

УДК 544.18 + 621.793 + 539.25

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

Т.В. Варламова, А.Е. Лясова, Д.М. Галимов

Приведены данные о керамических композиционных материалах и об использовании углеродных нанотрубок (УНТ) для их получения. Рассмотрено влияние присутствия УНТ в составе керамических композитов на структурные, механические, электрические свойства данных материалов. Приведены данные и анализируется возможность управления структурой углеродных нанотрубок посредством способа формирования катализатора их синтеза для последующего получения композитов с керамикой.

Ключевые слова: керамика, композиты, углеродные нанотрубки.

Керамические композиционные материалы имеют керамическую матрицу и содержат металлическую или неметаллическую волокнистую арматуру. Достоинство керамических композитов определяются в первую очередь свойствами матрицы. Керамические матрицы обеспечивают наиболее высокий уровень рабочих температур композиционных материалов. Керамика является химически и термически стойким материалом, имеет высокий уровень прочностных свойств на сжатие.

Недостатком большинства керамических материалов является низкий уровень трещиностойкости. Так, материалы, имеющие комбинированную матрицу, состоящую в равных объёмных процентах из керамики и металла – керметы, имеют более высокие показатели вязкости.

Более эффективным считается введение в композиты не порошка, а волокнистых материалов. Например, одинаковая с керметами термостойкость у композитов, содержащих волокнистый упрочнитель, достигается при содержании волокна в три раза меньшим, по сравнению с содержанием металлического порошка в керметах [1].

В керамических композиционных материалах нагрузка передаётся на волокно посредством матрицы. Волокнистая арматура, вводимая в матрицу композиционного материала, обеспечивает увеличение прочностных свойств керамики, если представляет собой более жёсткий материал по сравнению с керамической матрицей.

К основным способам производства керамических композиционных материалов относят прессование со спеканием, горячее прессование и шликерное литьё. Технология прессования со спеканием не подходит для изготовления композитов, армированных волокнами (особенно большого диаметра), поскольку волокна препятствуют прессованию порошка и являются причиной дефектов структуры матриц [1].

Тип используемых армирующих волокон определяется условиями работы изделий (температурой, агрессивностью среды). Для армирования используют металлические волокна (вольфрама, молибдена, ниобия, стали) с объёмной долей до 25 %, что обеспечивает повышение вязкости и термостойкости композитов. В качестве армирующих элементов так же используют керамические волокна – например, усы муллита, игольчатые монокристаллы ZrO_2 , MgO , пластинчатые кристаллы β -глинозёма и Cr_2O_3 , с содержанием 10...20 %, что обеспечивает термостойкость в 3–5 раз выше при использовании технологии горячего прессования. К достоинствам керамических волокон относятся малое различие модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов волокон и матрицы, химическое средство компонентов композитов, жаростойкость керамических волокон [1]. Эффективным керамическим армирующим элементом являются моноволокна карбида кремния с диаметром 10...12 мкм, которые горячим способом прессуются в виде лент волокна с порошком боросиликатного, алюмоборосиликатного или литиевоборосиликатного стекла в среде аргона.

В качестве упрочняющих элементов керамических композиционных материалов могут быть использованы высокомодульные углеродные волокна в сочетании с матрицами из боросиликатных, алюмосиликатных и литиевосиликатных стёкол [2].

По данным [3] армирование керамики углеродными нанотрубками приводит к увеличению прочности на изгиб и повышению трещиностойкости.

В работе [4] указано, что твёрдые и износоустойчивые керамики на основе ZrO_2 и Al_2O_3 , перспективные для использования в различных областях техники и технологий, ввиду ковалентности связей в данных материалах обладают низкой пластичностью. Анализ проблемы упрочнения композита в системе $Al_2O_3-ZrO_2$ приводит к выводу о целесообразности использования углеродных нанотрубок, обладающих высокой упругостью (модуль Юнга для одностенных УНТ составляет 1 ТПа). При этом возникает задача «закрепления концов УНТ в керамической матрице», что позволило бы предотвратить развитие трещин в керамическом композите при высоких деформирующих нагрузках.

Полагая, что переход к наноуглеродным материалам и модифицирование полимерных, металлических и керамических матриц нановолокнами, нанотрубками, фуллеренами позволит создавать еще более прочные наноконпозиционные материалы, авторы [5] исследовали изменение твёрдости и модуля Юнга, а также изменение состава при атмосферном отжиге (500 °С) наноструктурированного оксида алюминия в композите с многостенными УНТ. При сохранении неизменным количества углерода в составе композита после проведения отжига, модуль Юнга данного материала увеличился на 50 %. Для введения УНТ в состав композита их предварительно диспергировали с помощью ультразвука в водной среде.

В работе [6] указывается на перспективность применения УНТ в сочетании с силикатной матрицей для улучшения механических свойств композитов и модификации их электромагнитных характеристик. При этом отмечается, что перколяционный порог анизометричных УНТ, обеспечивающий электрическую проводимость, должен быть гораздо ниже 30 %.

При исследовании композитов, сочетающих углеродные нанотрубки марки «Таунит» с высококремнезёмистым строительным материалом идамитом была отработана методика введения УНТ в состав композита. Это осуществлялось посредством предварительного смешивания УНТ с измельчённым кварцевым песком. Данная методика, как указывают авторы [6], позволяет обеспечить механическую и электрическую изотропность получаемого композитного материала (в качестве связующего использовали водный раствор жидкого стекла). Термическая обработка проводилась при 750 °С в среде аргона. Рентгенофазовый анализ показывает сохранение типа и количества кристаллических фаз в керамическом материале вне зависимости от присутствия в его составе УНТ. Повышение прочностных характеристик композита наблюдали при введении УНТ до 1 %. При увеличении концентрации УНТ до 5 % уменьшалась величина удельного электрического сопротивления материала и далее оставалась постоянной. Полученные результаты указывают на перспективность использования УНТ в керамических композитах с целью придания им радиопоглощающих свойств и способности снятия статического электричества.

Авторы [7] предложили схемы получения композитных прекурсоров для последующего горячего прессования при 1400–1700 °С: 1) выращивания нанотрубок непосредственно в объёме нанопорошка оксида алюминия; 2) приготовление смесей УНТ и карбидов вольфрама, ниобия и тантала. При исследовании микроструктуры полученных керамических композиционных материалов обнаружено, что первая схема приготовления прекурсора приводит к более равномерному распределению УНТ, а рост зёрен оксидов и карбидов тормозится в зонах, содержащих конгломераты трубок.

В работе [8] синтез керамических композитов УНТ-SiO₂ выполняется с целью дальнейшего получения керамических мембран с регулируемой пористой структурой, образуемой при выгорании УНТ.

Отмечается [9, 10] существенное увеличение электропроводности оксида титана и оксида лантана в композитах с углеродными наноматериалами по сравнению с чистыми керамиками из этих оксидов. В работе [10] исходные порошки получены ультразвуковой и механической обработкой в шаровых мельницах. По мнению авторов работы [10] композиты оксида титана с наноструктурированным углеродом – перспективные катализаторы электродных процессов в электрохимических устройствах.

Успех использования УНТ в матрице керамических частиц обусловлен возможностью управлять структурными параметрами углеродных материалов (трубок, волокон) – в первую очередь диаметром и длиной.

Целью данной работы является изучение возможностей управления структурой углеродных наноматериалов, предназначенных для последующего их использования в качестве компонентов в композитах с керамикой. В качестве управляющего фактора рассматривался способ формирования каталитического слоя на поверхности подложки, предназначенной для углеродного депозита, образующегося в процессе пиролиза ацетилена при 700 °С в трубчатой печи СУОЛ-0,25.1/12,5-И2. Ацетилен получали из карбида углерода в аппарате Киппа, затем очищали и осушали в колонках с силикагелем. Контроль расхода ацетилена осуществлялся с помощью склянки Тищенко, заполненной глицерином.

Металлический слой на подложке формировался из водных растворов солей железа, никеля и кобальта. Водные растворы наносились послойно, высушивались и подвергались термообработке при 450 °С с образованием соответствующего частично гидратированного оксидно-металлического покрытия. Перед началом пиролиза подложки с нанесённым оксидно-металлическим слоем отжигали в токе водорода при 700 °С.

Электронные изображения (SEM) были получены с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа *JEOL JSM-7001F*.

На рисунках 1 и 2 показаны нанотрубки, полученные пиролизом ацетилена на Ni-катализаторах, приготовленных из растворов хлорида никеля, с различным режимом термообработки (режим 1 и режим 2).

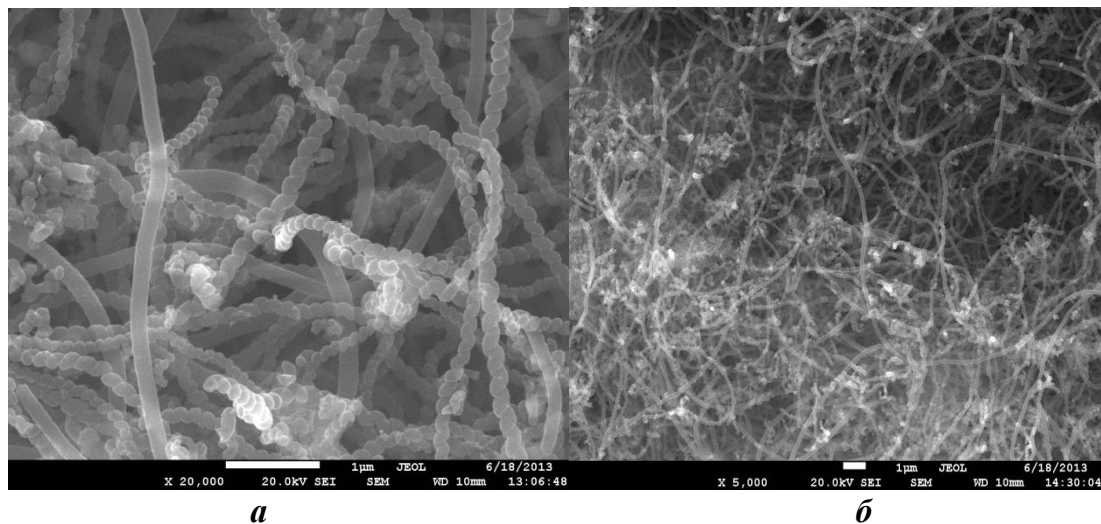


Рис. 1. SEM-изображения углеродных нанотрубок, полученных пиролизом ацетилена на Ni-катализаторе (режим термообработки 1):
a – $\times 20000$, *б* – $\times 5000$

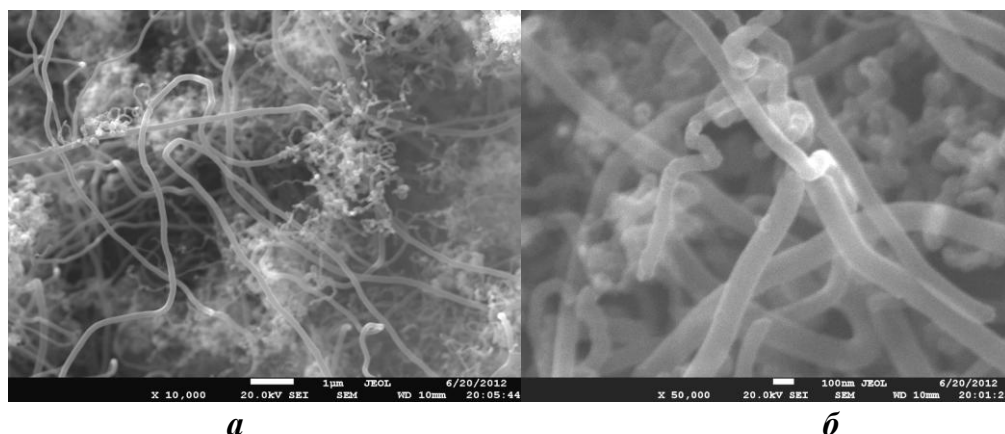


Рис. 2. SEM-изображения углеродных нанотрубок, полученных пиролизом ацетилена на Ni-катализаторе (режим термообработки 2):
a – $\times 100000$, *б* – $\times 50000$

По мнению авторов, режим термообработки высушенного солевого слоя определяет кинетику процесса окисления и дегидратации, а также роста оксидно-металлических кристаллических зёрен, что в свою очередь определяет их размер и форму. Последнее обстоятельство, согласно механизму роста УНТ, описанному Харрисом [11], будет определять скорость десорбции углерода по периметру (поверхности) зёрен катализатора и, соответственно, диаметр (поперечный размер) и форму наноструктурного элемента (в данном случае углеродной нанотрубки, спиралевидно закрученной или не закрученной). В данной работе получены результаты, согласующиеся с механизмом роста углеродных нанотрубок, приведённом в работе [11]. На рисунке 3 приведены результаты электронно-микроскопического двумерного поэлементного картографирования нанотрубки, полученной на никелевом катализаторе. Сопоставление карт распределения никеля (*a*) и углерода (*б*) с электронным изображением (*в*) позволяет увидеть рост углеродной нанотрубки на частице никеля.

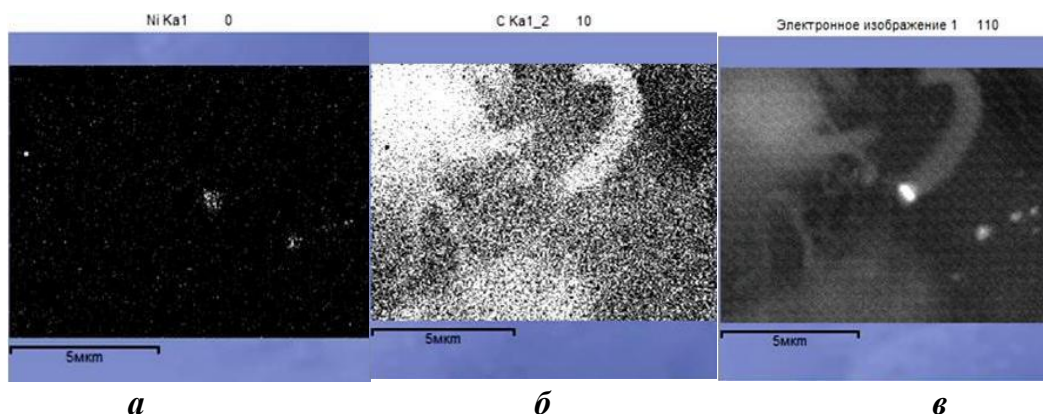


Рис. 3. Изображение роста наноуглеродной трубки на частице Ni

Электронные изображения образцов наноуглеродного материала, полученных на Fe- и Co-катализаторах (рис. 4) существенно отличаются по морфологии от наноуглеродных материалов, выращенных на подложках с никелем. На рисунке 4 можно видеть короткие или резко изломанные многослойные углеродные нанотрубки, причём существенно отличающиеся по диаметру в зависимости от вида катализатора (Fe или Co). Необходимо указать, что для приготовления железных катализаторов использован раствор сульфата железа (II), а не хлоридной соли. Объяснения такому существенному морфологическому отличию, по-видимому, можно найти в результате изучения состава, структуры и морфологии каталитических покрытий подложек на различных этапах их формирования – в процессе получения высушенных и термообработанных слоёв, на стадии окончательного создания оксидно-металлического покрытия и, наконец, на стадии его металлизации. Выяснение механизма, определяющего длину нанотрубки, требует дополнительных данных и связано также с расходом ацетилена и парциальным давлением углерода в системе во время синтеза.

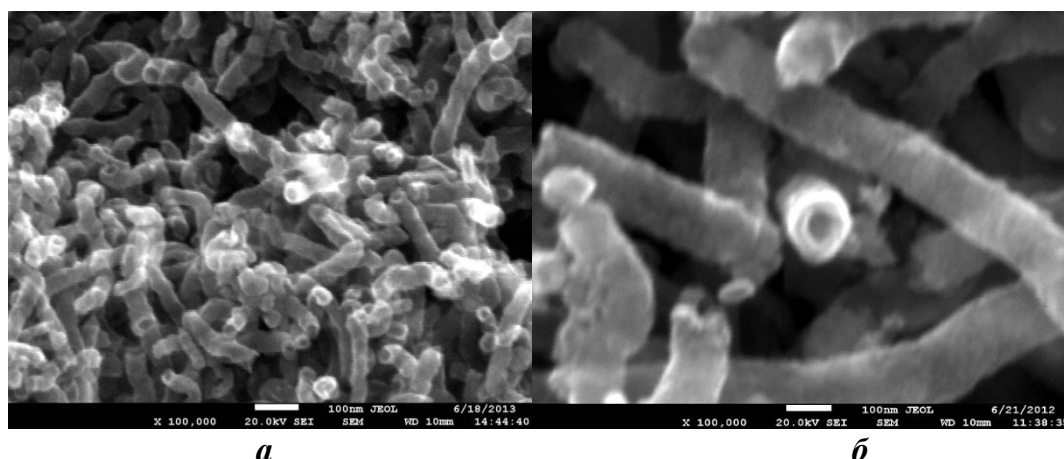


Рис. 4. SEM-изображения углеродных нанотрубок (x 100000), полученных пиролизом ацетилена на: *а* – Fe-, *б* – Co-катализаторах

Таким образом, для использования углеродных нанотрубок и волокон в технологии керамических композитов требуется разработка методов гибкого управления их структурными характеристиками (длиной, диаметром, строением, морфологией). Такими характеристиками можно управлять, в частности, посредством параметров пиролитического метода получения катализатора для синтеза углеродных наноматериалов. К таким параметрам относятся концентрация и коллоидно-химическое состояние исходного водного раствора соли, число наносимых слоёв, кинетика сушки и термической обработки формируемых слоёв. Играет также свою роль режим металлизации полученных оксидно-металлических гидратированных слоёв, включая температуру, давление и расход восстановителя.

Библиографический список

1. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. Учебник / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002 – 384 с.
2. Буланов, И.М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов / И.М. Буланов, В.В. Воробей. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. – 516 с.
3. Cho J., Vossaccini A.R., Shaffer M.S.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes // J Mater Sci. – 2009. – Vol. 44. – Pp. 1934–1951.
4. Коренков, В.В. Особенности механических характеристик оксидных керамических композитов с углеродными нанотрубками / В.В. Коренков, Р.А. Столяров // Вестник Тамбовского государственного университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 15. – №3-1п. – С. 1032–1033.
5. Коренков, В.В. Физико-механические свойства керамического композита НОА/МУНТ / В.В. Коренков, Р.А. Столяров, В.М. Васюков, А.В. Шуклинов, А.Н. Ходан // Вестник Тамбовского государственного университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2011. – Т. 16. – Вып. 3.– С. 824–825.
6. Саркисов, П.Д. Высокремнезёмистый строительный материал, армированный углеродными нанотрубками / П.Д. Саркисов, Л.А. Орлова, Л.А. Клименко, В.Ю. Дулин // Вестник Волгоградского государственного технического университета. – 2011. – Т. 2. – № 8.– С. 155–159.
7. Благовещенский, Ю.В. Получение и структура композитов с углеродными нанотрубками и керамическими матрицами / Ю.В. Благовещенский, К.В. Ван, А.А. Володин, В.М. Кийко, А.В. Колчин, Н.И. Новохатская, Б.П. Тарасов, А.Н. Толстун // Композиты и наноструктуры. – 2010. – № 1.– С. 30–39.
8. Чесноков, В.В. Каталитический синтез углеродных нанотрубок и метод их введения в алюмосиликатную матрицу / В.В. Чесноков, А.С. Чичкань, В.Н. Пармон // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 7 – С. 122–126.
9. Володин, А.А. Композиты оксида лантана с углеродными наноматериалами / А.А. Володин, П.В. Фурсиков, А.А. Большаков, Ю.Н. Шульга, И.И. Ходос, М.Н. Абдусалямова, Б.П. Тарасов // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – № 2. – С. 36–44.
10. Володин, А.А. Электропроводящие композиты на основе оксида титана и углеродных нанотрубок / А.А. Володин, А.А. Бельмесов, В.Б. Мурзин, П.В. Фурсиков, А.Д. Золотаренко, Б.П. Тарасов // Неорганические материалы. – 2013. – Т.49. – № 7. – С. 702.
11. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис, пер. с англ. под ред. с доп. Л. А. Чернозатонского. – М: Изд-во Техносфера, 2003. – 335 с.

[К содержанию](#)