

УДК 546.05+666.9-16

DOI: 10.15372/KhUR20170309

Получение композита Al_2O_3 /МУНТ из наноразмерных порошков Al_2O_3 и его механические свойства

А. Л. МЫЗЬ¹, Р. А. ШУТИЛОВ², И. С. БАТРАЕВ³, Г. Р. КАРАГЕДОВ¹, Н. З. ЛЯХОВ¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: myz@solid.nsc.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия³Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

(Поступила 07.07.16)

Аннотация

Получены композитные керамические материалы на основе α -оксида алюминия, армированного углеродными нанотрубками. Синтез материала осуществлялся путем механохимического смешивания наночастиц Al_2O_3 с предварительно диспергированными ультразвуком однослойными или многослойными нанотрубками (0.5–3 мас. %). Полученный пресс-порошок характеризуется равномерным распределением нанотрубок. Консолидация материала осуществлена холодным изостатическим прессованием и спеканием в вакууме с последующей горячей изостатической обработкой при давлении 200 МПа и температурах не выше 1520 °С. Установлено, что плотность полученного керамического материала близка к теоретически возможной, но разрушения нанотрубок за счет реакции с оксидом алюминия еще не происходит. Показано, что введение УНТ в алюмооксидную матрицу на основе нанопорошка не способствует улучшению механических (твердость, прочность на изгиб) характеристик по сравнению с недопированным материалом. По-видимому, это связано с трудностью достижения качественного химического интерфейса на границе фаз.

Ключевые слова: Al_2O_3 , углеродные нанотрубки, механические свойства, композитные материалы

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) в силу уникальности таких свойств, как высокие тепло- [1, 2] и электропроводность [3, 4], модуль Юнга, прочность на растяжение [6, 7], соотношение длина/диаметр более 10^3 , широко применяются в качестве нанодобавок для создания нового поколения керамических композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами [9–16]. Интенсивно разрабатываются керамические композитные материалы на основе наноразмерных оксидов Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , модифицированных однослойными углеродными нано-

трубками (ОУНТ) или МУНТ [9, 17–23]. Керамика на основе Al_2O_3 уже обладает широко востребованными в промышленности механическими свойствами: в зависимости от исходного порошка и способа получения материала твердость по Виккерсу (HV) составляет 8–25 ГПа, предел прочности на изгиб $\sigma = 150$ –800 МПа, на сжатие – 0.5–2 ГПа [24–26]. Введение в алюмооксидную матрицу МУНТ считается перспективным способом модификации этих характеристик [13, 27–30].

В то же время синтез керамических композитов на основе оксида алюминия армированных МУНТ – непростая задача. Во-первых, весьма сложно добиться равномерного

распределения углеродных нанотрубок по объему керамики, поскольку в процессе приготовления трубки склонны к агрегированию [31] и к переплетанию в процессе роста [32]. Во-вторых, получение плотного материала требует высоких температур, что сопровождается восстановлением оксида углеродом нанотрубок.

Известно несколько подходов, обеспечивающих достаточно равномерное распределение МУНТ в керамических материалах. Это либо образование композитной смеси непосредственно в процессе синтеза [33–36], либо интенсивное перемешивание порошка с нанотрубками в суспензии или в сухом состоянии [37].

С целью предотвращения химической реакции между нанотрубками и оксидом алюминия и образования карбидов либо сокращается время нахождения композита при высокой температуре [29], либо снижается температура спекания за счет горячего изостатического прессования (ГИП) [38]. Очевидно также, что снизить температуру консолидации керамического композита можно за счет уменьшения размера частиц Al_2O_3 и повышения тем самым их активности к спеканию [39]. В данной работе предпринята попытка использовать при приготовлении композитного керамического материала Al_2O_3 /МУНТ нанопорошка $\alpha-Al_2O_3$ с размером частиц 60–100 нм, обладающих исключительно высокой формуемостью и спекаемостью при температурах, недостаточных для восстановления оксида углеродом [40].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез МУНТ осуществляли в реакторе с псевдооживленным слоем путем каталитического газофазного пиролиза этилена в присутствии катализатора $Fe-Co/Al_2O_3$ при температуре 680 °С [41, 42]. В полученных МУНТ примесные частицы катализатора удаляли кипячением в течение 2 ч в растворе HCl , разбавленной водой (1 : 1). Далее образцы МУНТ отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН в фильтрате, сушили на воздухе при температуре 110 °С в течение 12 ч. Функционализацию (карбоксилирование) МУНТ проводили кипячением в концентрированной азотной кислоте (АО “Реахим”) в течение 1.5 ч,

затем отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН в фильтрате, после чего сушили при температуре 110 °С в течение 12 ч. По данным титрования, концентрация поверхностных карбоксильных групп составляла 0.8 групп/нм².

Оксид $\alpha-Al_2O_3$ получали по методу, описанному в [40]. Получение композитного материала состава 1 мас. % МУНТ– Al_2O_3 осуществляли в планетарно-центриробежной мельнице типа АГО-2 (ЗАО “НОВИЦ”, Россия). Смесь порошков МУНТ и $\alpha-Al_2O_3$ в количестве 5 г загружали в керамический (ZrO_2) активатор и обрабатывали в течение 5 мин при ускорении 10g керамическими (ZrO_2 , Tosoh Corp., Япония) мелющими телами (диаметром 3 мм) с добавлением нескольких капель этилового спирта. В ряде экспериментов использовали ОУНТ производства OCSiAl (Россия), которые смешивали с оксидом алюминия путем интенсивной ультразвуковой обработки суспензии в изопропиловом спирте и последующей сушки на ротационном испарителе.

Полученные порошки с МУНТ прессовались в таблетки диаметром 16 мм и высотой 3 мм и бруски размером 40 × 40 × 5 мм (для измерения прочности на изгиб) сухим одноосным прессованием при давлении 30 МПа и последующим изостатическим обжатием при давлении 200 МПа на установке AIR3-12-60C (American Isostatic Press, США). Таблетки с ОУНТ и без нанотрубок прессовались только одноосным методом при давлении 120 МПа. После прессования образцы спекали в вакуумной печи СНВЭ (ООО “Призма”, Россия) при давлении 10^{-6} мм рт. ст. в течение 1 ч. Горячее изостатическое прессование (ГИП) спеченных образцов осуществлялось в графитовой печи при 1520 °С в течение 1 ч, при давлении аргона 200 МПа на установке AIR6-30H.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-4 (ЗАО “Буревестник”, Россия) с монохроматизированным CuK_α -излучением методом сканирования по точкам с шагом 0.01 град в области углов $2\theta = 20-70^\circ$ и скоростью съемки 1 град/мин. Размеры кристаллитов оксида алюминия в порошках определяли с помощью программы PowderCell 2.4 с обязательным введением параметров стандартных образцов, полученных в идентичных условиях съемки.

Электронно-микроскопические снимки высокого разрешения (ПЭМ) получали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением 0.14 нм с ускоряющим напряжением 200 кВ. Оценку распределения частиц по размерам проводили с помощью программы ITEM 2040. Количество частиц, используемых для оценки, составляло не менее 400 шт.

Морфологию частиц исходных материалов и полученных композитов исследовали с использованием растровых электронных микроскопов (РЭМ) JSM6460-LV JEOL и MIRA3 TESCAN. Ускоряющее напряжение составляло 20 и 30 кВ.

Измерения удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке проточного типа СОРБИ-М. Все образцы предварительно подвергали термической тренировке в токе аргона при 200 °С в течение 2 ч. Удельную поверхность $S_{уд}$ рассчитывали по методу БЭТ.

Твердость по Виккерсу HV измерялась на предварительно полированных образцах с использованием твердомера EMCO-TEST DuraScan 50 при нагрузке на индентор массой 1 кг. Прочность на изгиб измерялась на испытательной машине Instron 5944 по трехточечному методу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена микрофотография РЭМ синтезированного порошка оксида алюминия. Вид-

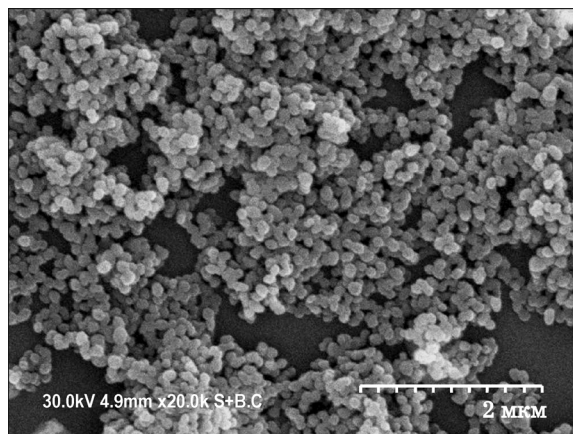
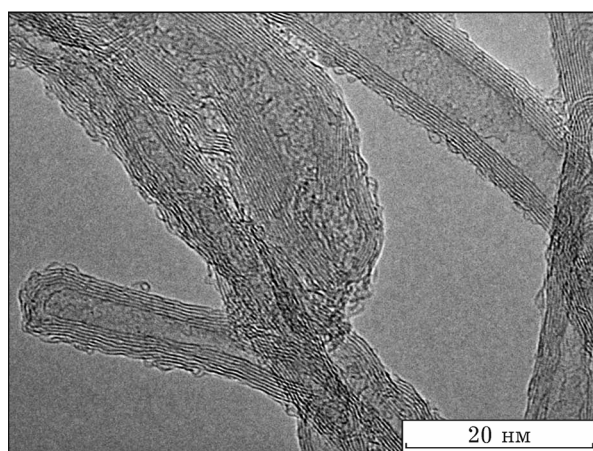


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок образца исходного оксида алюминия.

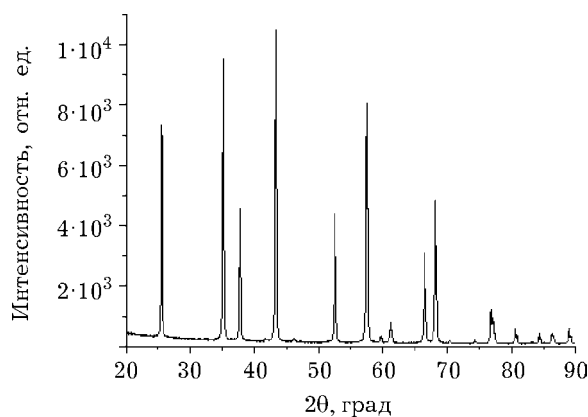


Рис. 2. Дифрактограмма исходного оксида алюминия.

но, что распределение частиц по размерам весьма узкое, а форма частиц близка к сферической. Средний численный размер частиц, по данным лазерной гранулометрии, составляет 106 нм.

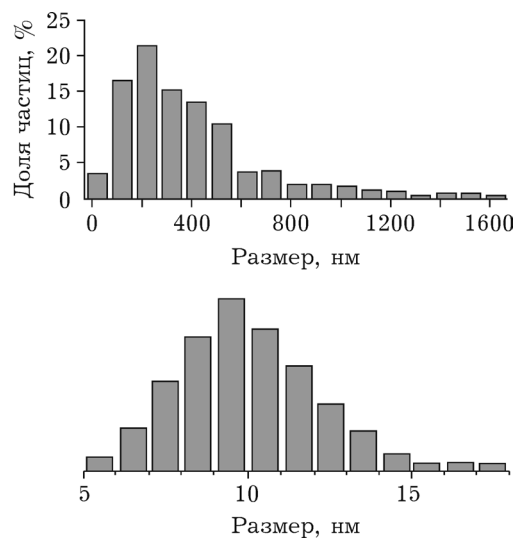


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок МУНТ (а) и соответствующие распределения нанотрубок по длине (б) и диаметру (в).

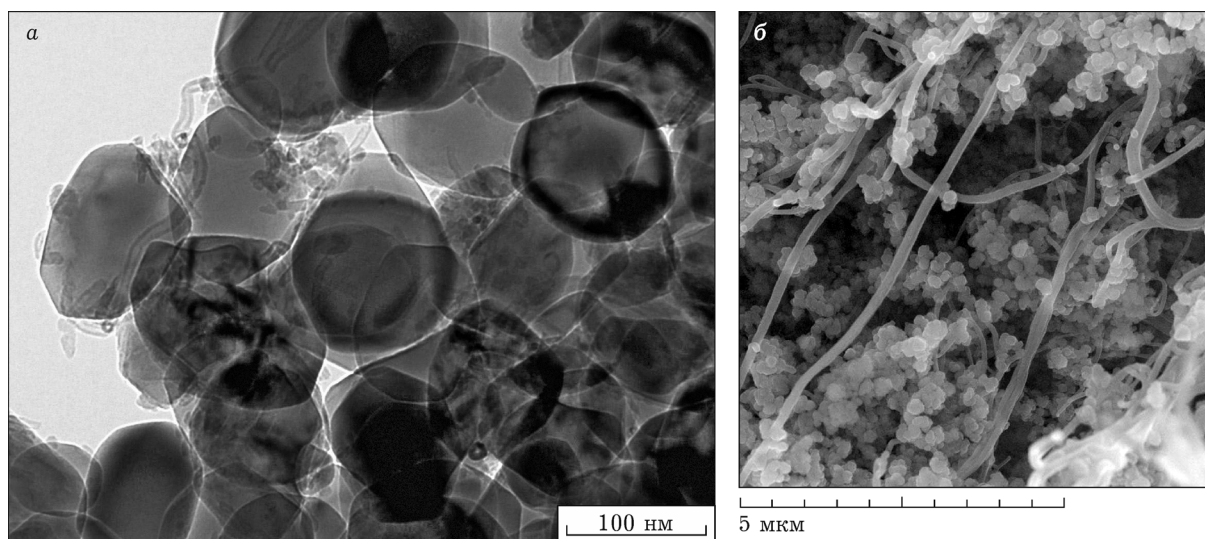


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок образцов с МУНТ- Al_2O_3 (а) и ОУНТ- Al_2O_3 (б).

Дифрактограмма порошка (рис. 2) оксида алюминия свидетельствует о хорошо окристаллизованной фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером ОКР, примерно равным 100 нм, т. е. размер кристаллитов практически совпадает с размером частиц, слагающих порошок.

На электронно-микроскопическом снимке исходного образца МУНТ (рис. 3) не наблюдается крупных агломератов и фиксируется большое количество единичных нанотрубок. Распределение нанотрубок по длине и диаметру узкое, средние значения составляют 285 и 10 нм соответственно (см. рис. 3, б, в).

Как отмечалось в [45], используемые МУНТ характеризуются высокой чистотой (доля sp^2 -углерода превышает 99 %).

Удельная поверхность МУНТ составляет $270 \text{ м}^2/\text{г}$, а истинная плотность – $2.05 \text{ г}/\text{см}^3$.

Из данных электронно-микроскопических снимков образцов Al_2O_3 с МУНТ и ОУНТ (рис. 4) следует, что механическая обработка не влияет на размер частиц Al_2O_3 , который остался равным 100 нм, а УНТ достаточно равномерно распределены по образцу. Не обнаруживаются крупных агломератов и других скоплений УНТ.

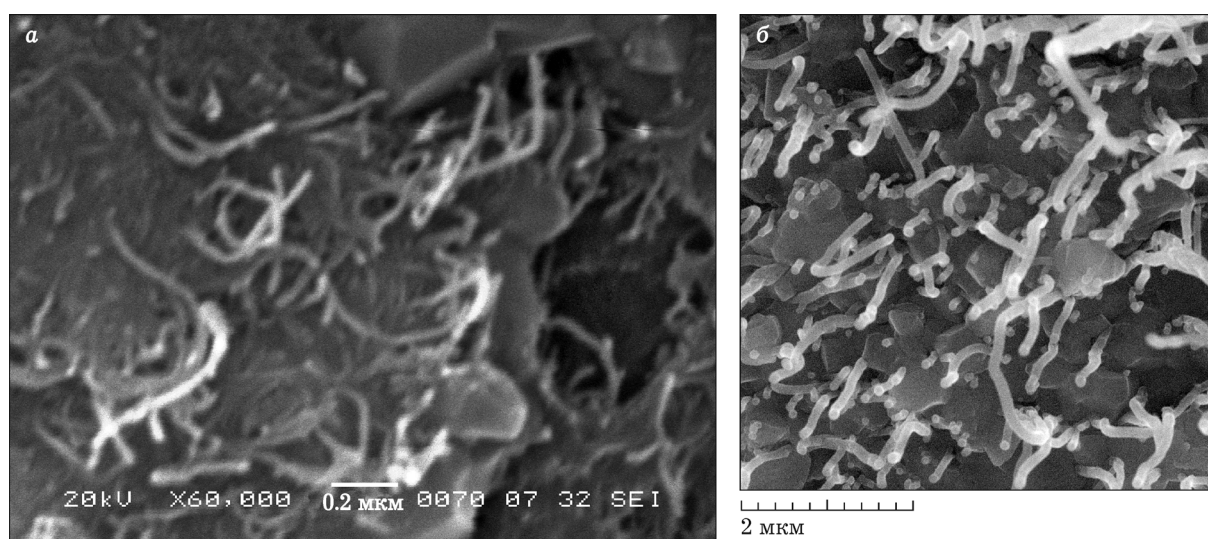


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок поверхности излома спеченной керамики с МУНТ- Al_2O_3 (а) и ОУНТ- Al_2O_3 (б).

ТАБЛИЦА 1

Плотность и твердость композитного материала в зависимости от состава

Содержание МУНТ, %	Плотность ρ , г/см ³ ,				Твердость, ГПа
	При температуре спекания, °С				
	0 (исходная)	1450	1520	1520 (ГИП)	
0.75	2.13	3.40	3.48	–	
0.75*	2.23	3.64	3.76	3.98	23
1.5	2.25	3.53	3.66	3.92	19.8
1.5*	2.26	3.51	3.62	3.97	23.6
2.0	2.07	3.03	3.08	–	
2.0*	2.20	3.17	3.25	–	
0	2.17	3.84	3.86	3.97	26

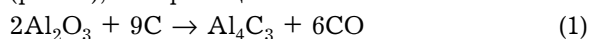
*Нанотрубки карбоксилированы.

ТАБЛИЦА 2

Плотность и прочность композитного материала в зависимости от состава

Содержание ОУНТ, %	Плотность, г/см ³			Прочность на изгиб, МПа
	При температуре спекания, °С			
	0 (исходная)	1300	1400	
0	2.17	3.65	3.84	380
0.5	2.12	3.56	3.83	255
1	2.05	3.41	3.65	–
3	1.96	2.56	2.89	–

После спекания нанотрубки сохраняются (рис. 5), т. е. реакция



не проходит в значительной степени. Возможно, отсутствие свободного объема в плотно спеченном композите препятствует образованию СО, смещая равновесие влево.

В табл. 1 и 2 приведены данные по “сырой” (ρ_0) и “спеченной” плотностям образцов, полученных в различных условиях, а также по их механическим характеристикам. На примере ОУНТ очевидно, что введение нанотрубок снижает формуемость порошков, за счет чего плотность композитного материала (“сырая” и после спекания) уменьшается. В случае с МУНТ значения “сырых” плотностей, сопоставимые с порошком, не содержащим нанотрубок, обеспечиваются гидростатическим обжатием. Однако после спекания негативное влияние нанотрубок на плотность становится очевидным. Высоких плотностей материала удастся добиться лишь с применением ГИП и за счет повышения температуры.

Введение нанотрубок, независимо от применения ГИП и даже после достижения сравнимых плотностей, ухудшает механические свойства полученных материалов. По-видимому, это связано с тем, что в исследуемых экспериментальных условиях не удастся обеспечить хороший химический контакт между углеродами и оксидом алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на однородное распределение одно- и многослойных нанотрубок в нанопорошке α -Al₂O₃ и достижение высоких плотностей спеченного композитного материала при относительно низкой температуре с сохранением нанотрубок в матрице, не наблюдается улучшения таких механических свойств, как твердость и прочность на изгиб. Вероятно, это связано с тем, что не удастся обеспечить качественный интерфейс между фазами углерода и оксида алюминия.

Работа выполнена в рамках Программы РАН №14-ФНИ45 “Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов”.

Авторы выражают благодарность В. Л. Кузнецову (ИК СО РАН) за предоставленные образцы многослойных углеродных нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer W. A. // *Science*. 2002. Vol. 297, No. 5582. P. 787–792.
- Biercuk M. J., Llaguno M. C., Radosavljevic M., Hyun J. K., Johnson A. T., Fischer J. E. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80, No. 15. P. 2767–2769.
- Ando Y., Zhao X., Shimoyama H., Sakai G., Kaneto K. // *Int. J. Inorg. Materials*. 1999. Vol. 1, No. 1. P. 77–82.
- Hong S., Myung S. // *Nat Nano*. 2007. Vol. 2, No. 4. P. 207–208.
- Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. // *Nature*. 1996. Vol. 381, No. 6584. P. 678–680.
- Yu M.-F., Files B. S., Arepalli S., Ruoff R. S. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, No. 24. P. 5552–5555.
- Yu M.-F., Lourie O., Dyer M. J., Moloni K., Kelly T. F., Ruoff R. S. // *Science*. 2000. Vol. 287, No. 5453. P. 637–640.
- Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Rousset A. // *Ceram. Int.* 2000. Vol. 26, No. 6. P. 677–683.
- Ahmad K., Pan W., Shi S.-L. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89, No. 13. P. 133122–133122.
- Xia Z., Curtin W. A., Sheldon B. W. // *J. Eng. Mater. Technol.* 2004. Vol. 126, No. 3. P. 238–244.
- Michálek M., Sedláček J., Parchoviansky M., Michálková M., Galusek D. // *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40, No. 1, Part B. P. 1289–1295.
- Zhan G.-D., Kuntz J. D., Garay J. E., Mukherjee A. K. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83, No. 6. P. 1228–1230.
- Zhang T., Kumari L., Du G. H., Li W. Z., Wang Q. W., Balani K., Agarwal A. // *Composites Part A: Appl. Sci. Manufact.* 2009. Vol. 40, No. 1. P. 86–93.
- Boccaccini A. R., Acevedo D. R., Brusatin G., Colombo P. // *JECS*. 2005. Vol. 25. P. 1515–1523.
- Cho J., Boccaccini A. R., Shaffer S. P. // *J. Mat. Sci.* 2009. Vol. 44. P. 1934–1951.
- Samal S. S., Bal S., Miner J. // *Mater. Characterization*. 2008. Vol. 7. P. 355–370.
- Yamamoto G., Shirasu K., Nozaka Y., Wang W., Hashida T. // *Mater. Sci. Eng.* 2014. Vol. 617. P. 179–186.
- Ahmad I., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y. Q. // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30, No. 4. P. 865–873.
- Kim D.-I., Vu D.-T., Zhang T., Li M., Shen L., Zhou X., Jeong M. Y., Han Y.-H., Kim S., Yun J., Huang Q., Lee D.-Y. // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2014. Vol. 122, No. 1432. P. 1028–1031.
- Srikanth I., Padmavathi N., Kumar S., Ghosal P., Kumar A., Subrahmanyam C. // *Comp. Sci. Technol.* 2013. Vol. 80. P. 1–7.
- Berki P., Reti B., Terzi K., Bountas I., Horvath E., Fejes D., Magrez A., Tsakiroglu C., Forro L., Hernadi K. // *Phys. Status Solidi B – Basic Solid State Physics*. 2014. Vol. 251, No. 12. P. 2384–2388.
- Volodin A. A., Belmesov A. A., Murzin V. B., Fursikov P. V., Zolotarev A. D., Tarasov B. P. // *Inorgan. Mater.* 2013. Vol. 49, No. 7. P. 656–662.
- Taleshi F., Hosseini A. // *J. Nanostruct. Chem.* 2012. Vol. 3, No. 1. P. 4.
- Auerkari P. *Mechanical and Physical Properties of Engineering Alumina Ceramics*. Technical Research Centre of Finland, Finland, 1996. 26 p.
- Wachtman J. B., Cannon W. R., Matthewson M. J. // *Mechanical Properties of Ceramics*. NY: Wiley, 2009.
- Rice R. W. // *J. Mat. Sci.* 1996. Vol. 31. P. 1509–1528.
- USA Pat. No. 6,420,293, B1, 2002.
- Ahmad K., Pan W. // *Composites Science and Technology*. 2008. Vol. 68. P. 1321–1327.
- Kwon H., Estili M., Takagi K., Miyazaki T., Kawasaki A. // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 570–577.
- Inam F., Yan H., Jayaseelan D. D., Peijis T., Reece M. J. // *JECS*. 2010. Vol. 30. P. 153–157.
- Park T. J., Banerjee S., Hemraj-Benny T., Wong S. // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. P. 141–154.
- Федосова Н. А., Файкова П. П., Зараменских К. С., Попова Н. А., Жариков Е. М., Кольцова Э. М. // *Усп. Химии*. 2012. Т. 26, № 1. С. 130.
- Wei Z., Fan Z., Luo G., Wei F., Zhao D., Fan J. // *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43. P. 2806–9.
- Rul S., Lefevre-Schlick F., Capra E., Laurent Ch., Peigney A. // *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 1061–7.
- Zhang T., Kumari L., Du G. H., Li W. Z., Wang Q. W., Balani K., Agarwal A. // *Composites, Part A*. 2009. Vol. 40. P. 86–93.
- Lee S. J., Kim H. S., Park N.-K., Lee T. J., Kang M. // *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 230. P. 351–360.
- Lu K. // *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. P. 652–659.
- Ueda N. // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2010. Vol. 118, No. 9. P. 847–854.
- Карagedов Г. Р., Ляхов Н. З. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 2. С. 229–238.
- Karagedov G. R., Myz A. L. // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 219–225.
- Kuznetsov V. L., Krasnikov D. V., Schmakov A. N. and Elumeeva K. V. // *Phys. Stat. Solidi (B)*. 2012. Vol. 249, No. 12. P. 2390–2394.
- Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N., Moroz E., Haluska M., Roth S. // *Phys. Stat. Solidi (B)*. 2007. Vol. 244, No. 11. P. 3920–3924.
- Mazov I., Kuznetsov V. L., Simonova I. A., Stadnichenko A. I., Ishchenko A. V., Romanenko A. I., Tkachev E. N., Anikeeva O. B. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258, No. 17. P. 6272–6280.
- Adsorption, Surface Area, and Porosity / Ed. by S. J. Gregg, K. S. W. Sing. London-NY: Acad. Press, 1982. 310 p.
- Kuznetsov V. L., Bokova-Sirosh S. N., Moseenkov S. I., Ishchenko A. V., Krasnikov D. V., Kazakova M. A., Romanenko A. I., Tkachev E. N., Obraztsova E. D. // *Phys. Stat. Solidi (b)*. 2014. Vol. 251, No. 12. P. 2444–2450.