

На правах рукописи

Огнев Александр Юрьевич

**УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск - 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Батаев Владимир Андреевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Шаркеев Юрий Петрович

кандидат технических наук, доцент
Овечкин Борис Борисович

Ведущая организация: Сибирский государственный
индустриальный университет, г. Новокузнецк

Защита диссертации состоится «23» декабря 2011 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.173.13 в Новосибирском государственном техническом университете по адресу: 630092, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета.

Автореферат разослан « » ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

Иванцовский В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Разработка образцов новой техники, конструкций ответственного назначения, обладающих высоким уровнем функциональных свойств, во многих случаях связана с необходимостью создания новых конструкционных материалов либо с повышением комплекса свойств используемых промышленных материалов. Эффективное решение данных проблем основано на разработке композиционных материалов, упрочнение которых обусловлено введением в матрицу мелкодисперсных упрочняющих частиц. Анализ результатов многочисленных исследований показывает, что эффективным может быть введение в материалы углеродных нанотрубок, обладающих уникальным комплексом механических свойств. Себестоимость их производства постоянно снижается. Можно уверенно предполагать, что при изготовлении ряда высокотехнологичных изделий применение композиционных материалов, упрочненных углеродными нанотрубками, будет экономически оправданным.

Примеров разработки конструкционных материалов с упрочнителем в виде углеродных нанотрубок, применяемых в промышленных масштабах, в настоящее время нет. В то же время в десятках отечественных и зарубежных лабораторий проводятся исследования в этом направлении. Тема представленной работы так же соответствует актуальной проблеме разработки композиционных материалов конструкционного назначения, важнейший механизм упрочнения которых основан на введении в них углеродных наночастиц.

Для того чтобы обеспечить сохранность углеродных нанотрубок и упростить процесс их ввода в композит, в качестве матричных материалов были выбраны порошковый алюминий, обладающий низкой температурой плавления и три типа полимерных материалов. При выборе эпоксидной смолы, полистирола и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) учитывалось, что технологические процессы переработки допускают перевод этих материалов в жидкотекучее состояние. Это обстоятельство является важным с позиции разработки процесса ввода нанотрубок в полимерную матрицу.

В последние годы проблеме ввода углеродных наночастиц в металлические и полимерные материалы уделяется повышенное внимание. Однако, несмотря на это, многие особенности строения формируемых таким образом материалов и их поведения в различных условиях механического воздействия до сих пор не изучены. Такого рода задачи актуальны, имеют важное научное и прикладное значение.

Исследования, представленные в диссертационной работе, выполнены в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, а так же в рамках аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2011 годы".

Цель диссертационной работы:

Повышение комплекса механических и триботехнических свойств материалов на металлической и полимерной основах путем модифицирования их углеродными нанотрубками.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ влияния предварительной обработки поверхности углеродных наночастиц на характер взаимодействия с матричными материалами.
2. Разработка схемы формирования композиционных материалов с алюминиевой матрицей, армированной углеродными нанотрубками, с использованием технологии аккумулялированной прокатки.
3. Разработка схемы формирования композиционных материалов на базе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, армированного углеродными нанотрубками.
4. Оптимизация структуры композиционных материалов (определение оптимального содержания упрочняющей фазы, выбор технологических режимов получения композиционных материалов).
5. Исследование прочностных и триботехнических свойств материалов, упрочненных углеродными нанотрубками. Исследование особенностей разрушения композиций в различных условиях внешнего нагружения.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования структуры и механических свойств полимерных материалов, содержащих многослойные углеродные нанотрубки.
2. Результаты исследования структуры и механических свойств алюминия, упрочненного многослойными углеродными нанотрубками с использованием технологии аккумулялированной прокатки.
3. Результаты триботехнических испытаний алюминия и полимерных материалов, упрочненных углеродными нанотрубками.
4. Результаты исследования особенностей структурообразования частично-кристаллических полимерных материалов в присутствии углеродных нанотрубок.

Научная новизна

1. Установлено, что наибольший эффект от ввода углеродных нанотрубок в алюминиевую матрицу достигается при реализации технологии аккумулялированной прокатки при 400 °С и последующего спекания компакта в вакууме при 550 °С. Механизмы разрушения оксидной пленки, реализуемые в этом случае, обеспечивают внедрение углеродных наночастиц в чистую поверхность алюминия, что способствует росту его прочностных свойств на 60 %.
2. Показано, что концентрация многослойных углеродных нанотрубок в алюминиевой матрице в диапазоне 0,01...0,05 % вес. способствует росту износостойкости композиционного материала в условиях трения скольжения в 3,5 раза по отношению к материалу, не содержащему углеродных наночастиц. С позиции повышения прочностных свойств оптимальное содержание углеродных нанотрубок в алюминиевой матрице составляет 0,1 % вес. Превышение этого количества приводит к формированию крупных агломератов нанотрубок,

препятствующих взаимодействию смежных частиц алюминия и формированию прочного монолитного материала.

3. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что применение технологии растворения сверхвысокомолекулярного полиэтилена в декагидронафталине в совокупности с дополнительной термической обработкой позволяет добиться эффективного взаимодействия между углеродными нанотрубками и полимером, что выражается в образовании кристаллических построений полиэтилена на поверхностях многослойных углеродных нанотрубок. В затвердевших после растворения заготовках их размер соизмерим с диаметром самих нанотрубок. Перекристаллизация материала способствует увеличению количества и размеров кристаллических построений в СВМПЭ, что благоприятно отражается на комплексе механических свойств композита.

4. Установлено, что максимальный эффект влияния углеродных нанотрубок на прочностные свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена достигается при содержании наночастиц в количестве 0,1 % вес. Поведение композиции "СВМПЭ - углеродные нанотрубки", полученной с использованием технологии растворения полимера, в условиях одноосного растяжения свидетельствует о целесообразности его предварительного деформационного упрочнения, способствующего значительному росту предела прочности материала.

Практическая значимость и реализация результатов работы

1. На основании проведенных исследований сделаны технические предложения по упрочнению алюминия многослойными углеродными нанотрубками. Показано, что аккумулярованная прокатка при 400 °С и последующее спекание компактов в вакууме при 550 °С, обеспечивает рост значений прочности и износостойкости материала.

2. Предложен процесс повышения прочностных свойств и пластичности СВМПЭ путем введения в полимер углеродных нанотрубок и дополнительного термического воздействия. Материалы экспериментальных исследований могут быть использованы при разработке других типов композиций, упрочнение которых основано на введении углеродных наночастиц.

3. Результаты экспериментальных исследований, проведенных при выполнении работы, апробированы в НПК «Экоэнерготех» (г. Новосибирск) при решении задачи повышения теплопроводности полимеров, используемых для производства корпусов светодиодных светильников, и в ООО «Антифрикционные материалы» (г. Новосибирск) для проведения работ по модифицированию углеродными нанотрубками антифрикционного оловосодержащего сплава.

4. Результаты диссертационной работы используются в курсах «Материаловедение», «Технология конструкционных материалов», «Технологические основы производства порошковых и композиционных материалов и изделий» при реализации учебного процесса по специальности «Материаловедение в машиностроении» и направлению «Материаловедение и технологии материалов» в Новосибирском государственном техническом университете.

Достоверность результатов

Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены с применением современного оборудования, позволяющего с высоким качеством

проводить структурные исследования и определять механические свойства анализируемых материалов. Экспериментальные данные подвергались статистической обработке. Для повышения достоверности выводов и заключений использованы взаимодополняющие методы исследований.

Личный вклад автора заключается в формулировании задач диссертационной работы, проведении экспериментальных исследований структуры и механических свойств материалов, обработке полученных результатов и формулировании выводов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались на седьмой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г. Владимир, 2010 г., XVII международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», г. Томск, 2011 г., всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск 2010 г., всероссийской научно-технической конференции «Наука. Промышленность. Оборона», г. Новосибирск, 2011, на научных семинарах кафедры «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 12 печатных научных работ, из них: 10 в реферируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, 2 - в сборниках научных трудов международных конференций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 135 наименований и приложения. Основной текст работы изложен на 215 страницах и включает 101 рисунок, 1 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится обоснование актуальности диссертационной работы, а так же сформулированы основные проблемы, решению которых посвящены исследования.

В первой главе «Упрочнение конструкционных материалов нанодисперсными частицами» представлен аналитический обзор научной литературы, посвященной конструкционным композиционным материалам, содержащим упрочняющую фазу, характерные размеры которой относятся к наноразмерному диапазону. Подробно описаны структура и свойства углеродных нанотрубок. Рассмотрены вопросы, касающиеся получения материалов на основе металлов и полимеров, содержащих углеродные нанотрубки. На основании литературного обзора сформулированы цель диссертационной работы и задачи исследований.

Вторая глава «Материалы и методы исследования» посвящена выбору матричных материалов, структуру и свойства которых предполагалось моди-

фицировать введением углеродных нанотрубок, а так же основным методам оценки этих параметров. Выбор матричных материалов и методов их консолидации в присутствии углеродных нанотрубок основывался на том, что при высоких температурах возможна деструкция нановолокон и, соответственно, не может быть обеспечен эффект упрочнения. В качестве наиболее технологичного металлического материала был выбран алюминий, температура плавления которого составляет 660 °С. Соответственно консолидация алюминия по технологиям порошковой металлургии реализуется при более низких температурах. Для введения углеродных нанотрубок в алюминиевую матрицу использовали порошковые технологии и обработку материала давлением.

С позиции сохранения структуры и свойств углеродных нанотрубок более предпочтительными являются матричные материалы на полимерной основе. В данной работе использовались такие материалы, как эпоксидная смола, полистирол и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Эпоксидная смола и полистирол выполняли функцию модельных материалов. Они позволяли изучить характер распределения нанотрубок в матрице, которую относительно просто перевести в жидкотекучее состояние. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен выбран по той причине, что он является одним из наиболее перспективных конструкционных полимерных материалов и повышение комплекса его свойств представляет важную научную и практическую задачу.

Структурные исследования анализируемых материалов проводили с применением методов оптической (приборы *AXIO Observer A1m* и *AXIO Observer Z1m Carl Zeiss*), растровой (*EVO 50 XVP Carl Zeiss*) и трансмиссионной электронной микроскопии (*Tecnai 20*), рамановской спектроскопии (*T64000, Horiba Jobin Yvon*). Фазовый состав материалов фиксировали методом рентгеновской дифракции (дифрактометр *ARL X`TRA*). Процессы, происходящие с материалами в процессе нагрева и охлаждения, были изучены при помощи метода синхронного термического анализа (универсальный ТГА-ДСК комплекс *NETZSCH Jupiter STA 449C*). Прочностные испытания металлических и полимерных материалов, содержащих углеродные наночастицы, производили по схемам одноосного статического сжатия и растяжения (универсальный комплекс *Instron 3369*). Триботехнические характеристики определяли в условиях трения скольжения по схемам «диск-колодка» и «диск-плоскость» с использованием смазывающих сред и без них. Поверхности изнашивания исследовали на оптическом профилемере *Zygo NewView 7300*.

Третья глава «Функционализация углеродных нанотрубок» посвящена исследованию углеродных нанотрубок, а так же экспериментам по изменению свойств их поверхности. Углеродные нанотрубки представляют собой уникальные объекты. Прочность многослойных углеродных нанотрубок составляет 300...600 ГПа, модуль упругости ~ 500...1000 ГПа. Особенности строения углеродных нанотрубок обуславливают их слабую химическую активность. В связи с этим в работе выполняли функционализацию нанотрубок, представляющую собой дополнительную обработку с целью активировать поверхностные слои наночастиц, обеспечивающую их эффективное взаимодействие с матричными материалами.

В работе изучали влияние химической электрохимической функционализации многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). В первом случае углеродные нанотрубки обрабатывали в смеси концентрированных серной и азотной кислот при температуре 90 °С. Во втором случае был реализован электрохимический процесс. Функцию электролита выполнял слабый раствор серной кислоты в воде. Анализ электронно-микроскопических исследований показал, что воздействию агрессивной среды в процессе функционализации в большей степени подвержены крупные наночастицы и дефектные углеродные нанотрубки (рис. 1 а). В процессе воздействия кислот торцы многих углеродных нанотрубок раскрываются (рис. 1 б). В процессе химической функционализации происходит растворение железных частиц, содержащихся в трубках и их количество значительно сокращается.

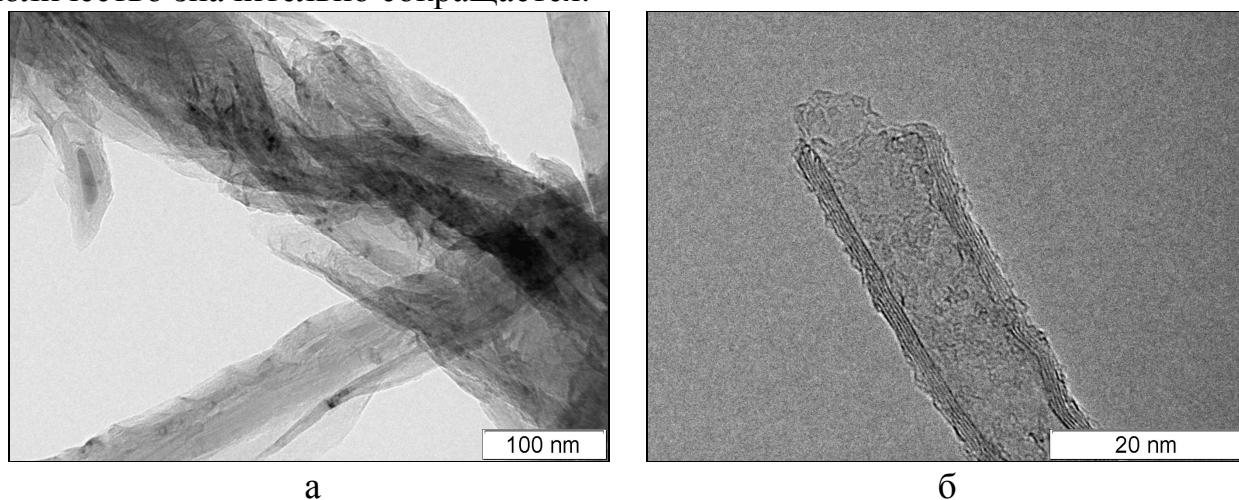


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения нанотрубок, обработанных смесью кислот

Электрохимическая обработка активизирует процессы структурной перестройки наночастиц, что выражается в формировании петель по всей длине нановолокон и образовании сросшихся окончаний (рис. 2 а, б).

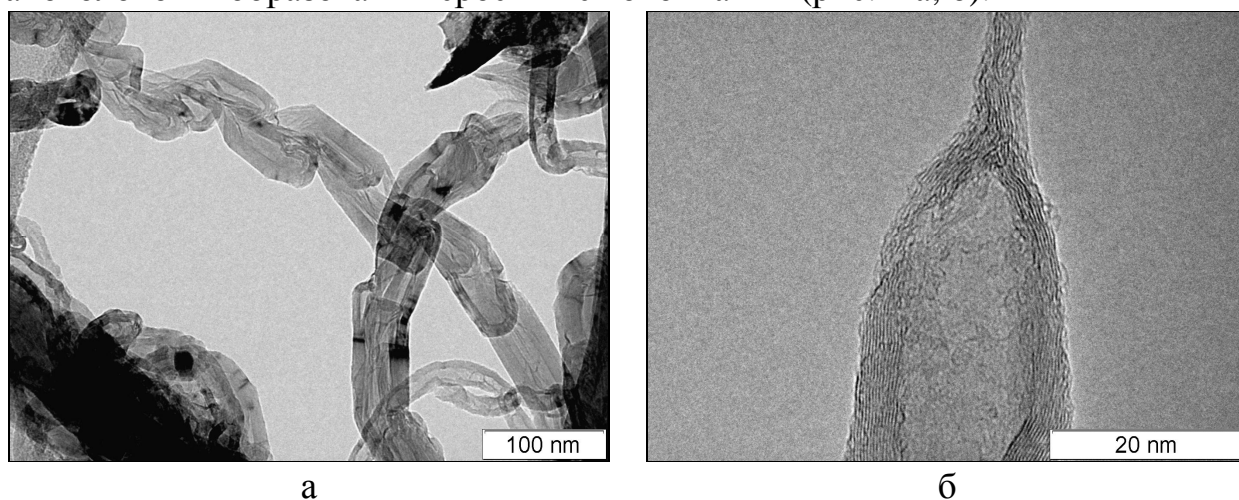


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения электрохимически обработанных нанотрубок

Особенности строения углеродных нанотрубок были изучены с использованием метода рамановской спектроскопии. Полученные данные свидетель-

ствуют о том, что химическая обработка наночастиц при длительности процесса более трех часов в значительной степени сопровождается разрушением структуры наночастиц, о чем свидетельствует более высокая интенсивность второго рефлекса в сравнении с четвертым (рис. 3).

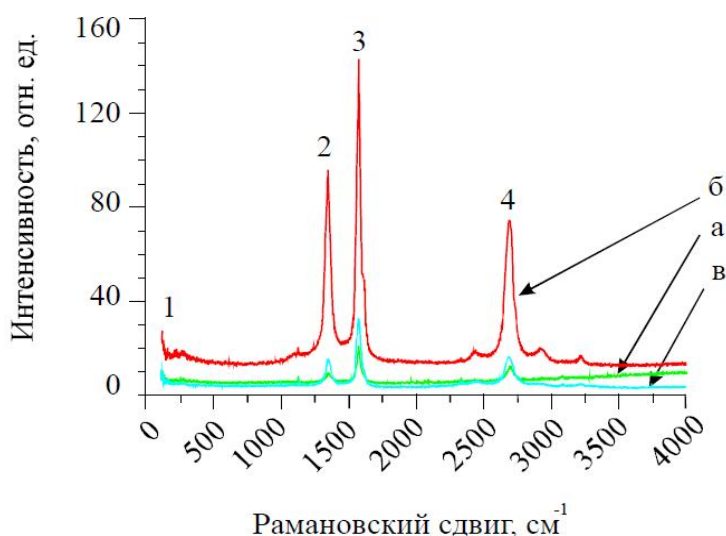


Рис. 3. Рамановские спектры исходных углеродных нанотрубок (а), нанотрубок, обработанных химически (б) и электрохимически (в)

По данным рамановской спектроскопии и электронно-микроскопического анализа в качестве наиболее технологичного и эффективного процесса была принята химическая обработка углеродных нанотрубок длительностью 1 час.

В четвертой главе «Структура и механические свойства технически чистого алюминия, модифицированного углеродными нанотрубками» представлены результаты структурных исследований и механических испытаний мате-

риалов на основе алюминия А0. Анализ результатов проведенных исследований показал, что при реализации технологии порошковой металлургии добиться равномерного распределения углеродных нанотрубок в матричном материале весьма проблематично. Характер распределения наночастиц определяется размером частиц исходного порошка, схемой нагружения при формировании компакта и степенью пластической деформации материала. Углеродные нанотрубки располагаются по границам частиц матричного материала и формируют пространственную сетку, геометрические параметры которой определяются характером преобразования формы исходных частиц (рис. 4). В полостях между частицами алюминия возможно образование крупных скоплений нанотрубок.

Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что компактирование порошковых смесей по технологии продольной прокатки трубчатых контейнеров за три прохода при 400 °С с последующим спеканием в вакууме при 550 °С не обеспечивает эффективного взаимодействия углеродных нанотрубок с частицами алюминия. Результатом этого является снижение комплекса механических свойств формируемых заготовок от 80 МПа (чистый алюминий) до 40 МПа (алюминий, содержащий 1...2 % вес. нанотрубок) (рис. 5 а), а так же расслаивание материала по границам сопряжения деформированных алюминиевых частиц, разделенных углеродными нанотрубками (рис. 5 б).

Наибольший эффект от ввода углеродных нанотрубок в алюминиевую матрицу достигается при реализации технологии аккумулялированной прокатки, заключающейся в дополнительном деформировании пластин, полученных продольной прокаткой трубчатых контейнеров и собранных в восьмислойные пакеты, при 400 °С и последующем спекании в вакууме при 550 °С. В этом случае

при компактировании порошковых смесей реализуются эффективные механизмы разрушения оксидной пленки на поверхностях алюминиевых частиц, и обеспечивается внедрение углеродных наночастиц в чистую поверхность алюминия. Прирост предела прочности, обусловленный введением наночастиц, достигает 60 % (~ 130 МПа) (рис. 6 а). Компакты, полученные по такой технологии, имеют однородное строение без следов расслаивания (рис. 6 б).

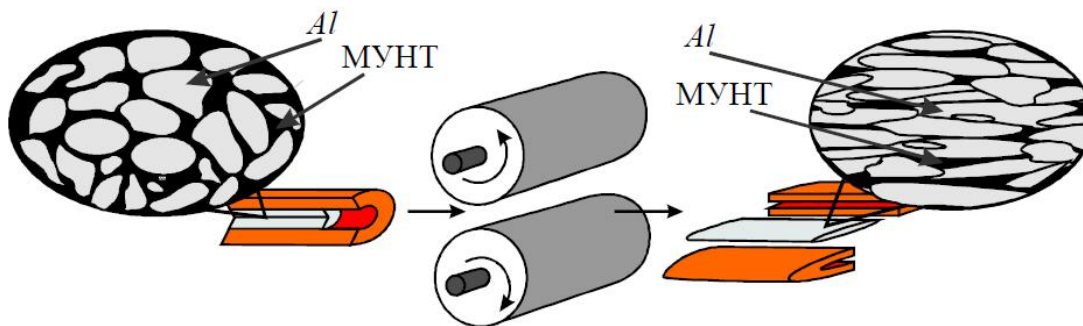
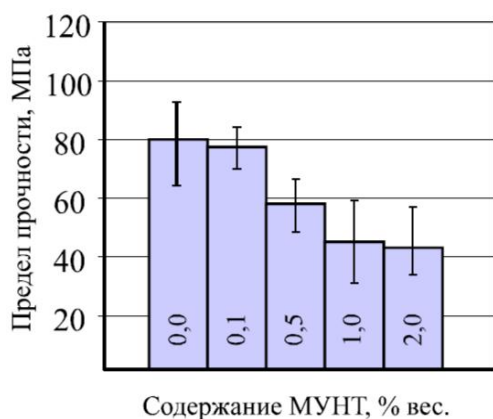


Рис. 4. Схематическое изображение процесса компактирования



а

б

Рис. 5. Результаты механических испытаний (а) и фрактографических исследований компактов на основе алюминия (б), полученных горячей прокаткой в трубчатых контейнерах

Структурные исследования и механические испытания показали, что оптимальное содержание углеродных нанотрубок в алюминиевой матрице составляет ~ 0,01...0,1 % вес. Превышение этого количества приводит к формированию крупных агломератов нанотрубок, препятствующих взаимодействию смежных частиц алюминия и формированию прочного монолитного материала. Концентрация многослойных углеродных нанотрубок в алюминии в пределах 0,01...0,05 % вес. способствует росту его износостойкости в условиях трения скольжения в 3,5 раза по отношению к материалу, не содержащему углеродных наночастиц.

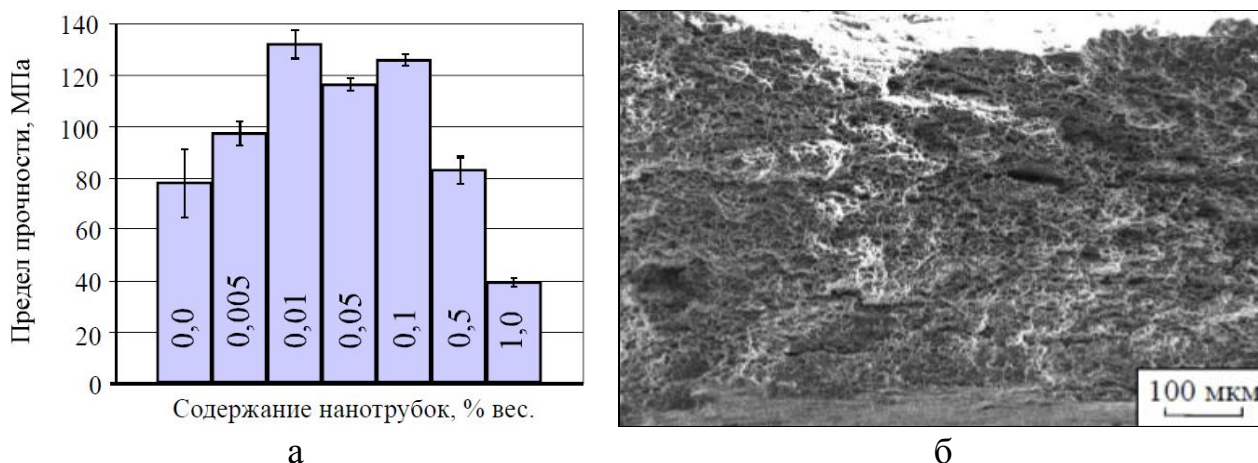


Рис. 6. Результаты механических испытаний (а) и фрактографических исследований компактов на основе алюминия (б), полученных аккумулялированной прокаткой

Пятая глава диссертационной работы «Структура и механические свойства полимерных материалов с добавками углеродных нанотрубок» посвящена исследованиям полимеров, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками. Анализ результатов, полученных при исследованиях материалов на основе алюминия, свидетельствует о том, что при реализации технологий порошковой металлургии добиться равномерного распределения углеродных нанотрубок в матричном материале не удастся. При использовании в качестве матричных материалов полимеров, которые можно перевести в состояние с пониженной вязкостью, проблема равномерного распределения наночастиц решается проще. Для того чтобы изучить влияние этого фактора, в данной работе были проведены исследования с использованием эпоксидной смолы, полистирола и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен представляет собой конструкционный материал, обладающий высоким комплексом механических свойств. Улучшение его структуры представляет собой актуальную научную и практическую задачу.

На примере эпоксидной смолы было показано, что на качество получаемого композита существенное влияние оказывает равномерность распределения наночастиц. При использовании методов механического перемешивания обеспечить равномерность распределения углеродных нанотрубок в смоле не удастся (рис. 7 а), поскольку наноразмерные частицы склонны к объединению в агломераты, что в итоге негативно отражается на характере разрушения материала. Эффективным решением проблемы гомогенизации материала является ультразвуковое перемешивание композиции (рис. 7 б).

Установлено, что использование химически модифицированных углеродных нанотрубок в качестве наполнителя для полимерной матрицы позволяет повысить предел прочности образцов на 15 %. Характер взаимодействия МУНТ и полимера не обеспечивает эффективного сопротивления материала распространению трещины при ударных испытаниях.

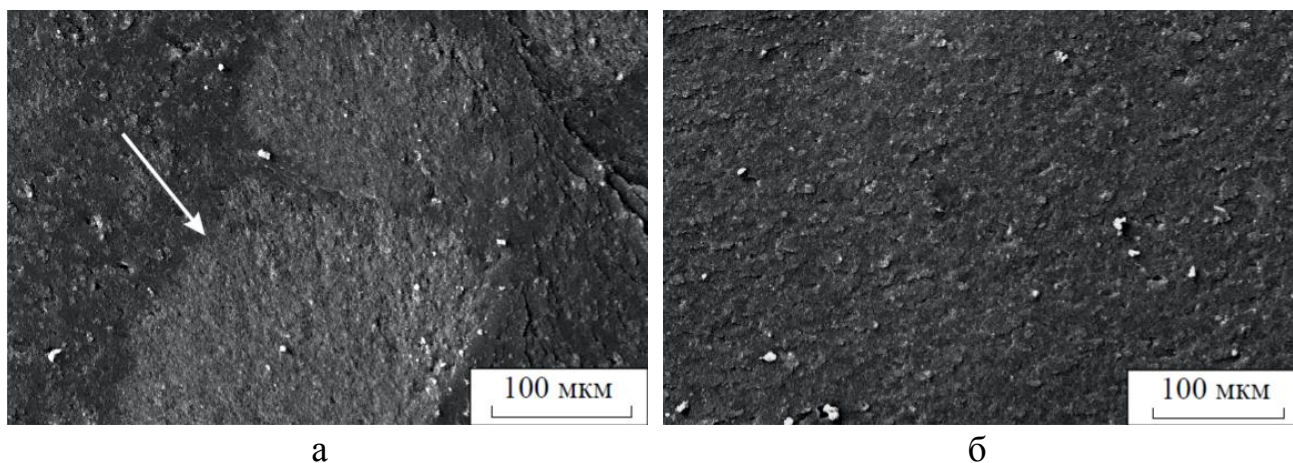


Рис. 7. Изломы эпоксидной смолы с крупными агломератами нанотрубок (а) и равномерно распределенными нанотрубками (б) (РЭМ)

Однако при фрактографических исследованиях разрушенных образцов наблюдали проявление механизма закрепления берегов трещин углеродными нанотрубками (рис. 8 а). При электронно-микроскопических исследованиях было зафиксировано проникновение смолы во внутренние полости функционализированных углеродных нанотрубок с открытыми концами (рис. 8 б). Интенсификации этого процесса способствует нагрев эпоксидной смолы в процессе ультразвуковой обработки.

На примере полистирола установлено, что при использовании технологии растворения полимеров целесообразно первоначальное ультразвуковое перемешивание нанотрубок в растворителе, способствующее формированию однородного коллоидного раствора, с последующим растворением в нем полимера. Реализация этого технологического процесса для получения композитов на основе полистирола позволила зафиксировать благоприятное влияние углеродных нанотрубок на стойкость полимера в условиях динамического нагружения. Добавление в полимер 0,05 % вес. наночастиц приводит к росту его ударной вязкости более чем в два раза (рис. 9). Повышение вязкости полимера подтверждается так же фрактографическими исследованиями (рис. 10).

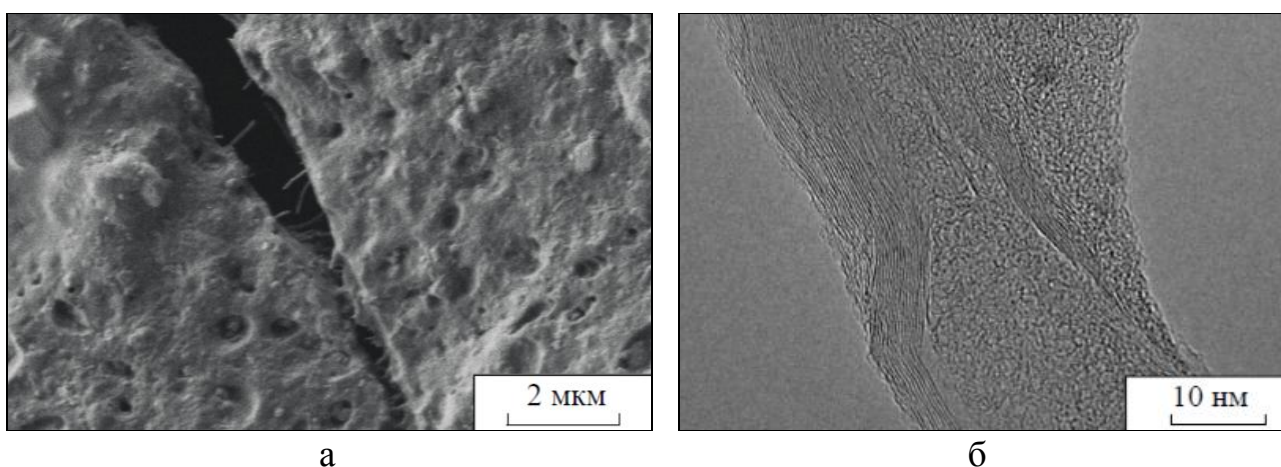


Рис. 8. Изображения нанотрубок в эпоксидной смоле, скрепляющих берега трещины (а) (РЭМ) и содержащих смолу во внутренних полостях (б) (ПЭМ)

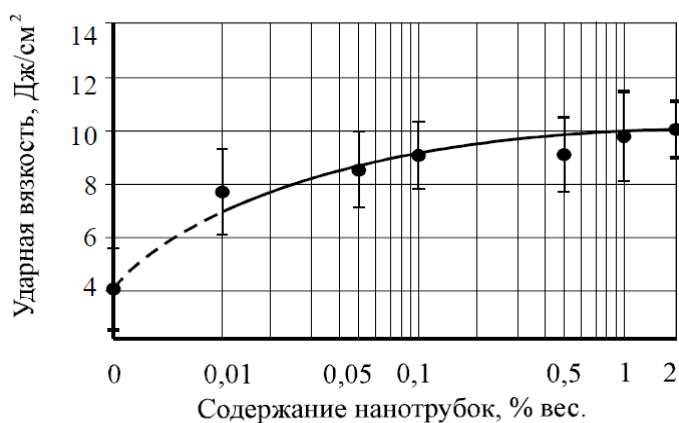


Рис. 9. Результаты испытаний полистирола с углеродными нанотрубками на ударный изгиб

и при получении металломатричных материалов при реализации данной технологии углеродные наночастицы формируют пространственный каркас, геометрические параметры

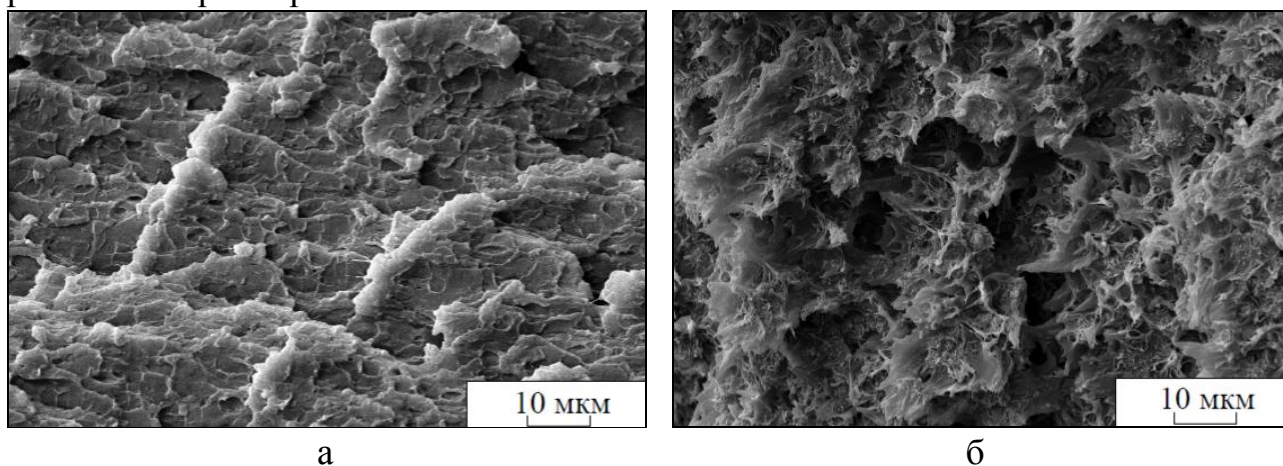


Рис. 10. Поверхности разрушения образцов полистирола без наночастиц (а) и с углеродными нанотрубками (б) (РЭМ)

которого определяются размерами частиц исходного полиэтилена и содержанием нанотрубок. Существенного влияния углеродных нанотрубок на механические свойства материалов на основе СВМПЭ, полученных по технологии горячего прессования, не обнаружено. Основные эффекты в таких материалах зафиксированы в ходе триботехнических испытаний. Показано, что композиционные материалы на основе СВМЭ перспективны для применения в узлах трения. Введение функционализированных углеродных нанотрубок в количестве 0,1...0,2 % приводит к двукратному снижению коэффициента трения и повышению относительного удлинения материала более чем на 100 % (рис. 11а, б).

Для того чтобы уйти от структуры псевдокаркасного типа и в более полной мере использовать потенциал углеродных нанотрубок были проведены исследования по получению композита на основе СВПЭ с применением технологии его растворения. В качестве растворителя использовали декагидронафталин. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что применение технологии растворения матричного полимера в совокупности с до-

Особое внимание при выполнении работы уделялось получению композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, широко применяемого в промышленном производстве. Результаты экспериментальных исследований показали, что стандартная для СВМПЭ технология горячего прессования не позволяет достичь необходимого качества распределения наночастиц в объеме полимера. Как

полнительной термической обработкой позволяет добиться более эффективно-го взаимодействия между углеродными нанотрубками и полимером, что выражается в образовании кристаллических образований полиэтилена на поверхностях многослойных углеродных нанотрубок (получивших наименование «шиш-кебабы») (рис. 12 а, б). Геометрические размеры кристаллических образований в сверхвысокомолекулярном полиэтилене в присутствии углеродных наночастиц определяются технологическими режимами получения материала. В затвердевших после растворения заготовках они чрезвычайно малы и соизмеримы с диаметрами самих нанотрубок. Перекристаллизация материала способствует увеличению количества и размеров «шиш-кебабов» (рис. 13 а, б).

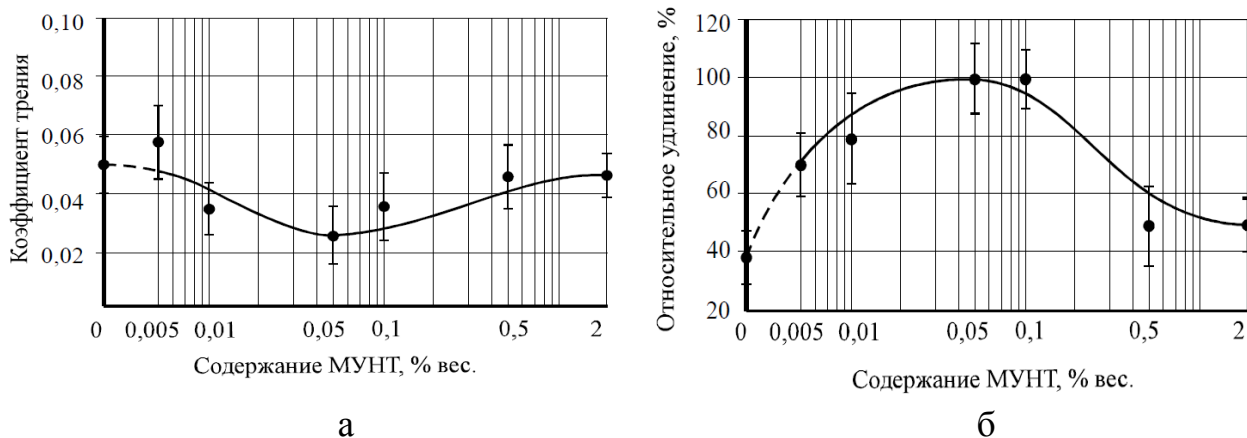


Рис. 11. Результаты испытаний материалов на основе СВМПЭ

Наличие таких образований на поверхностях нанотрубок свидетельствует об образовании естественной связи между наночастицами и полимером, то есть о высоком качестве соединения нанотрубок и полиэтилена.

После растворения СВМПЭ в декагиронафталине и его последующего отверждения предел прочности полученной пленки составляет 12 МПа (рис. 14 а). Дополнительная термическая обработка полученной таким образом пленки при 140 °С позволяет повысить прочностные свойства материала до 30 МПа (рис. 14 б). Максимальный эффект влияния углеродных нанотрубок на прочностные свойства СВМПЭ при использовании технологии растворения полимера достигается при содержании наночастиц в количестве 0,1 % вес.

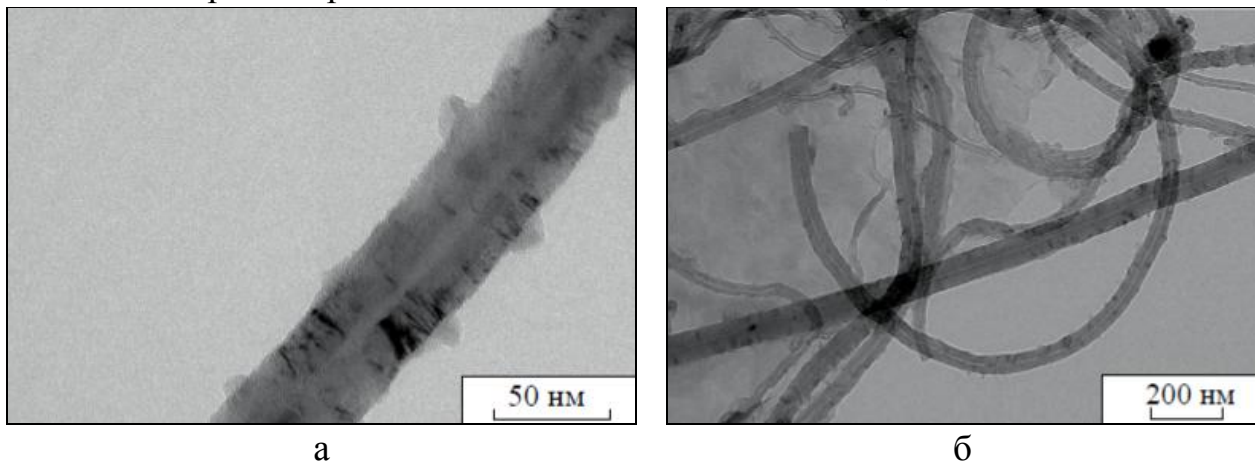
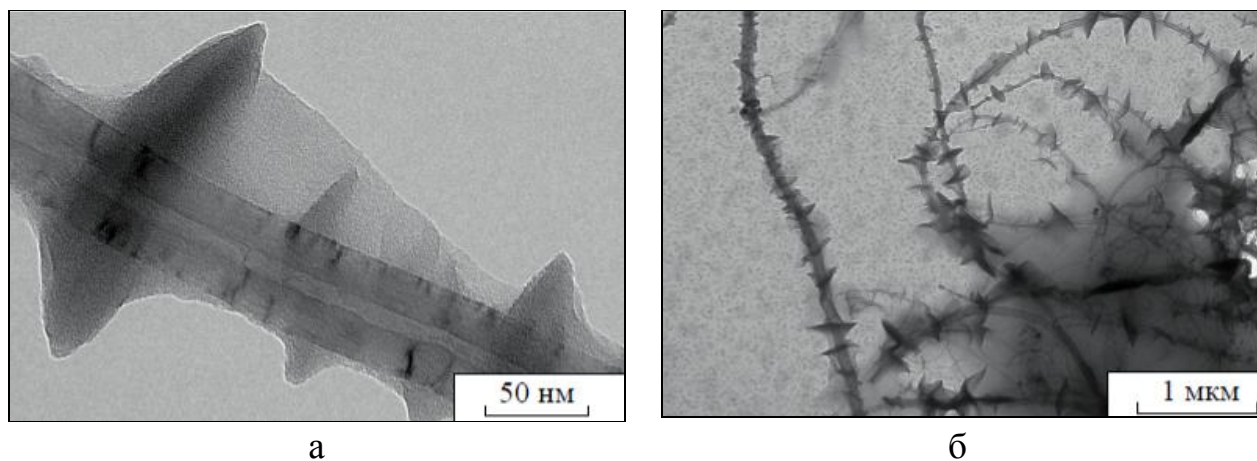


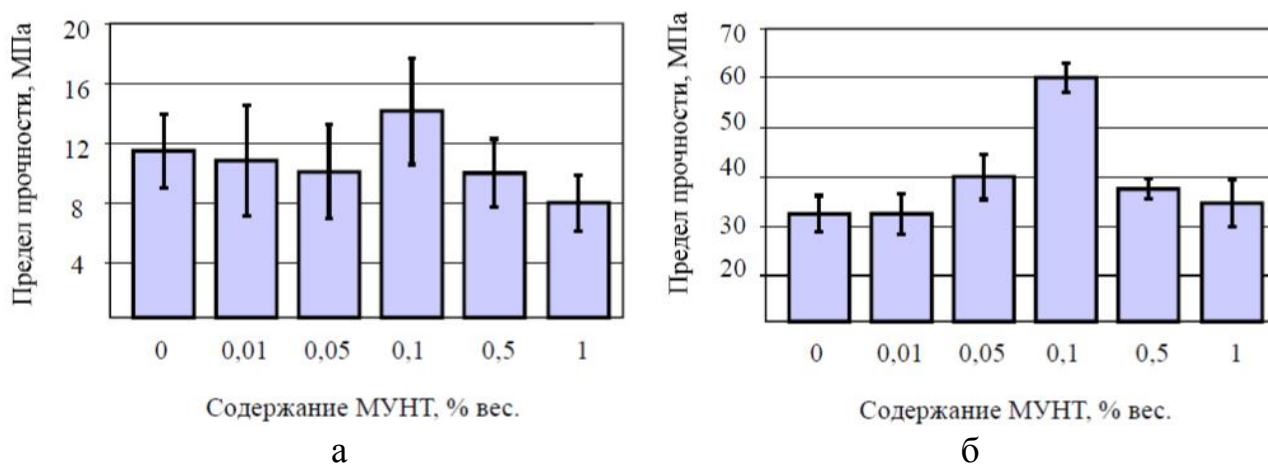
Рис. 12. Структура пленок СВМПЭ с нанотрубками (ПЭМ)



а

б

Рис. 13. Структура пленок СВМПЭ с углеродными нанотрубками, подвергнутых дополнительному нагреву (ПЭМ)



а

б

Рис. 14. Прочностные свойства материалов на основе СВМПЭ, полученных с применением технологии растворения полимера (а) и подвергнутых дополнительной термической обработке (б)

Предел прочности такого материала составляет 60 МПа. Дополнительная термическая обработка пленок СВМПЭ, приводящая к частичной перекристаллизации материала, и введение углеродных наночастиц приводят к четырехкратному росту удлинения полимера, полученного по технологии его растворения. Разрушение пленок происходит после многократного уменьшения их толщины. Полученные результаты свидетельствуют о том, что истинный предел прочности пленки полиэтилена, упрочненной 0,1 % вес. углеродных нанотрубок, определяемый как отношение нагрузки в момент разрушения к действительной площади поперечного сечения образца в момент его разрушения, достигает 600 МПа.

В шестой главе «Апробация результатов экспериментальных исследований» отражены перспективы применения полученных результатов. Посредством термического воздействия и введения углеродных нанотрубок был повышен комплекс механических свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена, который широко используется в машиностроении. Разработанные технологические рекомендации могут быть использованы при реализации технологии «гель-прядения».

Полученные материалы на основе алюминия переданы в ООО «Антифрикционные материалы» (г. Новосибирск) для проведения работ по модифицированию углеродными нанотрубками антифрикционного оловосодержащего сплава. На основании полученных при выполнении диссертационной работы экспериментальных данных по введению углеродных нанотрубок в полимерные материалы в НПК «Экоэнерготех» проводятся работы по оптимизации технологии изготовления светодиодных светильников.

Закономерности и результаты, полученные в диссертационной работе, используются в курсах «Материаловедение», «Технология конструкционных материалов», «Технологические основы производства порошковых и композиционных материалов и изделий» при реализации учебного процесса по специальности «Материаловедение в машиностроении» и направлению «Материаловедение и технологии материалов» в Новосибирском государственном техническом университете.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально установлено, что при реализации технологии порошковой металлургии с целью получения композиционных материалов на основе алюминия с наноразмерной упрочняющей фазой наблюдается неравномерное распределение углеродных нанотрубок. Характер распределения упрочняющей фазы определяется размером частиц исходного порошка, схемой нагружения при формировании компакта и степенью пластической деформации заготовки. Углеродные нанотрубки формируют пространственную сетку, геометрические параметры которой определяются характером преобразования формы исходных частиц. В местах сопряжения отдельных частиц алюминия возможно образование крупных скоплений нанотрубок. С целью уменьшения размеров ячеек пространственной углеродной сетки необходимо уменьшать размер исходных частиц матричного материала.

2. Компактированию смеси порошка алюминия и углеродных наночастиц и формированию высокого комплекса механических свойств композиции препятствуют оксидные пленки на поверхности металла. Установлено, что наибольший эффект от ввода углеродных нанотрубок в алюминиевую матрицу достигается при реализации технологии аккумулятивной прокатки при 400 °С и последующего спекания композиционного материала в вакууме при 550 °С. Механизмы разрушения оксидной пленки, реализуемые в процессе аккумулятивной прокатки, обеспечивают внедрение углеродных наночастиц в чистую поверхность алюминия. При реализации этой технологии прирост предела прочности, обусловленный введением наночастиц, достигает 60 %. Концентрация многослойных углеродных нанотрубок в алюминиевой матрице в пределах 0,01...0,05 % вес. способствует росту износостойкости композиционного материала в условиях трения скольжения в 3,5 раза по отношению к материалу, не содержащему углеродных наночастиц.

3. Оптимальное содержание углеродных нанотрубок в алюминиевой матрице составляет 0,01...0,1 % вес. Превышение этого количества приводит к формированию крупных агломератов нанотрубок, препятствующих взаимодей-

ствию смежных частиц алюминия и формированию прочного монолитного материала. Показано, что рост прочностных свойств алюминия при введении в него наночастиц сопровождается существенным снижением характеристик пластичности. Это связано с тем, что нанотрубки, располагающиеся по границам частиц алюминия, совместно с хрупкими оксидами формируют пространственный каркас, релаксационные свойства которого существенно ниже, чем самого алюминия.

4. На примере эпоксидной смолы показано, что наноразмерные частицы склонны к объединению в агломераты, что в итоге негативно отражается на характере разрушения композиционного материала на полимерной основе. Эффективным решением проблемы гомогенизации материала является ультразвуковое перемешивание композиции. После обработки ультразвуком имеет место плотный контакт наночастиц с полимером без образования пор. При электронно-микроскопических исследованиях функционализированных углеродных наночастиц с открытыми концами зафиксировано проникновение смолы во внутренние полости крупных трубок. Интенсификации этого процесса способствует нагрев эпоксидной смолы в процессе ультразвуковой обработки.

5. Технология горячего прессования сверхвысокомолекулярного полиэтилена не позволяет достичь высокого качества распределения углеродных наночастиц в объеме матрицы. Для решения задачи повышения степени равномерности распределения углеродных нанотрубок в сверхвысокомолекулярном полиэтилене эффективна технология, основанная на его растворении в декагидронафталине, обеспечивающем резкое повышение жидкотекучести полимера, и применении операции перемешивания материала с наложением ультразвуковых колебаний.

6. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что применение технологии растворения сверхвысокомолекулярного полиэтилена в совокупности с дополнительной термической обработкой позволяет добиться более эффективного взаимодействия между углеродными нанотрубками и полимером, что выражается в образовании кристаллических построений полиэтилена на поверхностях многослойных углеродных нанотрубок (получивших наименование «шиш-кебабы»). В затвердевших после растворения заготовках их размер соизмерим с диаметром самих нанотрубок. Перекристаллизация материала способствует увеличению количества и размеров кристаллических построений в СВМПЭ, что благоприятно отражается на комплексе механических свойств композита.

7. Термическая обработка пленок, заключающаяся в дополнительном нагреве СВМПЭ, и введение нанотрубок в условиях испытаний на растяжение приводят к четырехкратному росту удлинения полимера, полученного с применением технологии предварительного растворения. При этом прочность материалов, не содержащих углеродных нанотрубок, возрастает в три раза (до ~ 30 МПа) по сравнению с прочностью материалов без термической обработки (~ 10 МПа). Максимальный эффект влияния углеродных нанотрубок на прочностные свойства полиэтилена достигается при содержании наночастиц в количестве 0,1 % вес. (~ 60 МПа). Поведение такого материала при растяжении свидетельству-

ет о целесообразности его предварительного деформационного упрочнения, способствующего значительному росту предела прочности.

8. Результаты исследований используются в курсах «Материаловедение», «Технология конструкционных материалов», «Технологические основы производства порошковых и композиционных материалов и изделий» при реализации учебного процесса по специальности «Материаловедение в машиностроении» и направлению «Материаловедение и технологии материалов» в НГТУ. Экспериментальные данные, полученные при выполнении работы, апробированы в НПК «Экоэнерготех» при решении задачи повышения теплопроводности полимеров, используемых для производства светодиодных светильников, а так же в ООО «Антифрикционные материалы» при решении задачи создания новых антифрикционных материалов на алюминиевой основе.

Основное содержание диссертации отражено в работах:

1. Полимерный композиционный материал на основе эпоксидной смолы, упрочненный многослойными углеродными нанотрубками / А.Ю. Огнев, А.М. Теплых, В.А. Батаев, А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб // Научный вестник НГТУ. 2009. № 4 (37). С. 115 – 121.

2. Влияние поверхностной модификации углеродных нанотрубок на прочность полимерного нанокompозита в условиях сжатия / Огнев А.Ю., Варенцов В.К., Кудашов А.Г., Александрова В.М., Базаркина В.В., Батаев В.А. // Научный вестник НГТУ. 2010. № 4 (41). С. 98 – 103.

3. Влияние ультразвуковой обработки на характер распределения углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозиционных материалах / А.Ю. Огнев, А.М. Теплых, А.А. Батаев, И.С. Лаптев, В.М. Александрова // Научный вестник НГТУ. 2010. № 2 (39). С. 131 – 134.

4. Триботехнические испытания композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненных углеродными нанотрубками / В.А. Батаев, А.И. Попелюх, Д.А. Иванов, А.Ю. Огнев, И.С. Лаптев, В.В. Базаркина, В.М. Александрова, А.М. Теплых // Научный вестник НГТУ. 2010. № 4 (41). С. 83 – 89.

5. Микрофокусная рентгеновская дифракция как метод исследования локальной текстуры кольцевых полимерных сферолитов / Д.А. Иванов, Д.В. Анохин, В.А. Лучников, Martin Rosenthal, Richard J Davies, Christian Riekkel, А.Ю. Огнев, В.М. Александрова, В.В. Базаркина // Научный вестник НГТУ. 2010. № 4 (41). С. 161 – 167.

6. Особенности кристаллизации полиэтилена в присутствии многослойных углеродных нанотрубок / Д.А. Иванов, Christopher Y. Li, Matthieu Defaux, А.Ю. Огнев // Научный вестник НГТУ. 2011. № 3 (44). С. 127 – 137.

7. Особенности разрушения композиционного материала «алюминий – углеродные нанотрубки» / А.Ю. Огнев, И.С. Лаптев, В.В. Базаркина, А.М. Теплых // Обработка металлов. 2010. № 4 (49). С. 38 – 41.

8. Алюминиевый композиционный материал с нанодисперсной упрочняющей фазой, сформированный аккумулятивной прокаткой / А.Ю. Ог-

нев, В.В. Базаркина, И.А. Батаев, В.А. Батаев // Обработка металлов. 2011. № 3 (52). С. 40 – 42.

9. Микроструктура кольцевых полимерных сферолитов: исследование с помощью микрофокусной рентгеновской дифракции / Д.А. Иванов, В.А. Батаев, А.Ю. Огнев, В.В. Базаркина, Martin Rosenthal, Д.В. Анохин, В.А. Лучников, Richard J Davies, Christian Riekkel, Manfred Burghammer, Georg Bar // Доклады АН ВШ РФ. 2010. № 2 (15). С. 54 – 66.

10. Самоорганизация низкосимметричных монодендронов, содержащих две асимметрично связанных клинообразных группы / Д.А. Иванов, А.Ю. Огнев, И.А. Батаев, В.А. Батаев, Janis Lejnicks, Xiaomin Zhu, Jingbo Wang, Ahmed Mourran, Helmut Keul, Martin Moller, Д.В. Анохин, В.М. Александрова // Доклады АН ВШ РФ. 2010. № 2 (15). С. 66 – 79.

11. В.В. Базаркина, А.Ю. Огнев, А.А. Батаев. Структурные исследования композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, содержащей наночастицы // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Материалы седьмой международной конф. (Владимир, 17 – 19 ноября 2010 г.). Владимир: Изд-во Владимирского государственного университета, 2010. С. 29.

12. И.С. Лаптев, А.Ю. Огнев, А.А. Батаев. Композиционный материал на основе алюминия и углеродных нанотрубок // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Материалы седьмой международной конф. (Владимир, 17 – 19 ноября 200 г.). Владимир: Изд-во Владимирского государственного университета, 2010. С. 208.

Отпечатано в типографии Новосибирского
государственного технического университета
630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20
Тел./факс (383) 346-08-57
Формат 60 x 84/16. Объем 1,25 п.л. Тираж 100 экз.
Заказ № 1795. Подписано в печать 21.11.2011 г.