в течение 30 мин. Затем в раствор вводили обработанные кислотой МУНТ и смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем полностью высушивали в печи. В полученную смесь добавляли MqO и Y₂O₃ в качестве интенсификаторов спекания; горячее прессование проводили в графитовой форме диаметром 45 мм при 1600 °С в течение 1 ч под давлением 30 МПа. Плотность спеченных образцов определяли методом Архимеда с использованием деионизированной воды в качестве иммерсионной среды. Твердость измеряли с применением алмазного индентора Виккерса при нагрузке 10 кг, прикладываемой к полированной поверхности на 15 с, трещиностойкость — путем непосредственного измерения трещин (метод DCM), предел прочности при изгибе — в системе с трехточечным изгибом. Микроструктуру образцов изучали методами автоэлектронной сканирующей микроскопии (FESEM) и просвечивающей электронной микроскопии (TЭМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные УНТ всегда подвергаются агрегации из-за высокого относительного удлинения и больших ван-дер-ваальсовых сил между ними [24], что приводит к неоднородному диспергированию в матрице. Для решения этой проблемы исходные МУНТ обрабатывали смесью серной и азотной кислот, что также уменьшало их длину. Кроме того, кислотная обработка позволяла получить функциональные группы СООН- на поверхности МУНТ в результате реакции между азотной кислотой и УНТ, а серная кислота, используемая в качестве катализатора для поглощения влаги, увеличивала скорость этой реакции. На рис. 1 показаны ТЭМ-изображения МУНТ, исходных и обработанных кислотами. Исходные МУНТ переплетены между собой и проявляют морфологические признаки агломератов (см. рис. 1, а), а МУНТ после кислотной обработки хорошо диспергированы и характеризуются сравнительно низким относительным удлинением (см. рис. 1, b). Кроме того, поверхность отдельных исходных МУНТ гладкая и имеет коаксиальную графито-



Рис. 1. ТЭМ-изображения МУНТ: *а* — исходные; *b* — после кислотной обработки; *с* — отдельные исходные; *d* — отдельные после кислотной обработки

вую структуру (см. рис. 1, *c*), а поверхность отдельных МУНТ после кислотной обработки (см. рис. 1, *d*) шероховатая, с нанодефектами.

На рис. 2 показан спектр МУНТ, полученный в результате рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектр пиков С_{1s} исходных МУНТ (см. рис. 2, а) содержит три пика с центрами при 284,4 (С-С), 285,4 (С-ОН) и 290,8 эВ (С-СО₃). В МУНТ после кислотной обработки возникает отчетливый пик на уровне 288,9 эВ (см. рис. 2, b), что соответствует функциональным группам СООН-. Кроме того, отмечается рост высоты пика на уровне 285,4 эВ, что служит подтверждением увеличения содержания кислородосодержащих групп. По данным РФЭС, содержание кислорода на поверхности УНТ варьируется от 2,16 до 11,81 ат. %. Отрицательно заряженные функциональные группы (гидроксильные и карбоксильные) обеспечивают гидрофильность МУНТ, а также притягивают положительно заряженные частицы Al₂O₃ за счет электростатических сил в кислой среде, что приводит в результате к однородному диспер-



Рис. 2. Деконволюция спектра пиков С₁₅ исходных МУНТ и после кислотной обработки

гированию МУНТ в матрице Al₂O₃ и улучшению совместимости поверхностей МУНТ и матрицы.

На рис. З показаны рентгенограммы образцов с различными компонентами после спекания при 1600 °C. Никакой другой новой фазы не наблюдается (см. рис. 3, *a*); это указывает на то, что в процессе спекания химическая реакция между УНТ и матрицей Al₂O₃ отсутствует, и УНТ сохраняются в матрице. Кроме того, пики Al₂O₃ смещаются (см. рис. 3, b) при введении УНТ в матрицу; это можно объяснить остаточными напряжениями, вызванными встраиванием УНТ в керамическую матрицу. Как известно, разные ТКЛР УНТ и Al₂O₃ обусловливают появление остаточных напряжений в композитах в процессе горячего прессования, в результате чего кристаллическая решетка Al₂O₃ искажается, что видно на рентгенограмме (см. рис. 3).

Физико-механические свойства композитов приведены в таблице. Относительная плотность чистого Al_2O_3 (99,3 %) близка к теоретической, а относительная плотность композитных материалов уменьшается с ростом содержания УНТ из-за



Рис. 3. Рентгенограммы чистого Al_2O_3 и композитов УНТ/ Al_2O_3

Физико-механические свойства композитов УНТ/Al₂O₃

Материал	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Трещиностойкость, МПа∙м¹/²
Al ₂ O ₃ (монолитный)	99,3	17,9	292,8	3,11
Al ₂ O ₃ – 1 мас. % МУНТ	98,9	16,8	359,3	3,72
Al ₂ O ₃ – 1,5 мас. % МУНТ	98,2	16,2	403,6	4,21
Al ₂ O ₃ – 2 мас. % МУНТ	97,8	14,8	383,2	3,78
Al ₂ O ₃ – 3 мас. % МУНТ	96,0	13,1	337,3	3,54

наличия УНТ на границах зерен, что препятствует дальнейшему уплотнению этих материалов. Композит 1,5 мас. % МУНТ/Al₂O₃ демонстрирует наиболее высокие предел прочности при изгибе (403,6 МПа) и трещиностойкость (4, 21)МПа·м^{1/2}), что эквивалентно увеличению этих показателей на 38 и 35 % соответственно по сравнению с показателями чистого Al₂O₃. Значительное увеличение прочности на изгиб обусловлено армированием мелких зерен и образованием мостиковых связей УНТ, а причина повышения трещиностойкости заключается в образовании мостиковых связей МУНТ и отклонении трещин. Однако при введении в матрицу



Рис. 4. FESEM-изображения чистого Al_2O_3 и композита 1,5 % мас. МУНТ / Al_2O_3 : a — чистый Al_2O_3 ; b — УНТ, диспергированные в матрице Al_2O_3 ; c — УНТ, встроенные в зерна Al_2O_3 (белые стрелки) и расположенные на границах зерен (черные стрелки); d — УНТ, выдернутые из композита

Al₂O₃ 3 мас. % УНТ механические свойства композита резко ухудшаются из-за агрегации УНТ.

На рис. 4 показано FESEM-изображение чистого Al_2O_3 и композита 1,5 мас. % МУНТ/ Al_2O_3 . На рис. 4, *а* видно характерное растрескивание чистого Al_2O_3 . В то же время УНТ встраиваются в матрицу композита 1,5 мас. % МУНТ/ Al_2O_3 однородно, что указывает на неясную морфологию перехода разрушения от межзеренного излома в чистом Al_2O_3 к трансзеренному излому в композитах (см. рис. 4, *b*) [23]. Очевидно, что средний

размер зерен композита (~1 мкм) намного меньше, чем у чистого Al₂O₃ (~2 мкм), изза присутствия на границах зерен Al₂O₃ УНТ, которые препятствуют росту этих зерен в процессе спекания. Следует отметить, что мелкозернистая структура обеспечивает композита повышение прочности [21] в соответствии с полученными механическими свойобсуждаемыми ствами. выше. FESEM-изображение композита также свидетельствует о том, что УНТ встраиваются в зерна Al₂O₃ и располагаются на границах зерен (см. рис. 4, с), обусловливая повышение трещиностойкости и прочности на изгиб. После растрескивания композита выдернутые УНТ укорачиваются (см. рис. 4, *d*) из-за образования соответствующих связей между матрицей и УНТ, что затрудняет их выдергивание. Кроме того, шероховатая поверхность УНТ после кислотной обработки также препятствует их выскальзыванию из композитной матрицы. Таким образом, прочные связи на границе раздела могут максимально увеличить вклад УНТ в улучшение механических свойств композита.

На рис. 5 показаны трещины композитов 1,5 мас. % МУНТ/Al₂O₃ после измерения с использо-



Рис. 5. FESEM-изображения трещин композита 1,5 % мас. МУНТ/Al₂O₃ после индентирования: *a* — образование мостиковых связей УНТ и отклонение трещин; *b* — прочная связь между УНТ и матрицей Al₂O₃; *c* — упругая деформация УНТ; *d* — разрушившиеся УНТ

ванием индентора по Виккерсу. УНТ однородно диспергированы в направлении распространения трещины матрицы, и трещина отклоняется вдоль непрерывной границы раздела между УНТ и матрицей (см. рис. 5, а) в результате однородного диспергирования УНТ в матрице. На рис. 5, b УНТ образуют надежное мостиковое соединение между двумя частями композита, разделенными трещиной, что обеспечивает эффективный перенос нагрузки от матрицы к УНТ, препятствуя тем самым раскрытию и росту трешины. На рис. 5. с показано, что для УНТ предпочтительна упругая деформация, чем выдергивание в зоне прохождения трещины, изза прочной связи между УНТ и Al₂O₃. Прочные связи на границе раздела обусловлены одновременно химическим и физическим факторами. Модификация поверхности с химической точки зрения может повысить совместимость на границе раздела, а шероховатая поверхность УНТ в результате кислотной обработки дает физический эффект, повышая сопротивление выдергиванию. Как показано на рис. 5, d, некоторые УНТ, образующие мостиковые связи, даже создают разлом в направлении распространения трещины. Это дополнительно подтверждает, что предлагаемый авторами настоящей статьи способ обеспечивает прочные связи на границе раздела между УНТ и алюмооксидной матрицей. Процесс разрушения УНТ требует больше энергии при распространении трещины, в результате чего наблюдается дополнительное повышение трещиностойкости. В заключение следует отметить, что образование мостиковых связей УНТ и отклонение трещин играют важ-

Библиографический список

1. **Ohnabe, H.** Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components. Part A / H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka [et al.] // Appl. Sci. Manuf. — 1999. — Vol. 30. — P. 489–496.

2. **Ighodaro, O. L.** Fracture toughness enhancement for alumina systems: a review / O. L. Ighodaro, O. I. Okoli // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2008. — № 5. — P. 313–323.

3. *Zhou, O.* Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes / *O. Zhou, H. Shimoda, B. Gao* [et al.] // Acc. Chem. Res. — 2002. — Vol. 35. — P. 1045–1053.

4. *Salvetat, J. P.* Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes / *J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard* [et al.] // Adv. Mater. — 1999. — Vol. 11. — P. 161–165.

5. *Salvetat, J. P.* Mechanical properties of carbon nanotubes / *J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. Thomson* [et al.] // Appl. Phys., A. — 1999. — Vol. 69. — P. 255–260.

 Walters, D. Elastic strain of freely suspended singlewall carbon nanotube ropes / D. Walters, L. Ericson, M. Casavant [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1999. — Vol. 74. — P. 3803–3805. ную роль в увеличении прочности на изгиб и трещиностойкости композитов УНТ/Al₂O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего прессования получены композиты МУНТ/Al₂O₃ с однородным распределением УНТ. Кислотная обработка УНТ приводит к появлению отрицательно заряженных функциональных групп на поверхности, которые притягивают положительно заряженный Al₂O₃ для достижения равномерного диспергирования УНТ в композите под действием электростатических сил. УНТ оказались прочно встроенными в матрицу Al₂O₃; надежные связи между ними на границе раздела способствуют эффективному переносу нагрузки от матрицы к УНТ и затрудняют выдергивание УНТ, что приводит к улучшению механических свойств композитов. Композит 1,5 мас. % МУНТ/Al₂O₃ демонстрирует наиболее высокие предел прочности при изгибе (403,6 МПа) и трещиностойкость (4,21 МПа·м^{1/2}) по сравнению с чистым Al₂O₃ в результате выдергивания УНТ из матрицы, образования мостиковых связей УНТ и отклонения трешин. В дальнейшем планируется определить другие важные свойства композитов МУНТ/Al₂O₃ и тщательно исследовать границу раздела между УНТ и керамической матрицей.

* * *

Данная работа была выполнена при поддержке со стороны Программы высокотехнологичных научно-исследовательских проектов Китая (863)2013AA051402.

7. **Ruoff, R. S.** Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes / *R. S. Ruoff, D. C. Lorents* // Carbon. — 1995. — Vol. 33. — P. 925–930.

8. *Vaccarini, L.* Mechanical and electronic properties of carbon and boron-nitride nanotubes / *L. Vaccarini, C. Goze, L. Henrard* [et al.] // Carbon. — 2000. — Vol. 38. — P. 1681–1690.

9. *Iijima, S.* Structural flexibility of carbon nanotubes / *S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc //* J. Chem. Phys. — 1996. — Vol. 104. — P. 2089–2092.

10. Huang, J. Superplastic carbon nanotubes / J. Huang, S. Chen, Z. Wang [et al.] // Nature. — 2006. — Vol. 439. — P. 281.

11. *Iijima, S.* Helical microtubules of graphitic carbon / *S. Iijima //* Nature. — 1991. — Vol. 354. — P. 56–58.

12. **Treacy, M.** Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes / *M. Treacy, T. Ebbesen, J. Gibson //* Nature. — 1996. — Vol. 381. — P. 678–680.

13. **Salvetat, J. P.** Elastic and shear moduli of singlewalled carbon nanotube ropes / J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 82. — P. 944. 14. **Yu**, **M. F.** Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties / *M. F. Yu*, *B. S. Files*, *S. Arepalli*, *R. S. Ruoff* // Phys. Rev. Lett. -2000. - Vol. 84. - P. 5552.

15. *Yu, M. F.* Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load / *M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer* [et al.] // Science. — 2000. — Vol. 287. — P. 637–640.

16. *Ajayan, P. M.* Single-walled carbon nanotubepolymer composites: strength and weakness / *P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio* // Adv. Mater. — 2000. — Vol. 12. — P. 750–753.

17. *Curran, S. A.* A composite from poly (*m*-phenylenevinyleneco-2,5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene) and carbon nanotubes: A novel material for molecular optoelectronics / *S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau* [et al.] // Adv. Mater. — 1998. — Vol. 10. — P. 1091–1093.

18. **Sandler, J.** Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties / *J. Sandler, M. Shaffer, T. Prasse* [et al.] // Polymer. — 1999. — Vol. 40. — P. 5967–5971.

19. **Ma**, **R**. Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic / *R*. Ma, J. Wu, B. Wei [et al.] // J. Mater. Sci. — 1998. — Vol. 33. — P. 5243–5246.

20. *Laurent, C.* Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part II. Microstructure and mechanical

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



properties of the hot-pressed composites / C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset // J. Eur. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 18. — P. 2005–2013.

21. *Wang, X.* Contact-damage-resistant ceramic/singlewall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites /*X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka* // Nat. Mater. — 2004. — № 3. — P. 539–544.

22. *Wei, T.* A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness / *T. Wei, Z. Fan, G. Luo, F. Wei //* Mater. Lett. — 2008. — Vol. 62. — P. 641–644.

23. Ahmad, I. Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al_2O_3 nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations / I. Ahmad, M. Unwin, H. Cao [et al.] // Compos. Sci. Technol. — 2010. — Vol. 70. — P. 1199–1206.

24. *Zhang, S. C.* Pressureless sintering of carbon nanotube-Al₂O₃ composites / *S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, E. J. Yadlowsky* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 1373–1380. ■

Получено 24.02.16 © Янмин Чэнь, И. Фэн, Юйцин Ван, Фэй Мо, Ган Цянь, Дунбо Юй, Вэньхун Лю, Сюэбинь Чжан, 2017 г.

9-я Европейская конференция металлургов

25–28 июня 2017 г. | г. Лейпциг, Германия

Тематика

- Алюминий, легкие металлы, медь, свинец, цинк
- Драгоценные металлы
- Редкие металлы
- Стратегические металлы
- Утилизация / переработка отходов
- Пирометаллургия

- Побочные продукты
- ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- Новые технологические процессы
- Защита окружающей среды
- Стратегия ресурсосбережения
- Аналитика, качество
- Экономические перспективы