

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Возняковский Алексей Александрович

**Исследование теплофизических, механических и прочностных свойств
композиционных материалов на основе углеродных наноструктур**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м. н., С.В. Кидалов

Санкт-Петербург - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1 – Обзор литературных данных по теме диссертации.....	13
1.1 Композиционные материалы на основе алюминия.....	13
1.2 Углеродные наноматериалы и металлические композиционные материалы на их основе.....	17
1.3 Полимерные композиционные материалы с углеродными наноматериалами.....	22
1.4 Гибридные углеродные наноматериалы.....	24
1.5 Выводы к главе 1.....	30
Глава 2 – Исследование механических и прочностных свойств КМ состава алюминий-УНТ....	31
2.1 Синтез УНТ на поверхности частиц алюминия.....	31
2.2 Спекание при высоких давлениях и температурах композиционного материала алюминий-УНТ.....	36
2.3 Исследование твердости и теплопроводности композиционного материала состава алюминий-УНТ.....	40
2.4 Методика градуировки давления в камере высокого давления.....	47
2.5 Выводы к главе 2.....	49
Глава 3 Исследование механических и теплофизических свойств КМ состава бутадиен-нитральный каучук – ГНП.....	51
3.1 Получение ГНП полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и их характеристизация.....	51
3.2 Получение композиционного материала состава бутадиен-нитрильный каучук – ГНП	57
3.3 Исследование прочностных и теплофизических свойств композиционного материала бутадиен-нитрильный каучук – ГНП	57
3.4 Выводы к главе 3.....	65
Глава 4 Разработка метода получения и исследование гибридного материала состава ДНА-УНТ в виде порошка и устойчивой водной суспензии.....	66
4.1 Синтез гибридного материала состава ДНА-УНТ.....	66
4.2 Характеризация гибридного материала состава ДНА-УНТ.....	69
4.3 Исследование водной суспензии гибридного материала ДНА-УНТ.....	76

4.4 Выводы к главе 4.....	80
Заключение.....	82
Список публикаций по теме диссертации.....	84
Список используемых сокращений.....	86
Список литературы.....	87

Введение

Актуальность темы.

С конца 20-го века в центре внимания многих исследовательских групп, работающих в области материаловедения, находятся аллотропные формы наноуглерода (графен, оксид графена, фуллерены, оионные структуры, нанотрубки, детонационные наноалмазы). При этом, углеродные наноматериалы (УНМ), в большинстве случаев, интересны как сами по себе, так и как компонент композиционных материалов [1, 2, 3].

Рассматривая перспективу применения УНМ в материаловедении следует отметить, что в настоящее время это направление находится в стадии интенсивного роста количества исследовательских работ. В тоже время современная промышленность требует материалов со все более разнообразными характеристиками. К настоящему времени, известные методики, например, разработка сплавов или новых полимеров, фактически исчерпали себя из-за практически почти полного перебора возможных вариантов легирующих добавок и их сочетаний в случае сплавов, а также проверки практически едва не всей мономерной и катализитической базы для полимерного материаловедения. Поэтому перед учеными стоит задача создания новых методик получения композиционных материалов (КМ) и улучшения свойств используемых в промышленности материалов. Наиболее перспективной методикой можно считать создание КМ при использовании УНМ. За счет сочетания в себе свойств исходной матрицы и модифицирующей добавки (наполнителя) можно создать КМ с необходимыми для конкретной области применения свойствами. В качестве наполнителей при создании КМ активно используются УНМ такие как детонационный наноалмазы (ДНА), углеродные нанотрубки (УНТ), а также графен.

Однако, несмотря на предсказания теоретических оценок, а также большое количество исследований, оценивающих перспективность использования УНМ в КМ, до сих пор не получено результатов пригодных для применения новых КМ на

их основе в промышленности. В настоящий момент есть несколько причин несоответствия ожидаемых параметров КМ с реально достигнутым результатом. Во-первых, конечные свойства КМ сильно зависят от множества факторов: исходные характеристики наноматериалов, используемая пробоподготовка, методика смешения матрицы и наполнителя, методика синтеза КМ и т.д. Во-вторых, в виде коммерческого продукта УНМ представляют собой не отдельные наночастицы, а агрегаты и агломераты частиц, свойства которых значительно отличаются от свойств индивидуальных наночастиц. В результате, несмотря на имеющийся потенциал производства УНМ (ДНА – Heyuan Zhonglian Nanotechnology, Китай; NanoBlox Inc, США; СКТБ “Технолог”, РФ; УНТ - OCSiAl, РФ; графен - Cheap Tubes Inc., США), реальное потребление в промышленности данных материалов в настоящее время незначительно.

Таким образом, благодаря перспективности создания КМ с использованием УНМ, необходимы дополнительные исследования развивающие существующие подходы и методики создания КМ с новыми свойствами.

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось исследование механизма влияния УНМ на комплекс теплофизических, механических и прочностных свойств КМ в связи с особенностями состава и структурных параметров наноуглеродных материалов.

Поставленные задачи

1) Исследование механизма влияния привитых 1D углеродныхnanoструктур (УНТ) на теплофизические, механические и прочностные параметры КМ на основе алюминия.

2) Исследование механизма влияния 2D углеродных структур (графеновые нанопластины) на механические и теплофизические свойства бутадиен-нитрильного каучука.

3) Разработка метода синтеза гибридного материала детонационные наноалмазы/углеродные нанотрубки и исследование его свойств как перспективного материала пригодного для создания КМ с новыми свойствами.

Методы исследования

В работе использовались следующие методы исследования:

- 1) Метод сканирующей электронной микроскопии (SEM): микроскоп Supra55VP (Carl Zeiss, Zeiss AG).
- 2) Метод просвечивающей электронной микроскопии (TEM): микроскоп Zeiss Libra 200FE, 50 eV, микроскоп Tecnai G2 30F S-TWIN STEM, 100 eV.
- 3) Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX): микроскоп Mira-3M (TESCAN, Czech Republic) с EDX приставкой (Oxford instruments, Great Britain).
- 4) Метод рамановской спектроскопии: рамановский спектрометр Horiba Yobin-Yvon LabRam HR 800 (лазер 532 нм, Japan).
- 5) Метод рентгеновской спектроскопии (X-RAY): дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu, Japan) CuK α ($\lambda=0,154051$ нм)
- 6) Металлографический анализ: световой оптический микроскоп «Carl Zeisse» Axio Observer.
- 7) Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS): Thermo Scientific K-alpha device (USA).
- 8) Метод ИК-Фурье спектрометрии: ИНФРАЛЮМ ФТ-08, РФ.
- 9) Метод гидростатического взвешивания,
- 10) Метод газовой пикнометрии: ultrapycnometer 1000, США.
- 11) Метод многоточечной теории БЭТ: ASAP 2020, США.
- 12) Метод лазерной вспышки: DXF 200, США.
- 13) Метод монотонного охлаждения: КИТТ “Композит”, РФ.
- 14) Метод динамического светорассеяния (DLS): ZetaSizer Nano ZS Malvern (USA).

- 15) Метод лазерной дифракции: MasterSizer 2000 (USA).
- 16) Исследование электропроводности и дзета-потенциала: ZetaSizer Nano ZS Malvern (USA).
- 17) Метод ультразвуковой обработки: ванна УЗ УЗВ6-0,063/37 (0,063 кВт, 37 кГц), РФ.
- 18) Метод Бринелля: твердомер ИТБ-3000-АМ, РФ.
- 19) Метод диэлектрической спектроскопии: Спектры диэлектрических потерь получали на установке "Concept 41" (NOVOCONTROL TechnologiesGmbH & Co).
- 20) Исследование динамической вязкости: динамическую вязкость исходного и модифицированных образцов неотверженного полимера определяли с использованием вискозиметра Brookfield или на реовискосметре Хепплера.
- 21) Исследование прочностных свойств: разрывной машине LFM-20 (фирма W+b walter+bai ag). Класс точности – 0.5; температурный интервал от -150 до +300°C.
- 22) Измерение прочностных параметров полимеров проводилось на образцах, приготовленных согласно ГОСТ 270–75.
- 23) Исследование трибологических свойств: трибологические испытания проводили на серийной роликовой машине трения 2070-CMT-1.

Научная новизна работы

- 1) Впервые показано, что ключевое влияние на теплофизические и прочностные свойства композиционного материала состава алюминий-углеродные нанотрубки оказывают параметры спекания модифицированных частиц алюминия (величина и длительность температурного воздействия).
- 2) Впервые было показано, что при использовании sp-2 углеродных наноматериалов ключевое влияние на прочностные свойства бутадиен-нитрильного каучука оказывает их структурные свойства, в частности соотношение их линейных размеров.

3) Впервые показана возможность синтеза УНТ на поверхности устойчивых агрегатов ДНА, в результате чего получен гомогенный гибридный материал состава ДНА-УНТ. Полученный гибридный материал ДНА-УНТ, в отличие от исходных агрегатов ДНА, позволяет получить устойчивые, обратимые водные суспензии с размером частиц 50-60 нм. Электропроводность полученных водных обратимых суспензий возрастает в 6 раз по сравнению с деионизированной водой

4) Разработана методика градуировки давления в камере высокого давления по зависимости температуры плавления металлов от прилагаемого давления, которая детектируется по скачку теплопроводности спеченного материала.

Практическая значимость работы

1) Синтезированный в работе КМ состава алюминий-УНТ за счет практически важных характеристик, а именно низкой плотности, соразмеряемой с чистым алюминием, 2,7 г/см³, высокой твердости в 55-60 НВ (в 2 раза выше твердости исходного алюминия), низкой и в то же время регулируемой теплопроводности в диапазоне от 50-150 Вт/(м*K) может найти применение в качестве конструкционного материала корпусов электронной техники, в авиапромышленности, судостроении, а также автомобилестроении. При этом существует технологическая возможность получать готовые изделия без дополнительной механической обработки, что обеспечивается разработанной технологией компактирования.

2) Синтезированный в работе КМ состава бутадиен-нитрильный каучук-графеновые нанопластины за счет своих улучшенных механических свойств, а также высокой термостойкости, может найти применение в качестве антифрикционного материала, а также клеевого состава.

3) Разработанный в работе метод синтеза гибридного материала ДНА-УНТ в виде порошка и его устойчивой водной суспензии позволит на практике использовать гибридные материалы такого состава в качестве наполнителя новых КМ.

Положения, выносимые на защиту

- 1) В композитах алюминий – углеродные нанотрубки, где углеродные нанотрубки синтезированы на поверхности частиц алюминия, упрочнение композита происходит за счет передачи нагрузки от частиц алюминия к углеродным нанотрубкам, что подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальной прочности композита – 199 МПа (55 НВ) с расчетным значением прочности по модели Келли-Тайсон – 219 МПа (60 НВ).
- 2) В композитах алюминий – углеродные нанотрубки, где углеродные нанотрубки синтезированы на поверхности частиц алюминия с увеличением температурного воздействия тепловая проводимость границ растет с 2 до 14 МВт/(м²*К), что позволяет объяснить наблюданную теплопроводность в диапазоне от 50 до 150 Вт/(м*К) образованием карбидоподобных связей, что было подтверждено методом XPS.
- 3) Графеновые нанопластины не взаимодействуют с полимерными цепями бутадиен-нитрильного каучука, что подтверждается неизменной температурой стеклования композита при различных концентрациях наполнителя. Введение графеновых нанопластин в бутадиен-нитрильный каучук в концентрации 1-6 масс. % приводит к росту прочности на разрыв до 80%, росту сопротивления раздира на 58%, за счет распределения графеновых нанопластин по структурным дефектам в объеме полимера.
- 4) Введение графеновых нанопластин в бутадиен-нитрильный каучук в концентрации 1-6 масс. % приводит к росту теплопроводности до 2 раз, за счет распределения графеновых нанопластин по структурным дефектам в объеме полимера. Эта модель подтверждается совпадением экспериментальных данных с расчетными значениями теплопроводности по модели Максвелла-Бюргера-Эйкена.
- 5) Стабильность водной суспензии гибридного материала ДНА-УНТ с размером частиц 50-60 нм обусловлено наличием латентных гидрофильных групп (-ОН, СООН и т.д.) на поверхности ДНА, что подтверждается данными ИК-Фурье спектрометрии. Образование этих гидрофильных групп происходит на стадии

нанесения металла-катализатора, при которой происходит выделение большого объема активных окислителей (оксид азота и кислород), что приводит к функционализации поверхности ДНК.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивалась с помощью использования широкого круга исследовательских методик и проведения работы на оборудовании мирового уровня. Описываемые в работе результаты были опубликованы в реферируемых научных журналах и были представлены на российских и международных конференциях, а также в виде патента РФ.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на конференциях различного уровня: международная зимняя школа по физике полупроводников (Зеленогорск, 2014), всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Материалы и технологии XXI века” (Казань, 2014); международная конференция “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (Санкт-Петербург, 2016); международная научно-техническая конференция “Новые технологии и материалы, автоматизация производства” (РБ, Брест, 2016); 5 международная конференции “Наноструктурные материалы – 2016, Россия-Украина-Беларусь (НАНО-2106)” (РБ, Минск, 2016 г); 13th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS’2017 (Saint-Petersburg, 2017); 2 международная научно-практическая конференция “Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение” (Тамбов, 2017); II всероссийская научно-техническая конференция “Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения” (Москва, 2017 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Санкт-Петербург, 2018).

По результатам работы получен 1 российский патент №2676117 приоритет от 07.02.2017 “способ получения нанокомпозитного материала на основе алюминия”.

Выполнение работы было поддержано грантами РФФИ №16-32-80092, грантом УМНИК, договор №3130ГУ1/2014 и 9820ГУ2/2015, грантом от фонда “Иннопрактика” №№005/Э/042017 в которых диссертант являлся руководителем.

Патенты:

Возняковский А.А., Кидалов С.В., Кольцова Т.С., Толочко О.В. Российский патент №2676117, приоритет от 07.02.2017 “Способ получения нанокомпозитного материала на основе алюминия”.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей и получен один патент РФ (1 статья в журнале входящем в базу данных WoS; 4 статьи в отечественных журналах входящих в список ВАК, 2 статьи в иностранных периодических изданиях). Работа докладывалась и обсуждалась на 13 международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов. Объем диссертационной работы составляет 94 листов, 6 таблиц, 53 рисунка. В работе использовано 98 источников.

Содержание работы

Во введении сформулированы цели и задачи диссертационной работы, обосновывается актуальность и указывается научная новизна, обосновывается практическая значимость работы, достоверность полученных результатов, формулируются основные положения, выносимые на защиту, приводятся сведения о структуре диссертации, ее объеме и ее аprobации.

В первой главе диссертации представлено современное состояние исследований в области методов создания и свойств КМ. Особое внимание уделено использованию 1D-3D УНМ в качестве наполнителей в металломатричных и полимерных композиционных материалах. В заключительной части обзора представлен анализ литературы по методам получения и свойствам гибридных наноуглеродных материалов.

В второй главе описывается методика синтеза КМ алюминий-УНТ методом CCVD с последующим спеканием при высоких давлениях и температурах. Представлены данные зависимости теплофизических и механических свойств КМ от условий спекания, а также предложен механизм влияния условий спекания на конечные свойства полученного КМ.

В третьей главе представлены результаты исследования механических и теплофизических свойств КМ состава бутадиен-нитрильный каучук–графеновые нанопластины. Также в данной главе предложен механизм влияния добавления ГНП на свойства исходного полимера.

В четвертой главе описывается разработанная методика синтеза гибридного материала ДНА-УНТ методом CCVD и дается его характеристизация. Помимо возможности получения гибридного материала в виде порошка, демонстрируется возможность получения устойчивой, обратимой водной суспензии гибридного материала и представляются результаты исследования дисперсности частиц в воде, электропроводности и дзета-потенциала данной суспензии, а также предлагается механизм её устойчивости.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам работы, и представлен список публикаций и патентов по теме диссертации.

Глава 1. Обзор литературных данных по теме диссертации

1.1 Композиционные материалы на основе алюминия

Алюминий обладает комплексом уникальных эксплуатационных свойств: высокой теплопроводностью ($237 \text{ Вт}/(\text{м}^*\text{К})$ при 25°C [4]), низкой плотностью ($2,7 \text{ г}/\text{см}^3$ [5]), а следовательно небольшой массой изделий, однако, недостаточным, для многих практических случаев, комплексом прочностных параметров. Так, например, для прокатанного и отожжённого алюминия чистотой 99,8% твердость по Бринеллю составляет 25 НВ [6], а прочность на разрыв 45 МПа [7]. Также в зависимости от применения высокая теплопроводность алюминия может быть, как достоинством (алюминий-теплоотвод), так и недостатком (алюминий-теплоизолятор).

Поэтому часто вместо чистого алюминия используются его сплавы. Используя различные легирующие добавки (магний, марганец, медь, кремний, цинк и т.д.), их сочетания, а также различные методики постобработки (термообработка, прокатка и т.д.) удается получать алюминиевые сплавы, которые превосходят чистый алюминий по одному или нескольким параметрам. Так, сплав алюминия B95 обладает твердостью в 150 НВ [6], что в 6 раз выше, чем у чистого алюминия. Однако, алюминиевые сплавы имеют и свои недостатки. Во-первых, теплофизические свойства (теплопроводность, теплоемкость) алюминиевых сплавов остаются сравнимы с свойствами чистого алюминия. Так, теплопроводность сплава B95 остается довольно высокой и составляет $155 \text{ Вт}/(\text{м}^*\text{К})$ при 25°C , что может быть недостатком в ряде применений (например, конструкционный материал корпусов самолетов) и требовать использования теплоизоляции. Во-вторых, некоторые группы сплавов превышая алюминий по одним параметрам, резко проигрывают по другим. Например, алюминиево-медные сплавы (серия АМ) имеют низкую коррозионную стойкость, что требует использовать поверхностные защитные покрытия. В-третьих, за более чем 100 лет

создания и исследования алюминиевых сплавов, создание новых сплавов уже практически исчерпало себя из-за переборки большинства возможных сочетаний легирующих добавок. Поэтому для улучшения свойств алюминия также может использоваться методика создания композиционных материалов (КМ).

Под КМ понимают неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов с чёткой границей раздела между ними. Различают дисперсионную среду – матрицу (формирующийся компонентом с наибольшей массовой долей) и дисперсную фазу – наполнитель, которую составляют остальные вещества композиционного материала. Следует отметить, что свойства конечного материала в равной степени зависят как от материала дисперсионной матрицы, так и от свойств материалов дисперсной среды. [8]. В таких КМ алюминий выступает в качестве матрицы, а в качестве наполнителя используются различные добавки, например, карбид кремния, оксид алюминия, карбид бора и др. Использование этих материалов обусловлено их высокими механическими свойствами. Например, модуль упругости карбида кремния составляет 410 ГПа, а его твердость по шкале Мооса составляет от 9,15 до 9,5 единиц.

В работе [9] авторы получили КМ на основе алюминиевого сплава 6061-T1 путем смешения порошка алюминия с карбидом кремния (20 об. %) и последующим горячим прессованием. Авторам удалось повысить предел прочности на растяжение алюминиевого сплава 6061-T1 на 80%, предел текучести на 120%, а также модуль Юнга на 67%. В работе [10] автору удалось повысить твердость (НВ) алюминиевого сплава Al-2014 на 57% используя 20 вес. % карбида кремния путем добавления в перемешивающийся расплав, при этом пористость композита не превышала 3%. В работе [11] также путем добавления в расплав алюминиевого сплава Al-6061 6 вес. % карбида кремния авторам удалось повысить микротвердость (по Виккерсу) образцов на 66%, предел прочности на 68%, получив плотность композита близкой к теоретической (>98%). В той же работе используя 6 вес. % оксида алюминия авторам удалось повысить микротвердость (по Виккерсу) образцов алюминиевого сплава Al-7075 на 37%, предел прочности

на 24%, получив плотность композита близкой к теоретической ($>98\%$) (рисунок 1, 2).

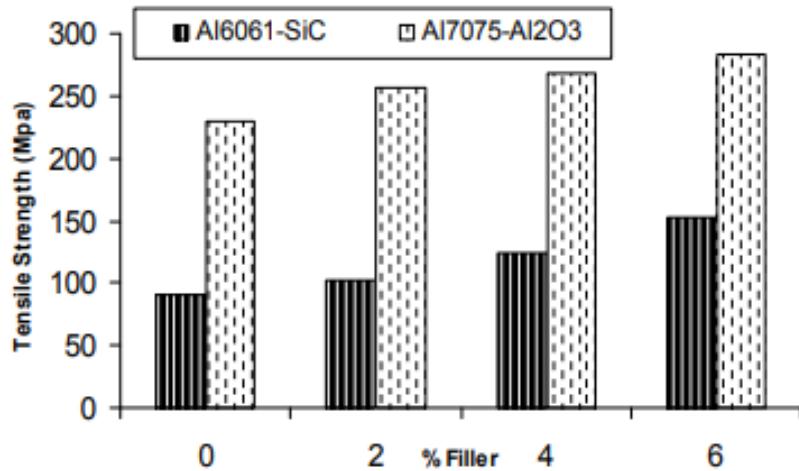


Рисунок 1. Зависимость прочности КМ в зависимости от концентрации наполнителя, [11].

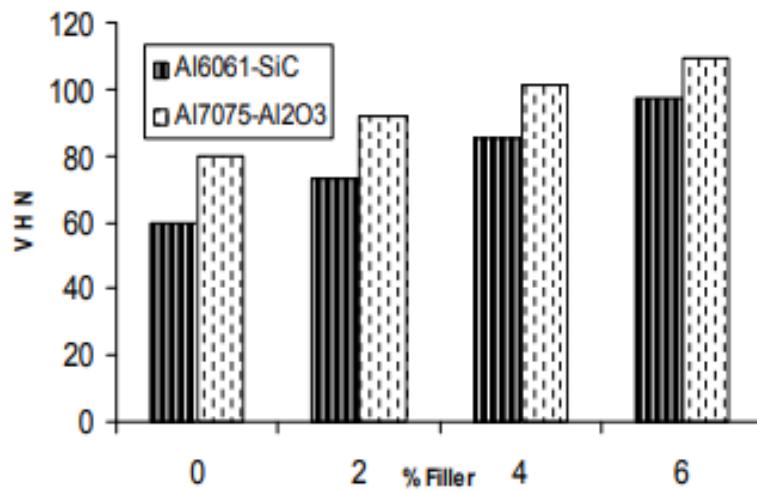


Рисунок 2. Зависимость микротвердости по Викерсу КМ в зависимости от концентрации наполнителя, [11].

В работе [12] добавив 30 вес. % оксида алюминия различной дисперсности в расплав алюминиевого сплава Al-2024 авторам удалось повысить твердость по Бринеллю на 56% и повысить предел прочности на 71% при пористости композита не более 5%. В работе [13] авторы исследовали теплопроводность композитов на базе алюминиевого сплава 6601 с концентрацией оксида алюминия от 15 до 45 вес.

%, который был получен путем смешения в Y-образном смесителе с последующим холодным прессованием и спеканием при 550°C в атмосфере аргона. Авторы установили, что полученные композиты имели крайне низкую теплопроводность (не более 2,3 Вт/(м*K)), которая падает с увеличением доли оксида алюминия (рисунок 3).

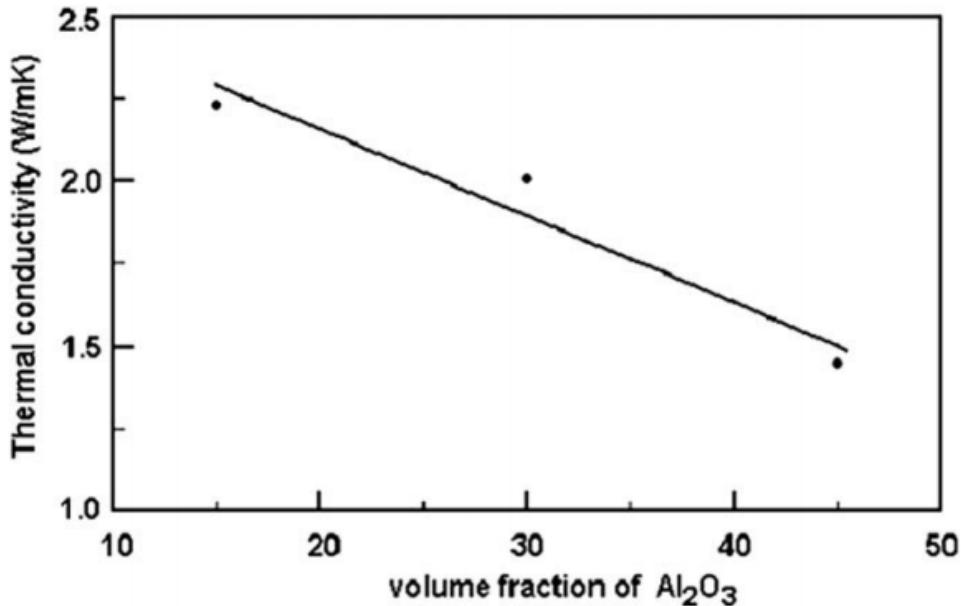


Рисунок 3. Зависимость теплопроводности КМ с оксидом алюминия от концентрации наполнителя, [13].

В работе [14] авторы получили композит на основе алюминиевого сплава 7075 путем добавления в расплав карбида бора в концентрации до 20 об. % с использованием K₂TiF₆ флюса. Авторам удалось повысить твердость сплава на 73%, прочность на разрыв на 32%, предел прочности при изгибе на 42%, а также повысить износостойкость в 200-500 раз. В работе [15] авторы получили композиты на базе карбида бора, борида титана, а также ортосиликата циркония(IV) путем добавления 5-15 об. % добавки в расплав алюминия A356.1.

Добавив 15 об. % карбида бора авторам удалось получить композит с твердостью 93НВ, прочностью на разрыв 200 МПа, плотностью 2,674 г/см³ и пористостью 5,15%, что является наилучшим результатом для всех трех добавок.

В работе [16] авторы получили композиционный материал путем добавления 4-12 вес. % карбида бора в расплав алюминиевого сплава AA6061. Авторам удалось повысить твердость сплава по Бринеллю на 89%, а микротвердость по Виккерсу на 79%.

1.2 Углеродные наноматериалы и металлические композиционные материалы на их основе

Начиная с 2000 года в качестве добавок в композиционные материалы стали активно использоваться углеродные наноматериалы (УНМ). УНМ – это высокодисперсные 1D, 2D и 3D материалы, состоящие из атомов углерода, размеры которых хотя бы в одной плоскости имеют наноразмерную величину (10^{-7} м). К УНМ можно отнести детонационные наноалмазы (ДНА), одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (ОУНТ и МУНТ), фуллерены, а также графеновые наноматериалы, такие как, графен, оксид графена (ОГ), графеновые нанопластины (ГНП) и т.д. (рисунок 4).

Интерес к УНМ обусловлен их рекордными характеристиками. Например, теплопроводность ДНА может быть оценена как типичная для монокристаллического алмаза (тип IIa) 2000 Вт/(м К) при комнатной температуре [17], а его твердость может быть близка к 10 по шкале Мооса. Не менее интересны высокие механические свойства ОУНТ и МУНТ. Например, модуль упругости для ОУНТ составляет 2,8-3,6 ТПа и 1,7-2,4 ТПа для МУНТ [18], в то время как теплопроводность ОУНТ вдоль трубки оценивается в 3000 Вт/(м²*К) [19]. Рассматривая свойства однослоиного графена нужно отметить, что его теплопроводность составляет 5000 Вт/(м²*К) [20], модуль Юнга составляет 1 ТПа [21], в то время как его удельная поверхность оценивается в 2630 м²/г [22].

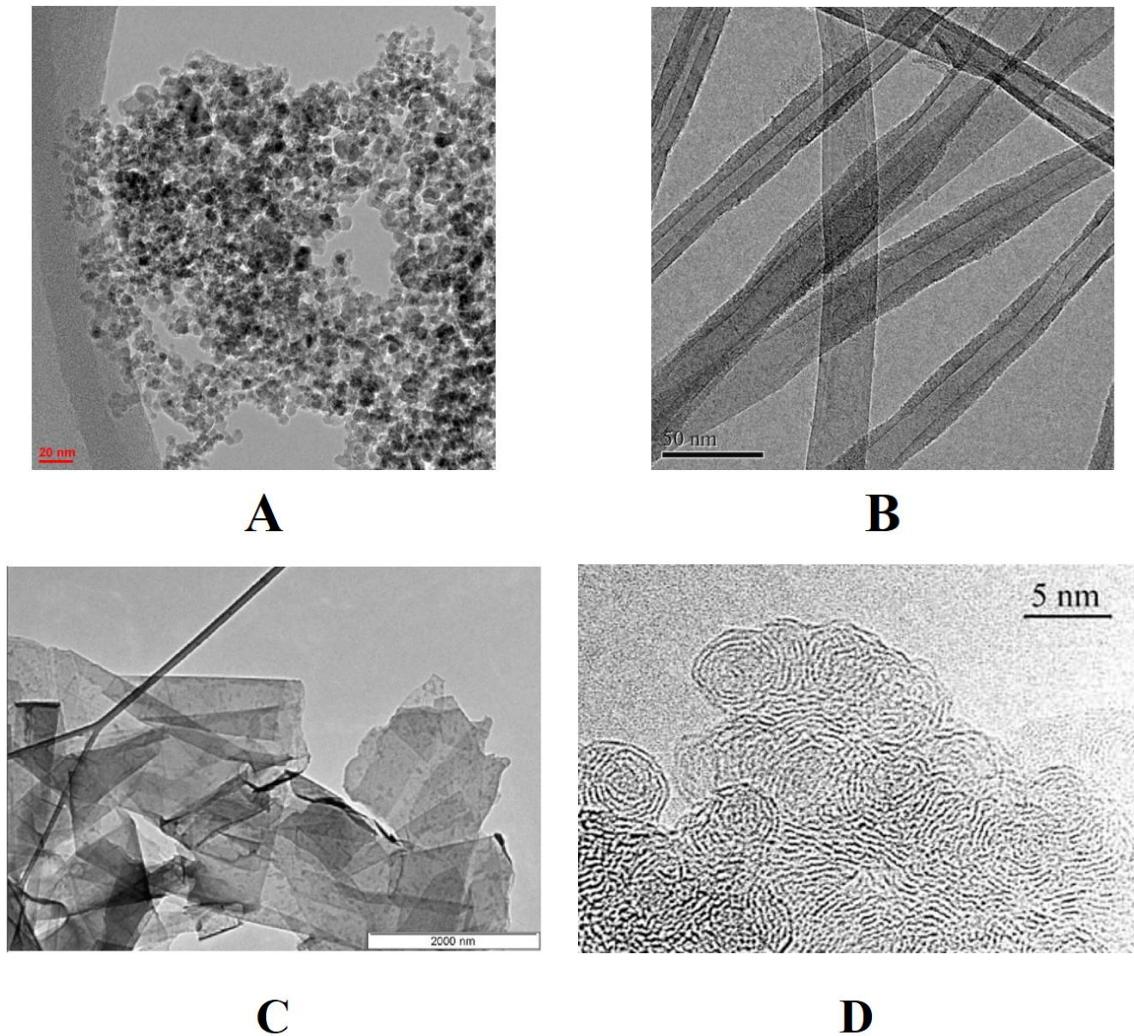


Рисунок 4. Изображения углеродных наноматериалов. А – ДНА, линейная шкала – 20 нм; Б – УНТ [23], линейная шкала – 50 нм; С – ГНП [24], линейная шкала – 2 мкм; Д – фуллерены [25], линейная шкала – 5 нм.

Подобные характеристики делают УНМ идеальными наполнителями при создании КМ. Например, в работе [26] авторам удалось повысить прочность КМ алюминий с 1 об. % МУНТ в 4 раза по сравнению с исходным алюминием используя методики холодного прессования и плазменного спекания. В работе [27] показан рост модуля Юнга для композиционного материала Al/УНТ до 87 ГПа и предложен ряд моделей связывающих этот рост с влиянием нанотрубок на морфологию композита. В работе [28] авторы исследовали теплопроводность алюминиевых КМ с концентраций МУНТ от 0,5 до 5 вес. % полученных методом плазменного спекания. Теплопроводность всех полученных образцов не

превышала теплопроводности алюминия. Также полученные экспериментальные значения не совпадали с произведенными теоретическими расчетами (рисунок 5).

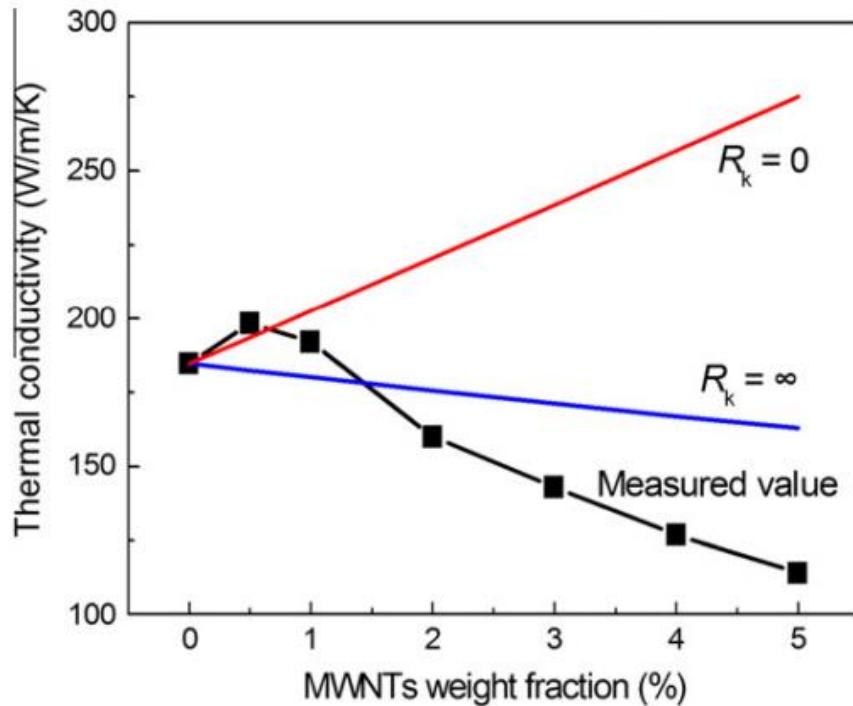


Рисунок 5. Зависимость теплопроводности образцов КМ алюминий-МУНТ в зависимости от концентрации МУНТ и сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами, где R_k – межфазное тепловое сопротивление границ, [28].

Для получения композитов на основе алюминия, упрочненных углеродными нанотрубками, широко используются методы порошковой металлургии [29]. Авторы работы показали, что при получении композиционных материалов такими методами возможно образование карбида алюминия на границе раздела Al/МУНТ, которое не позволяет сохранить нанотрубки в металлической матрице, а, следовательно, получить высокие механические свойства.

Известно, что при получении подобного рода материалов, можно использовать метод горячего прессования, при котором возможно получение плотных материалов в твердофазном состоянии без образования расплава, а, следовательно, сохранение углеродных нанотрубок.

В работе установлено, что с увеличением содержания углеродных нанотрубок в металлической матрице происходит пластическое деформирование зерен, обуславливающее высокую плотность материалов.

Твердость и плотность материалов возрастают с увеличением времени выдержки порошковых смесей под давлением, при этом увеличение содержания МУНТ в металлической матрице приводит к небольшому снижению твердости.

В работе [30] показан рост модуля Юнга для композиционного материала Al/УНТ до 87 ГПа и предложен ряд моделей связывающих этот рост с влиянием нанотрубок на морфологию композита.

В работе [31] авторы исследовали влияние УНТ различных диаметров на механические и прочностные свойства алюминиевого КМ. Было установлено, что морфологические свойства УНТ, а именно их длина и спутанность напрямую влияют на их диспергацию в алюминиевой матрице, от чего напрямую зависят свойства конечного КМ (рисунок 6).

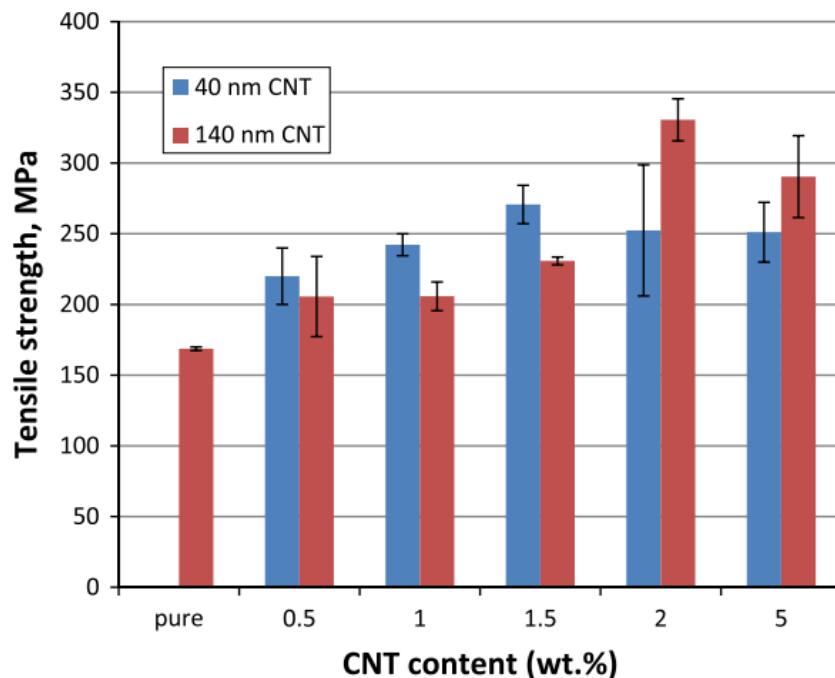


Рисунок 6. Зависимость прочности алюминиевого КМ в зависимости от концентрации УНТ диаметром 40 и 140 нм, [31].

Поскольку при изготовлении КМ на базе алюминия практически всегда на той или иной стадии создания композита используется интенсивное температурное воздействие необходимо учитывать возможность протекания межфазных реакций в КМ. В работе [32] авторы исследовали межфазные реакции протекающие в алюминиевых КМ с МУНТ при интенсивной температурной обработке. Было установлено, что карбид алюминия образуется по всей поверхности МУНТ повторяя ее геометрию (рисунок 7).

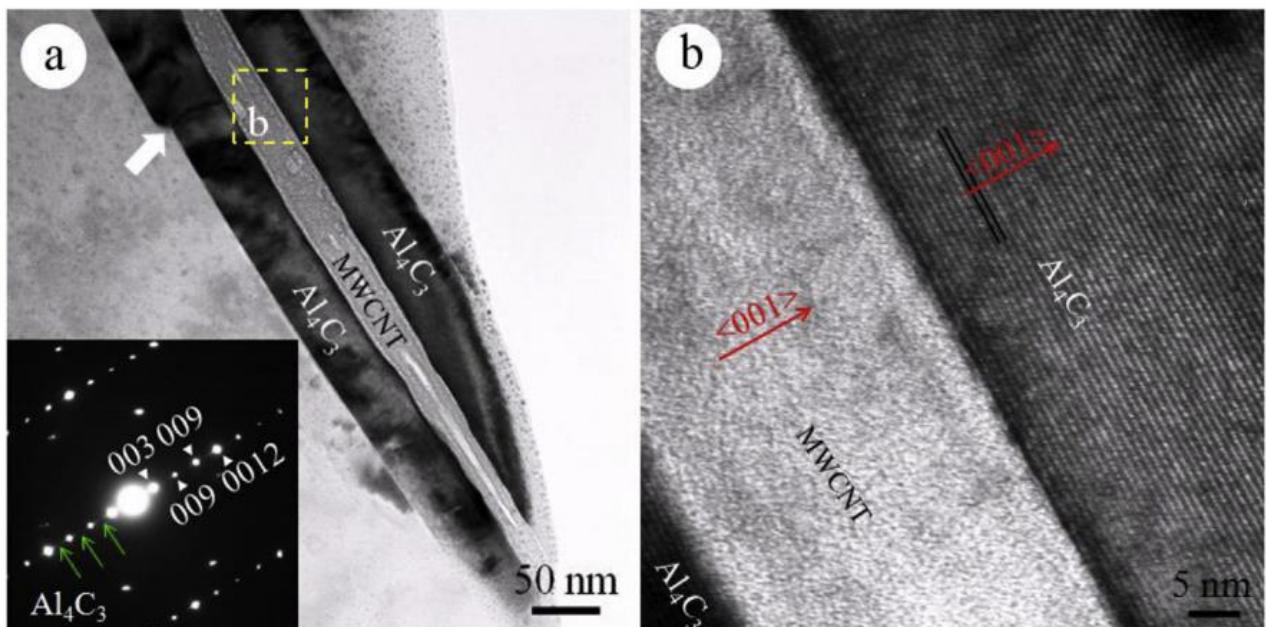


Рисунок 7. Результаты ПЭМ исследования МУНТ в КМ алюминий-5 об. % МУНТ после 1 часа прогрева при температуре 700°C, [32].

ГНП также активно используются в качестве добавок при создании металлокомпозитов с целью повышения их свойств. В работе [33] авторы получили металлокомпозит на основе алюминия с добавлением ГНП от 0,5 до 5 вес. % с использованием метода плазменного спекания. Авторам удалось получить рост твердости на 21,4%, а также повысить предел текучести и прочности на 84,5% и 54,8% соответственно по сравнению с исходным алюминием. В работе было отмечено, что высокое содержание ГНП (> 5 масс. %) приводит к их агломерации, что не позволяет получить более высокие свойства.

В работе [34] авторы исследовали свойства алюминиевого композита с содержанием ГНП 0,25, 0,5 и 1 масс. % полученного с помощью метода экструзии. Авторы установили, что наилучшими свойствами обладает композит с 0,25 масс. % ГНП, а именно рост предельной прочности на растяжение на 13,5%, а также рост деформации разрушения на 50% по сравнению с исходным алюминием.

Из представленной литературы можно сделать вывод, что огромное влияние на конечные свойства композита влияет пробоподготовка УНМ, методика смешения УНМ с металлической матрицей, а также методика компактирования композита. Использование не индивидуальных частиц УНМ, наличие примесей, сложность гомогенного распределения УНМ в матрице с помощью механических методов смешения, не позволяет в полной мере раскрыть весь потенциал УНМ.

1.3 Полимерные композиционные материалы с углеродными наноматериалами

Использование ДНА, УНТ и ГНП в качестве наполнителей в полимерных композитах позволяет достичь существенного роста прочностных параметров [35,36,37]. Однако, использование УНМ при создании полимерных композиционных материалов пока не привело к качественному изменению теплофизических свойств (в первую очередь теплопроводности) полученных полимерных композитов. Так, в работе [38] добавление небольших объемов (менее 2 масс. %) ОУНТ и МУНТ в полиуретан привело к росту теплопроводности с 0,1 Вт/(м*K) до 0,19 Вт/(м*K) (рисунок 8).

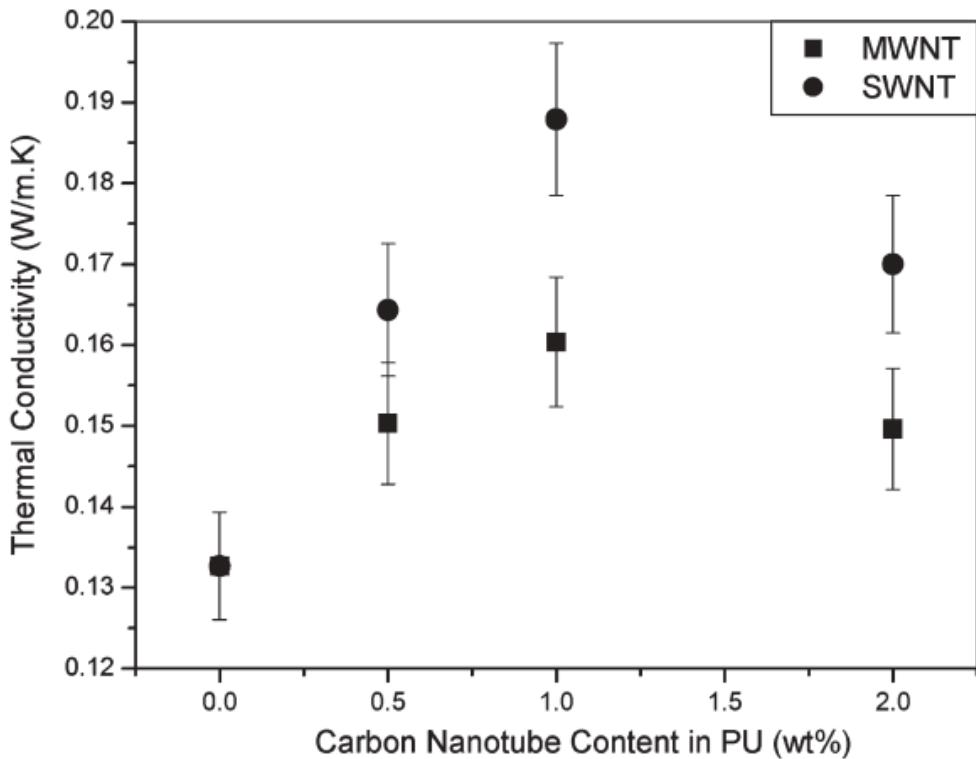


Рисунок 8. Зависимость теплопроводности КМ на базе полиуретана в зависимости от концентрации ОУНТ и МУНТ, [38].

Схожий результат был достигнут в работе [39] в которой теплопроводность полимерного композита, модифицированного МУНТ не превысила 0,30 Вт/(м*K). В работе [40] используя нитрид бора и ДНА авторам удалось повысить теплопроводность эпоксидной матрицы с 0,18 до 0,55 Вт/(м*K) Полученные экспериментальные данные по теплопроводности полимерных композиционных материалов модифицированных углеродными нанодобавками не согласуются с расчетами по моделям, что показано в обзоре [41].

Несоответствие результатов расчетов теплопроводности по моделям с получаемыми экспериментальными данными также было отмечено в работе [42], где отличие между расчётными и экспериментальными значениями достигало 20-40%. Такое отличие ожидаемых результатов от эксперимента и несовпадение практических данных с теоретическими расчетами объясняются сложной структурой полимерного композита и говорит о том, что данный вопрос требует дальнейшего изучения Так, например, появляются факторы смачиваемости

углеродной нанодобавки полимером, равномерности распределения углеродной нанодобавки по объему, ее предварительная подготовка и т.д. Так, в работе [43] показано влияние химической и механической предварительной подготовки одностенных углеродных нанотрубок на теплопроводность полимерного композита.

1.4 Гибридные углеродные наноматериалы

Помимо самих УНМ в настоящее время ведутся попытки синтеза т.н. гибридных углеродных материалов (ГУМ). Например, в работе [44] в качестве модифицирующей добавки к алюминиевым хлопьям авторы использовали гибридный материал состава оксид графена (ОГ) – УНТ. Гибридный материал был получен путем смешения суспензий УНТ и чешуек ОГ, полученных путем УЗ обработки. Используя методики отжига в водороде с последующим горячим прессованием и горячей экструзией авторам удалось получить КМ на основе алюминия с 0,5, 1,5 и 3 об. % гибрида. Используя такой подход авторам удалось добиться роста модуля Юнга на 20%, предела текучести на 97% и предела прочности на 72% по сравнению с исходным алюминием (рисунок 9 и 10).

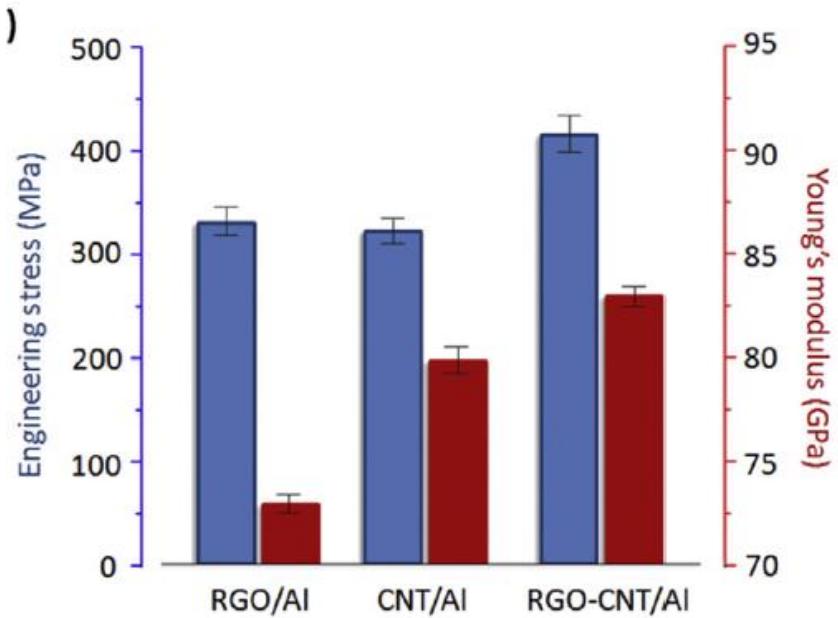


Рисунок 9. Предел прочности и модуль Юнга КМ состава алюминий- восстановленный оксид графена, алюминий-УНТ, алюминий-УНТ/ восстановленный оксид графена. Концентрация добавок составляла 1,5 об. %, [44].

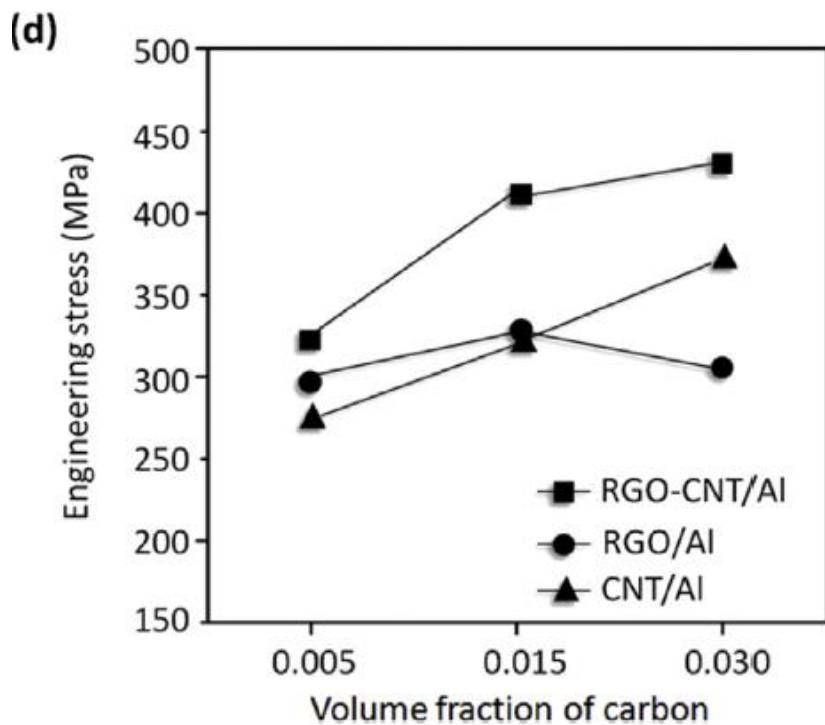


Рисунок 10. Предел прочности КМ состава алюминий-восстановленный оксид графена, алюминий-УНТ, алюминий-УНТ/ восстановленный оксид графена в зависимости от концентрации добавки, [44].

В работе [45] авторы показали преимущество использования гибридных материалов за счет синергетического эффекта на примере прочностных свойств поливинилового спирта в сравнении с обычными УНМ (ДНА, ОУНТ, ГНП) (рисунок 11).

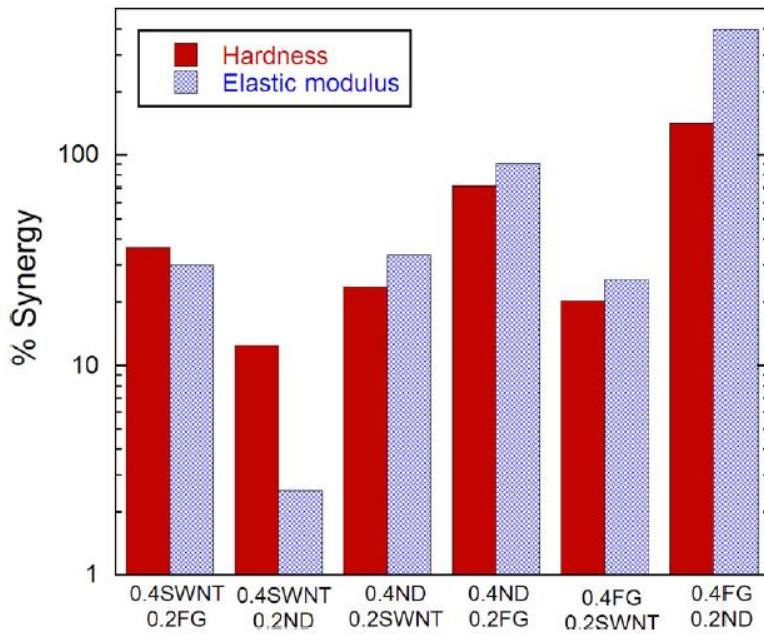


Рисунок 11. Синергетический эффект использования гибридных материалов состава ОУНТ-ДНА, ДНА-ГНП и ГНП-ОУНТ на твердость и модуль упругости поливинилового спирта, [45].

В работе [46] авторы использовали смешение в шаровой мельнице наноразмерного алюминия с 1 об. % ДНА и 1 об. % углеродных нановолокон с последующим отжигом в вакууме и холодным прессованием.

Авторам удалось получить рост твердости по Виккерсу в 3,5 раза по сравнению с исходным алюминием.

В работе [47] распределив в эпоксидной смоле с помощью УЗ обработки 0,2 масс. % ДНА и 0,2 масс. % МУНТ авторам удалось повысить твердость по Виккерсу на 50%, предел прочности на 70%, модуль упругости на 84% и ударопрочность на 161%. Однако, описанные в работах [44-46] добавки по факту представляли из себя механические смеси, что не позволяет в полной мере

раскрыть потенциал ГУМ. Поэтому в ряде работ исследователи ставили себе задачу получить гомогенный ГУМ без использования механического смешения.

Например, в работе [48] авторы синтезировали гибридный материал, состоящий из МУНТ и нанокристаллического алмаза, с использованием PECVD метода путем выборочного структурирования кремниевой подложки металлами-катализаторами для роста УНТ и наночастицами алмаза для роста алмазной пленки.

В работе [49] кремниевая подложка была структурирована отдельными участками, которые содержали частицы металла-катализатора никеля для роста УНТ, и участками, которые были поцарапаны частицами алмаза для роста алмазных пленок с использованием метода HFCVD. В работе [50] гибридный материал был синтезирован путем нуклеации островков алмазных пленок на нанотрубках, диспергированных на кремниевых пластинах, методом HFCVD (рисунок 12).

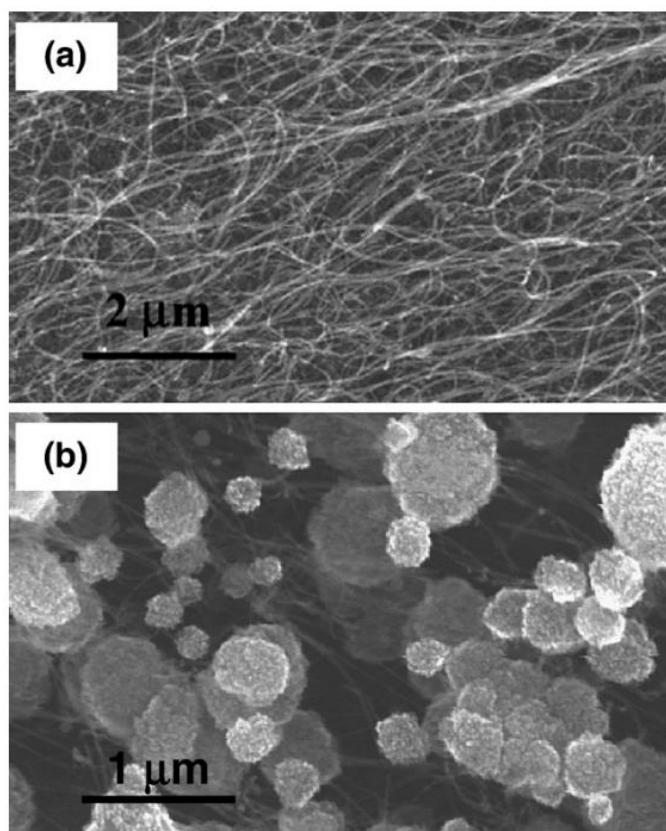


Рисунок 12. Структура УНТ на кремниевой подложке (A), линейная шкала 2 мкм; структура гибридного материала состава алмаз-УНТ, линейная шкала – 1 мкм, [50].

Авторы предложили механизм роста алмазных пленок на УНТ, и им удалось оптимизировать условия синтеза островков алмазных пленок, что сводит к минимуму разрушение УНТ.

В работе [51] авторы исследовали структурное фазовое превращение МУНТ в нанокристаллический алмаз с использованием водородно-плазменной бомбардировки. Авторы выдвинули предположение, что механизм образования и роста алмаза тесно связан с кластеризацией аморфного углерода. Они считают, что этот метод позволяет им синтезировать алмазные пленки высокого качества.

Другой подход был описан в [52], который включает образование кристаллов алмаза на ОУНТ, выращенных на кремниевой подложке методом HFCVD (рисунок 13).

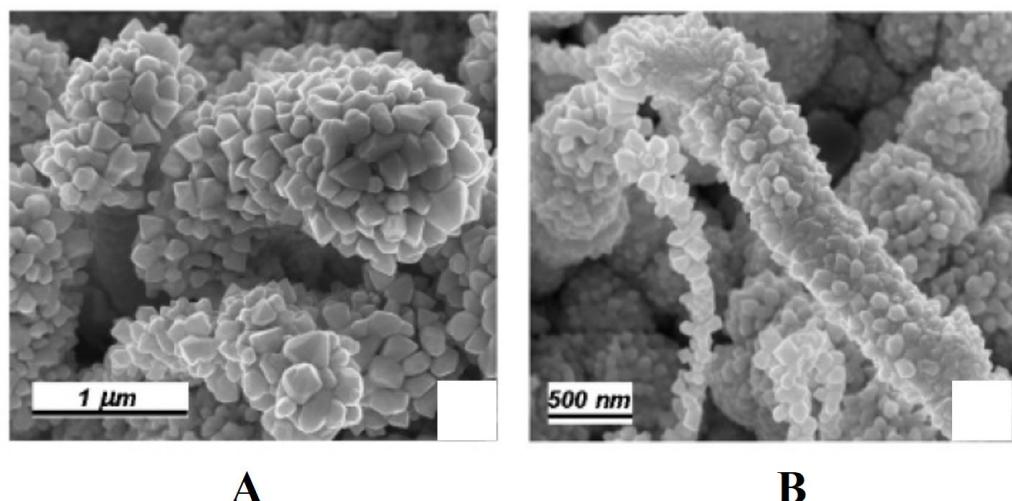


Рисунок 13. Структура ОУНТ покрытых алмазными кристаллами. А – линейная шкала 1 мкм, В – линейная шкала 500 нм, [52].

Авторы изучили механизм образования кристаллитов алмаза на поверхности УНТ и установили их размер, составляющий 20-100 нм. По мнению авторов, такой гибридный материал может найти свое применение от микроэлектроники до конструкционных материалов.

В [53] авторы изучали особенности комбинационного рассеяния, ИК-Фурье и XPS исследований композиционных материалов, содержащих углеродные фазы sp₂ и sp₃, с использованием бумаги из ОУНТ с алмазными частицами или бумаги из ОУНТ с алмазными пленками, выращенными на поверхности ОУНТ.

В работе [54] для стабилизации ОУНТ и МУНТ в воде и полярных растворителях авторы использовали ДНА с различной функционализацией поверхности. Путем добавления небольших (<0,12 мас.%) объемов частиц ДНА авторам удалось получить стабильные суспензии УНТ в деионизированной воде и метаноле (рисунок 14).

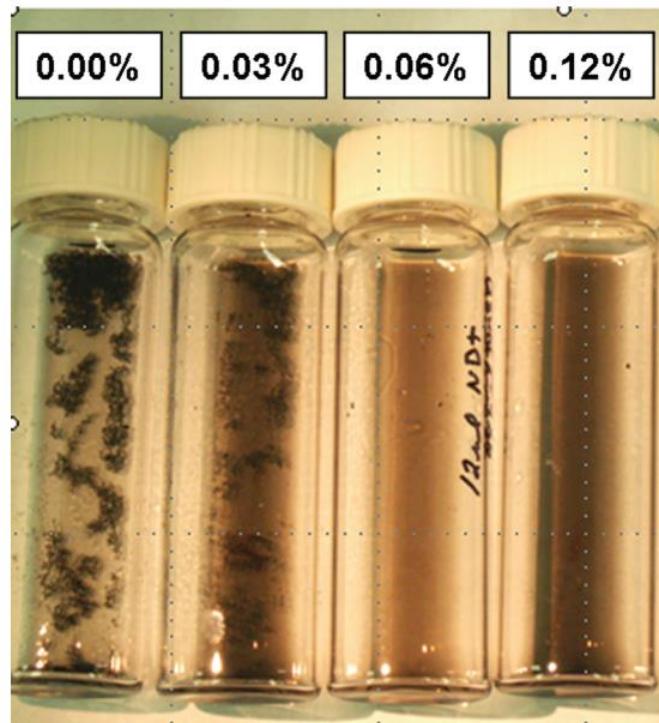


Рисунок 14. Суспензии 1,4 масс. % ОУНТ в метаноле в зависимости от концентрации ДНА (масс. %), [54].

Благодаря образованию межмолекулярных ассоциаций между гидрофобными сайтами на поверхности ДНА и углеродами sp₂ на поверхностях УНТ (гидрофобное взаимодействие) авторам удалось покрыть УНТ агломератами ДНА. Агломераты ДНА, прикрепленные к УНТ, были стабилизированы УНТ в воде и этаноле благодаря гидрофильным группам ДНА.

Однако гибридные материалы, полученные в [48-53], представляют собой пленки, неотделимые от подложки. Это делает невозможным использование их в качестве наноуглеродной добавки в композиционных материалах, поскольку часто их используют в форме порошков или в виде суспензий. Перспективы гибридных наножидкостей как высокоэффективных охлаждающих агентов на основе гибридных углеродных наноматериалов были продемонстрированы в [55]. В [55] авторы смогли получить увеличение теплопроводности на 11,3%, используя гибридную наножидкость графеновые пластины-МУНТ на основе воды и на 13,7% на основе этиленгликоля при 25°C.

1.5 Выводы к главе 1

Из обзора литературных данных видно, что несмотря на всю перспективность УНМ как наполнителей в КМ на полимерной и металлической основе, существует ряд препятствий мешающих полной реализации свойств УНМ.

Во-первых, УНМ в виде индивидуальных частиц на данный момент не применяются из-за их склонности к агрегации. В тоже время свойства агрегатов УНМ сильно отличаются от свойств индивидуальных частиц, что приводит к несовпадению теоретических расчетов и экспериментальных данных.

Во-вторых, свойства конечного КМ сильно зависят от множества факторов: морфология УНМ, их чистота, функционализация поверхности, используемая пробоподготовка, методика смещивания, методика компактирования и т.д., что усложняет получение нужных свойств КМ.

В-третьих, при создании КМ с использованием УНМ исследователи сосредотачиваются на 1-й группе параметров КМ (механические/прочностные/теплофизические свойства), в то время как УНМ влияют сразу на весь комплекс свойств КМ.

Все это показывает необходимость поиска новых подходов при создании КМ с УНМ.

Глава 2 Исследование механических и прочностных свойств КМ состава алюминий-УНТ

2.1 Синтез УНТ на поверхности частиц алюминия.

В качестве исходного материала был взят порошок алюминия марки ПА-4 (размер частиц менее 63 мкм, чистота 99.5 вес. %). На поверхность частиц алюминия из водного раствора наносился нитрат никеля, который разлагался до оксида никеля при высушивании обработанного порошка алюминия путем температурного отжига на воздухе при температуре 400°C. При последующем отжиге в атмосфере водорода при температуре 550°C оксид никеля восстанавливался до чистого никеля. Концентрация металла-катализатора составила 0,07 масс. %. На рисунке 15 представлены данные СЭМ-EDX микроскопии частиц алюминия с нанесенным металлом-катализатором.

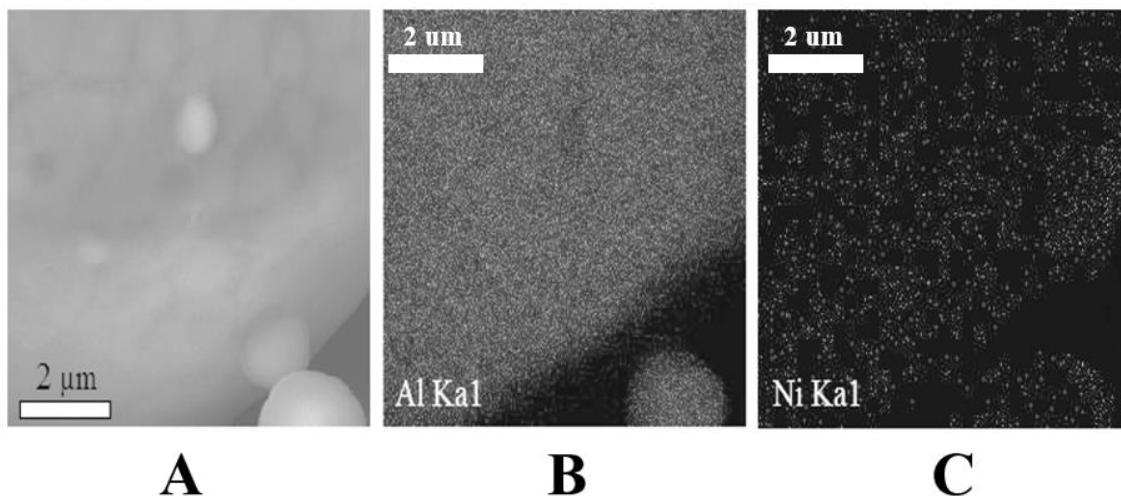


Рисунок 15. Результаты СЭМ-EDX исследования распределения металла-катализатора (никеля) на поверхности частиц алюминия. А - СЭМ-изображение частиц алюминия с нанесенным на поверхность металлом-катализатором, линейная шкала – 2 мкм.; В – карта распределения алюминия, линейная шкала – 2 мкм; С- карта распределения никеля, линейная шкала – 2 мкм.

Как видно из рисунка 15 данная методика позволила нам равномерно распределить металл-катализатор по поверхности частиц алюминия.

После нанесения металла-катализатора на поверхности частиц алюминия синтезировались УНТ методом CCVD в установке, представленной на рисунке 16.

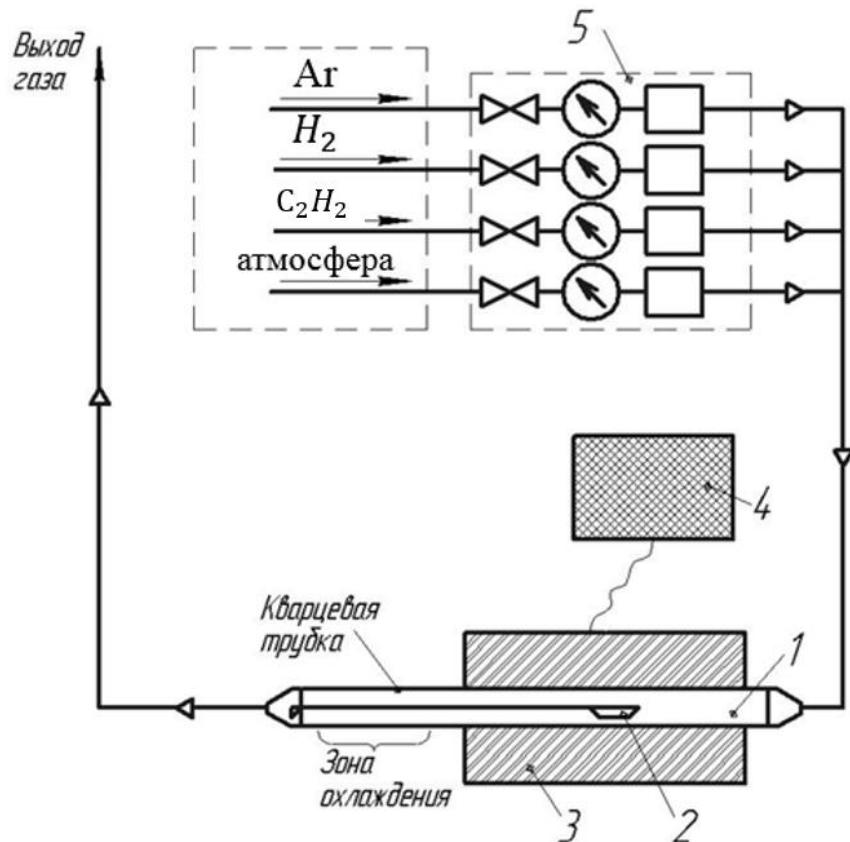


Рисунок 16. Схема экспериментальной установки для выращивания углеродных нанотрубок на поверхности частиц алюминия.

1 - кварцевый реактор; 2 – лодочка с образцом; 3 – трубчатая печь сопротивления; 4 – регулятор температуры; 5 – система регулировки расхода газов.

Концентрация УНТ составляла от 0,5 до 2 масс. %, в качестве источника углерода использовался ацетилен. На рисунке 17 представлены результаты СЭМ исследования структуры синтезированного материала с концентрацией УНТ 0,5 – 1 масс. %.

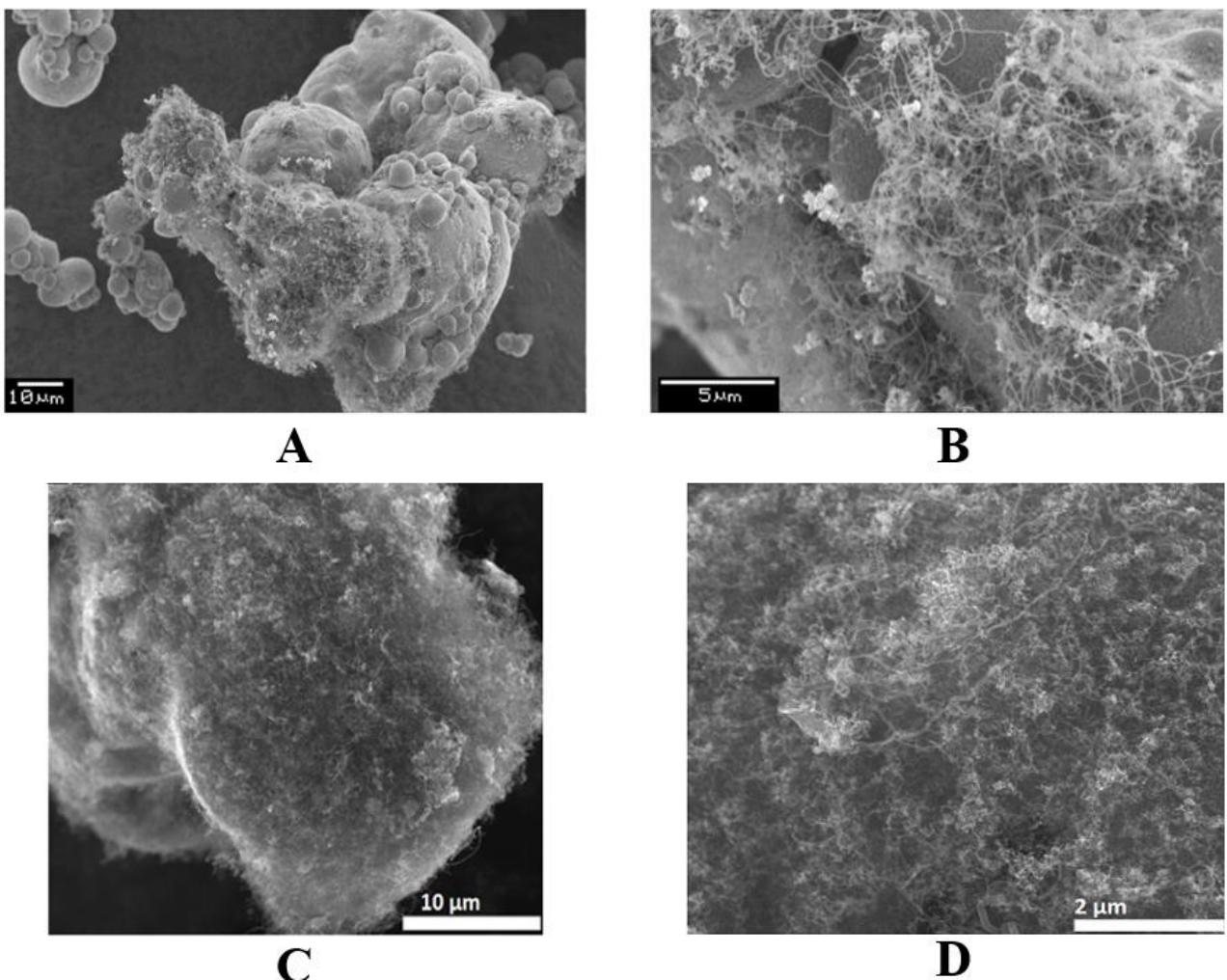


Рисунок 17. Результаты СЭМ исследования структуры синтезированного материала с концентрацией УНТ 0,5 – 1 масс. %. А – СЭМ фотография алюминия с 0,5 масс. % УНТ, линейная шкала – 10 мкм; В – СЭМ фотография алюминия с 0,5 масс. % УНТ, линейная шкала – 5 мкм; С – СЭМ фотография алюминия с 1 масс. % УНТ, линейная шкала – 10 мкм; Д – А – СЭМ фотография алюминия с 1 масс. % УНТ, линейная шкала – 2 мкм;

Как видно из рисунка 3 0,5 масс. % УНТ недостаточно для полного покрытия поверхности частиц алюминия, в то время как при концентрации в 1 масс. % и более УНТ равномерно покрывают поверхность частиц алюминия. Поэтому для дальнейших исследований использовались образцы с концентрацией УНТ в 1 масс. % (2 об. %). Далее полученный материал будет обозначаться как ALM.

На рисунке 18 представлены результаты ПЭМ исследований структуры ALM с концентрацией УНТ в 1 масс. %.

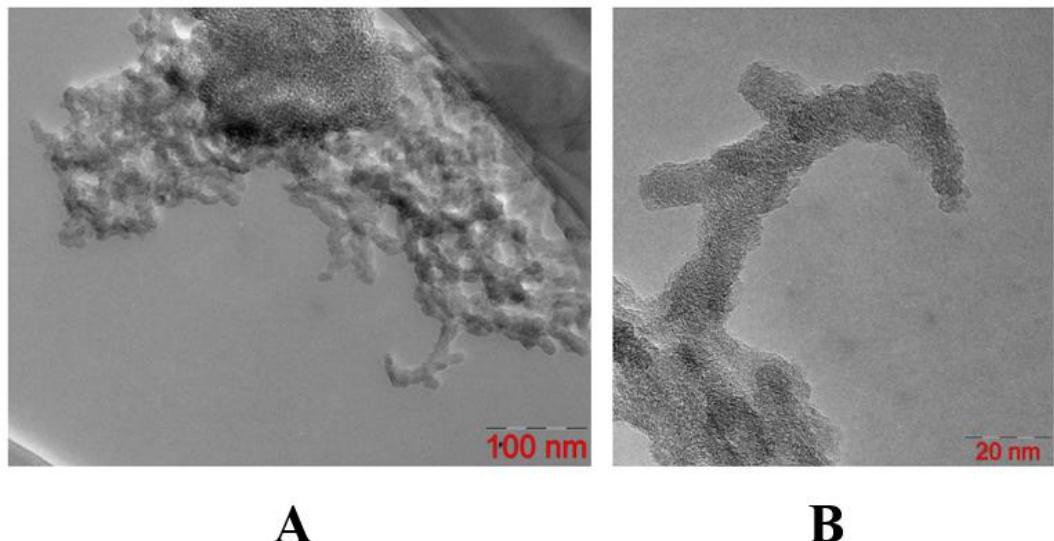


Рисунок 18. Результаты ПЭМ исследования частиц алюминия с 1 масс. % УНТ. А – линейная шкала – 100 нм; В – линейная шкала – 20 нм.

Из рисунка 18 видно, что УНТ связаны непосредственно с частицами алюминия, а средний диаметр УНТ составляет около 20 нм.

На рисунке 19 и 20 представлены результаты рентгеновских и рамановских исследований ALM с 1 масс. % МУНТ соответственно.

Как видно на рисунке 19, на дифрактограмме наблюдаются пики алюминия высокой интенсивности, но отсутствует сигнал от УНТ, что связано с их низким содержанием в материале (1 масс. %). Аналогичная дифрактограмма наблюдалась в [56]. На рисунке 20 показан рамановский спектр ALM, который является типичным спектром комбинационного рассеяния многослойных УНТ. Отношение I_D/I_G составляет $\sim 0,72$, что свидетельствует о наличии большого количества структурных дефектов, что характерно для МУНТ, полученных методами CVD и CCVD [57]. В [57] было показано, что отношение интенсивности I_D/I_G для МУНТ, синтезированного такими методами, может достигать значений до 1,7.

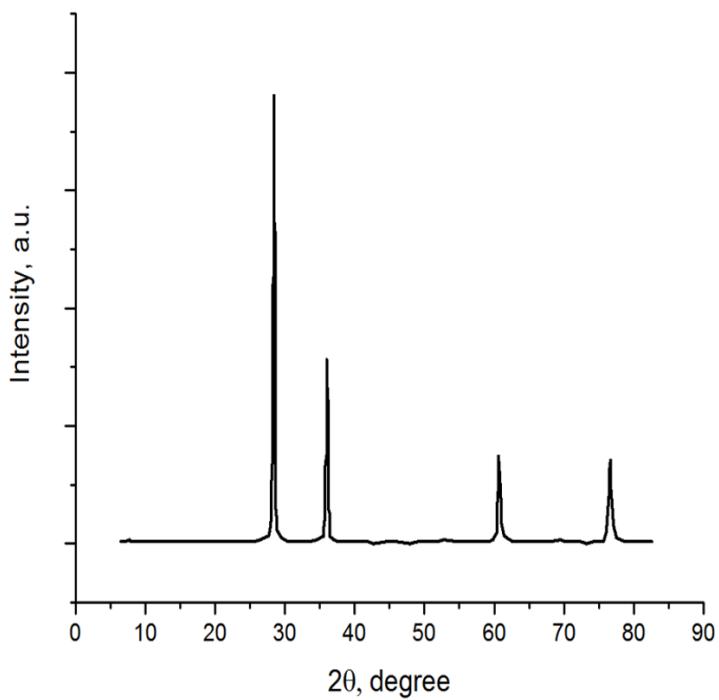


Рисунок 19. Результаты рентгеновских исследований ALM.

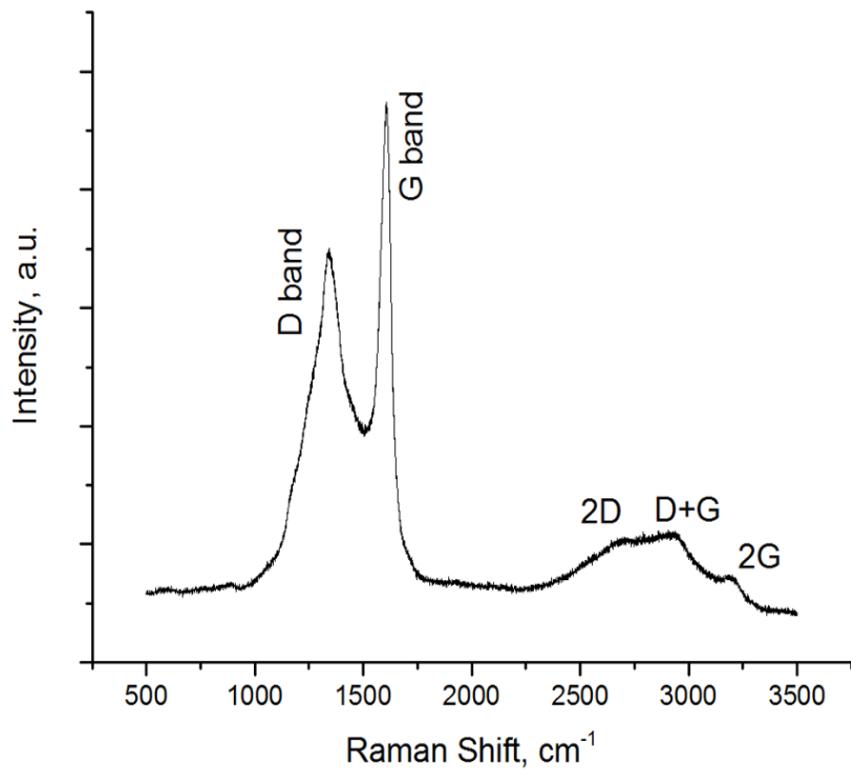


Рисунок 20. Результаты рамановских исследований ALM.

2.2 Спекание при высоких давлениях и температурах композиционного материала алюминий-УНТ.

Порошок ALM прессовался методом холодного прессования на ручном прессе при давлении 400 МПа в таблетки диаметром 10 мм, после чего полученные таблетки помещались в камеру высокого давления, схема которой представлена на рисунке 21.

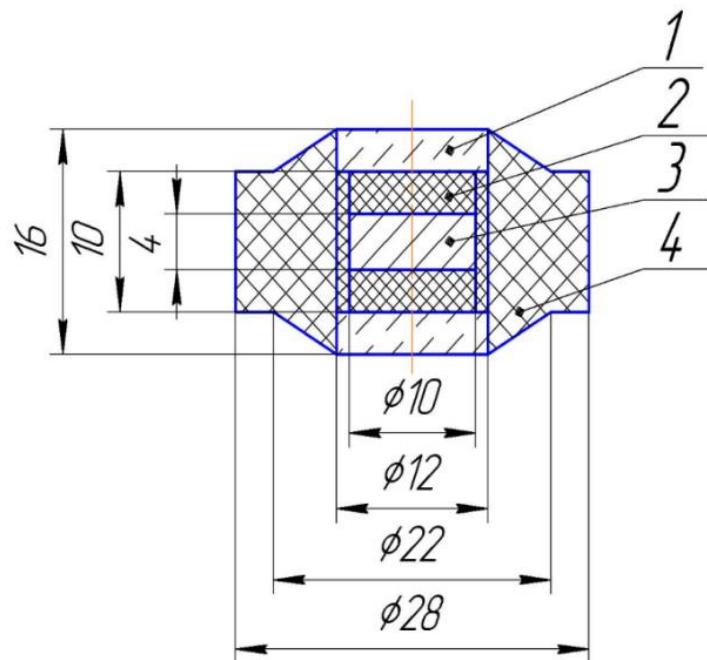


Рисунок 21. Контейнер высокого давления в сборе.

1 – Торцевая шайба, состоящая из смеси графита с литографским камнем, 2 – Графит, 3 – Образец, 4 – Литографский камень.

Полученные образцы спекались в прессе ДА 0040 при давлении 2-5 ГПа, температуре 400-1600°С и времени выдержки 15-600 секунд. Нагрев контейнера высокого давления осуществлялся пропусканием переменного электрического тока (0,3-1 кА) при напряжении 3-6 В в режиме стабилизации электрической мощности (1-6 кВт). После спекания образцы представляли из себя диски диаметром 10 мм и толщиной 4 мм (см. рисунок 22).



Рисунок 22. Внешний вид образцов ALM после спекания

С целью исследования микроструктуры образцов был произведен металлографический анализ результаты которого представлены на рисунке 23.

Как видно из рисунка 23 частицы алюминия отделены друг от друга слоем УНТ, а средний размер зерен составляет 35 ± 3 мкм.

Для детектирования протекания возможных химических реакций было проведено XPS исследование результаты которого представлены на рисунке 24.

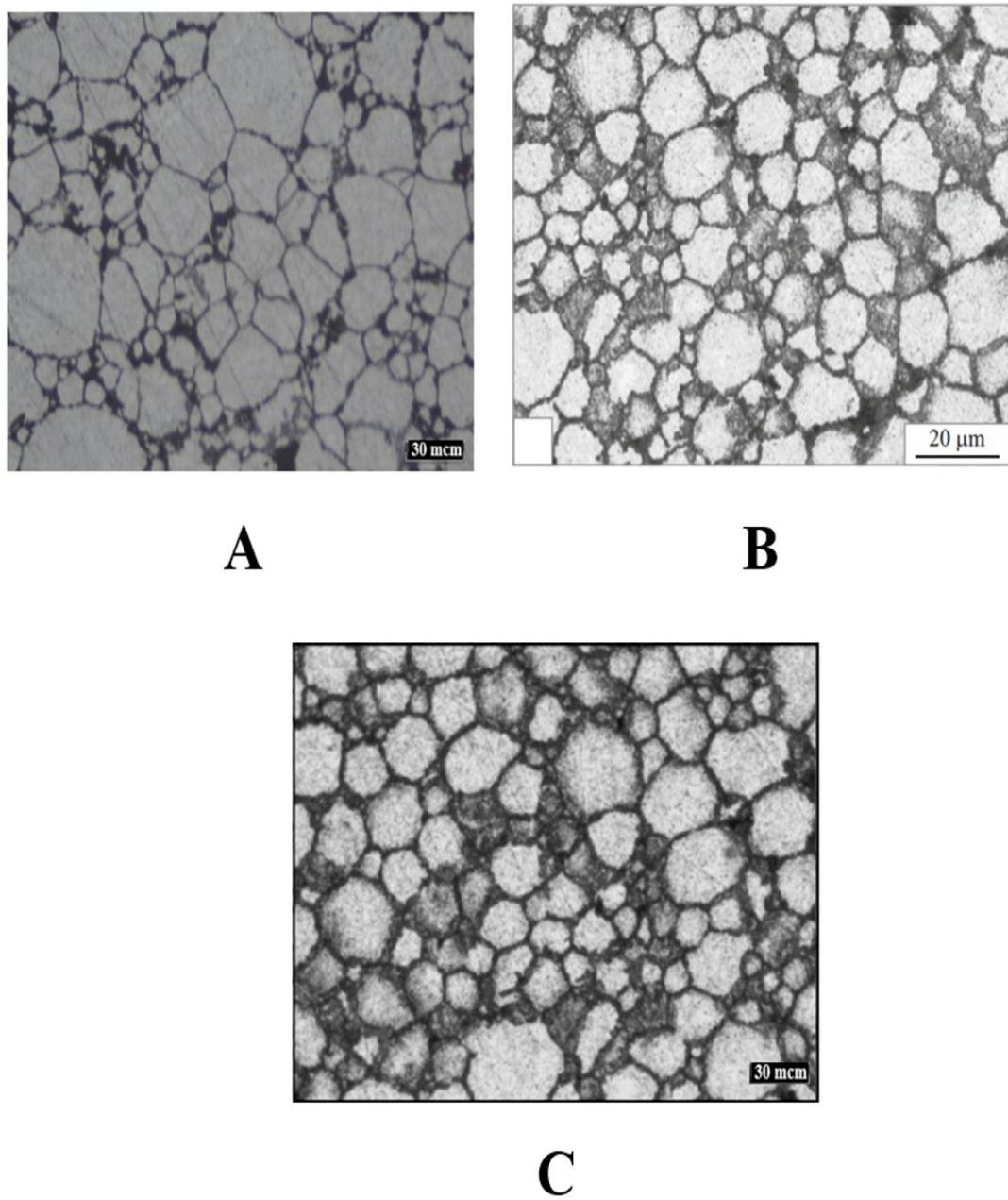


Рисунок 23. Пример структуры образцов ALM спеченных при А – 770°C, 2ГПа, время выдержки 60 сек. линейная шкала – 30 мкм; В – 720°C, 5 ГПа, время выдержки 60 сек., линейная шкала – 20 мкм; 980°C, С – 2 ГПа, время выдержки 60 сек., линейная шкала – 30 мкм.

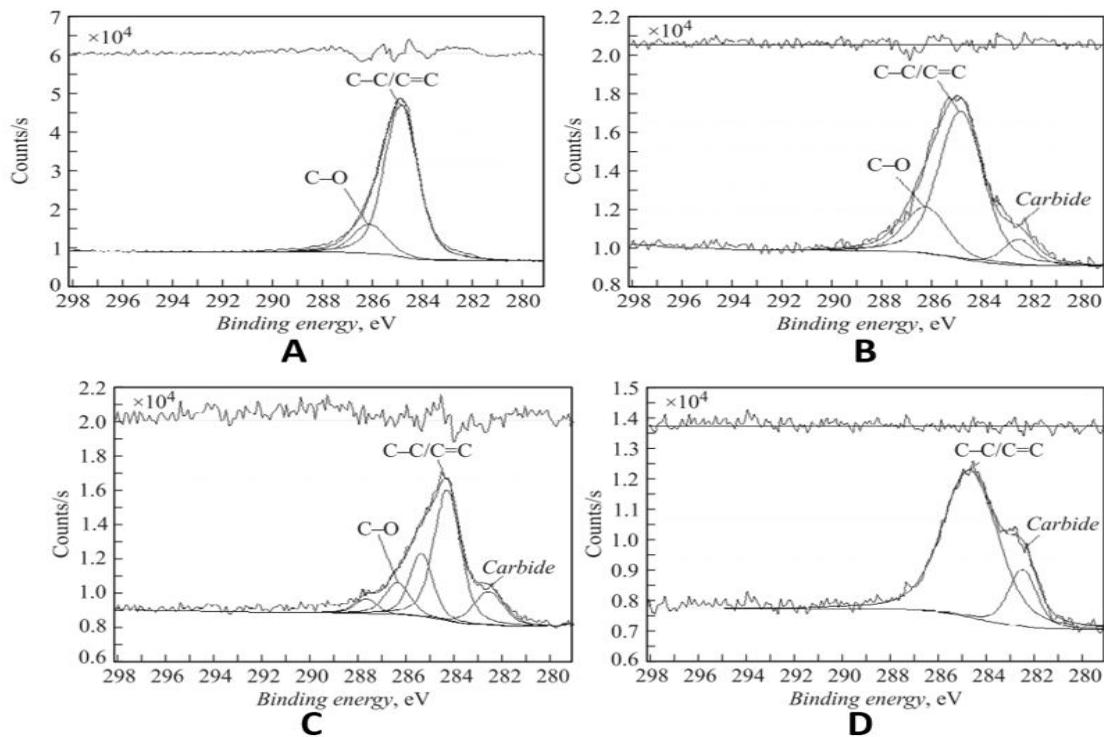


Рисунок 24. Результаты XPS исследования образцов ALT спеченных при давлении 5 ГПа и при температурах 480°C (а), 720°C (б), 980°C (с) и 1370°C (д) в течение 60 секунд.

Пик 284,4 эВ указывает на sp₂-гибридизацию углерода в образце, характерную для двумерных решеток из графита, графена и нанотрубок [58] (см. Рис. 9а). Пик, в области 281–282,5 эВ, указывает на то, что при температуре 720°C начинает образовываться карбидоподобная фаза [59]. Повышение температуры спекания приводит к дальнейшему росту карбидоподобной фазы в образце, как показано на рисунке 24С и рисунке 24Д. Следует отметить уширение и увеличение асимметрии пика, наблюдавшегося в спектре XPS образца, спеченного при 980°C (рис. 24С). Это свидетельствует о разрушении УНТ и образовании новых связей аморфной фазы sp₃ (285,5 эВ) [60], а также карбоксильных групп (288,2 эВ) [58].

2.3 Исследование твердости и теплопроводности композиционного материала состава алюминий-УНТ

После спекания были исследованы твердость и теплопроводность образцов в зависимости от условий спекания. Твердость образцов измерялась методом Бринелля, а теплопроводность образцов измерялась методом лазерной вспышки при комнатной температуре. На рисунке 25 и 26 представлены результаты измерений твердости и теплопроводности образцов ALM спеченных при давлении 2 и 5 ГПа, при температуре 400-1600°С и времени выдержки 60 секунд. Плотность образцов измерялась гидростатическим методом и составила 2.7 ± 0.05 г/см³ (98 % от теоретической плотности).

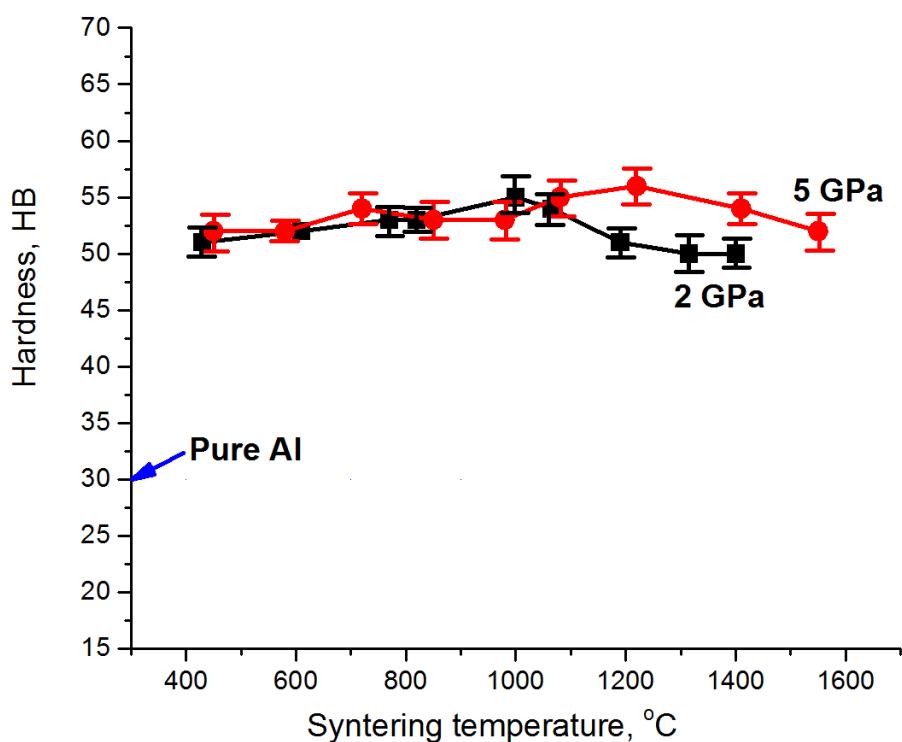


Рисунок 25. Результаты исследования твердости по Бринеллю КМ алюминий-УНТ (1 масс. %). от температуры спекания при давлении 2 и 5 ГПа при времени выдержки 60 сек., синяя стрелка – справочная величина твердости чистого алюминия (30 HB).

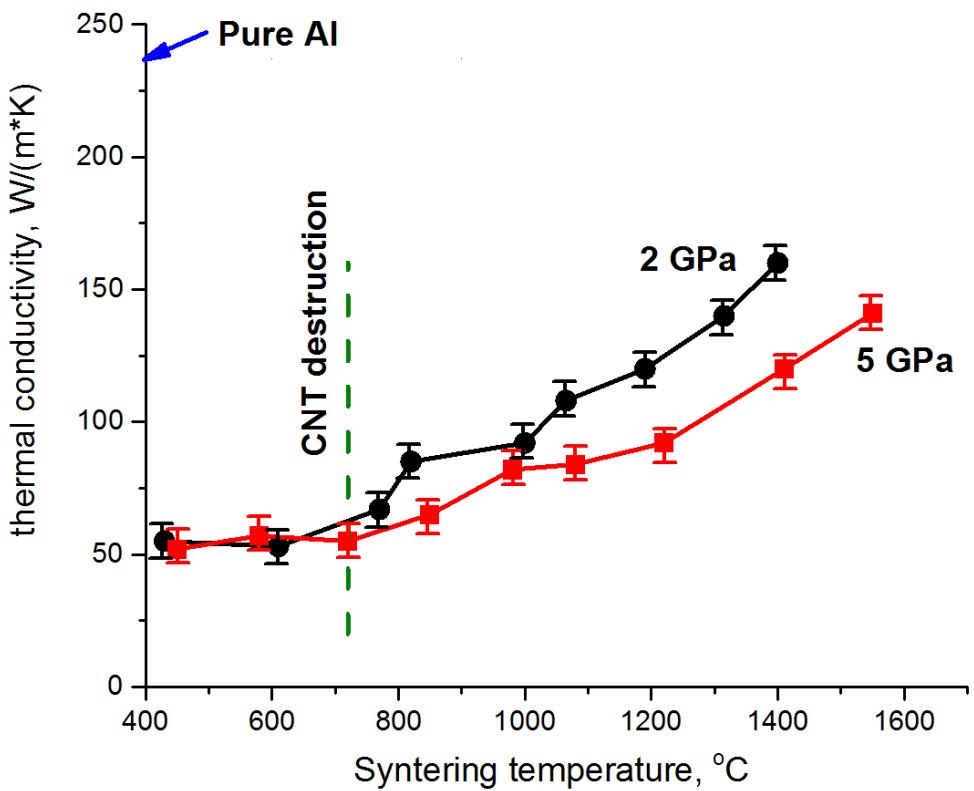


Рисунок 26. Результаты исследования теплопроводности КМ алюминий-УНТ (1 масс. %) от температуры спекания при давлении 2 и 5 ГПа при времени выдержки 60 сек., синяя стрелка – справочная величина теплопроводности чистого алюминия (237 Вт/(м*K)), зеленая пунктирная прямая – температура начала образования карбидной фазы.

Как видно из рисунка 25 и 26 в работе удалось получить композит алюминий–УНТ с твердостью 55 ± 3 НВ, что в 2 раза выше твердости исходного алюминия 30НВ и достаточно низкой и регулируемой теплопроводностью в диапазоне 50-150 Вт/(м*K) (теплопроводность чистого алюминия 237 Вт/(м*K)).

В случае, когда упрочнение композита происходит только за счет волокнистого наполнителя, то нагрузка передается через межфазные напряжения сдвига от матрицы к УНТ. При этом большое значение имеет геометрия УНТ. Напряжение в УНТ варьируется от нуля на концах до максимума в центре. Чем длиннее УНТ, тем больше сила, которая может быть приложена к нему и, следовательно, более эффективным является использование свойств УНТ. Критическая длина УНТ (l_c) может быть определена следующим образом [61]:

$$l_c = \sigma_f * \frac{d}{2 * \tau_m} = 68 \text{ мкм}$$

где $\sigma_f=300$ ГПа – предел прочности УНТ [62], $d=20$ нм – средний диаметр УНТ, $\tau_m = \sigma_m/2$ – прочность на сдвиг алюминиевой матрицы; $\sigma_m = 88,3$ МПа – предел прочности для алюминия [63]. При средней длине УНТ $l=1,5$ мкм ($l < l_c$). возможно рассчитать предел прочности композита (σ_c) по модели, предложенной Келли-Тайсон [64]. В данной модели, используется предположение, что нагрузка передается из матрицы на УНТ вследствие сдвиговых напряжений, которые возникают вдоль границы раздела «УНТ–матрица»:

$$\sigma_c = \sigma_f * V_f * \left(\frac{l}{l_c} \right) + \sigma_m * (1 - V_f) = 219 \text{ МПа}$$

Где $V_f = 0,02$ – объемная доля УНТ. Полученное значение составляет 110% от полученного экспериментального значения предела прочности композита, которое составило 199 МПа. Подобное совпадение экспериментальных данных с расчетным значением прочности позволяет утверждать, что упрочнение композита происходит за счет передачи нагрузки от частиц алюминия к УНТ (см. рисунок 27).

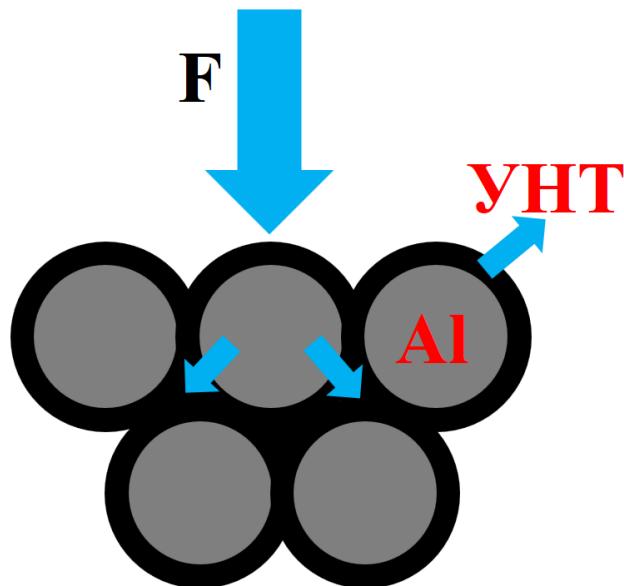


Рисунок 27. Схема передачи внешней нагрузки в образце ALM.

Используя уравнение теплопроводности Максвелла для двухкомпонентных систем был проведен расчет теплопроводности образца ALM спеченного при давлении 2 ГПа, температуре 600°C и времени выдержки 60 секунд:

$$\lambda_c = \lambda_{CNT} \frac{\lambda_{Al} + 2 * \lambda_{CNT} + 2 * (\lambda_{Al} - \lambda_{CNT}) * v}{\lambda_{Al} + 2 * \lambda_{CNT} - (\lambda_{Al} - \lambda_{CNT}) * v} \quad [1]$$

где λ_c – теплопроводность композита, Вт/(м*K); $\lambda_{Al} = 237$ Вт/(м*K) – теплопроводность алюминия; $\lambda_{CNT} = 10$ – теплопроводность УНТ перпендикулярно их длине, Вт/(м*K); $v=0,98$ – объемная доля алюминия. Расчетная теплопроводность композита составила 203 Вт/(м*K), что в 4 раза выше экспериментально полученного значения. Подобное завышение расчетных значений теплопроводности композита по модели Максвелла (а также по модели Хассельмана–Джонсона и др.) по сравнению с экспериментальными данными обусловлено тем, что в моделях наполнитель рассматривается в виде частиц (сферической, цилиндрической и т.д. формы) хаотично распределённых в матрице. В данном же случае наполнитель (УНТ) покрывает собой частицы алюминия.

Для объяснения влияния УНТ на поверхности зерен алюминия на теплопроводность ALM была использована модель композита состоящего из сферических частиц [65]. Данная модель позволяет вычислить тепловую проводимость границы по формуле, предложенной в [66]:

$$\lambda_c = \frac{\lambda_{Al}}{1 + \lambda_{Al}/(G*D)} \quad [2]$$

Где G – тепловая проводимость границы, Вт/(м²*К); $D=35$ – средний диаметр зерен алюминия, мкм. Результаты расчетов представлены на рисунке 28.

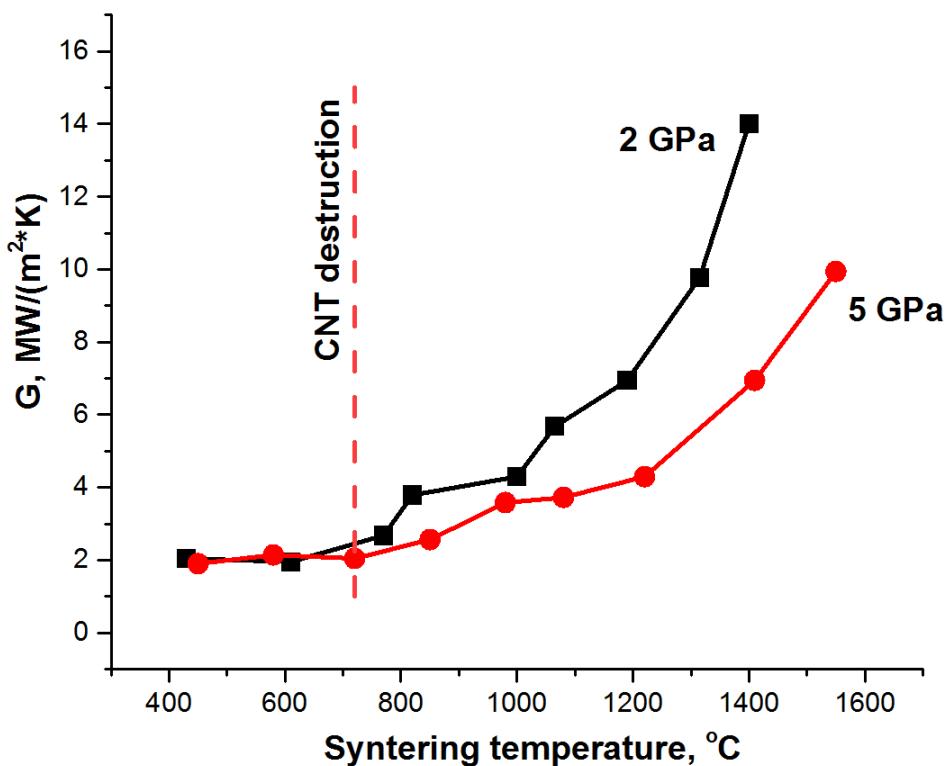


Рисунок 28. Зависимость тепловой проводимости границы $\text{МВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ от температуры спекания при времени выдержки 60 сек.; черная кривая – при давлении 2 ГПа, красная кривая – при давлении 5 ГПа; оранжевая пунктирная прямая – температура начала образования карбидной фазы.

Как видно из рисунка 28 с ростом температуры спекания тепловая проводимость границы растет с $\sim 2 \text{ МВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ до $14 \text{ МВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ и $9,94 \text{ МВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ для давления 2 и 5 ГПа соответственно. Низкое значение теплопроводности КМ по сравнению с чистым алюминием объясняется тем, что слой переплетенных УНТ изолирует частицы алюминия друг от друга образуя барьеры для прохождения тепла (рисунок 29).

$P=2 \text{ ГПа}$

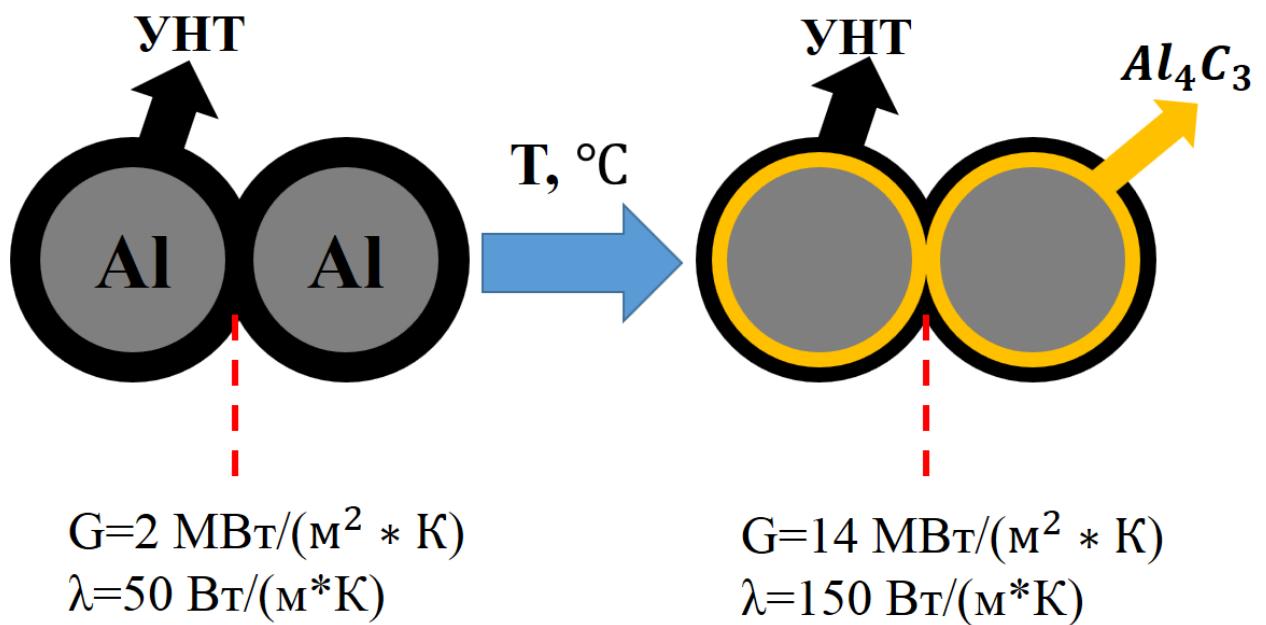


Рисунок 29. Схема передачи тепла в образце ALM.

Рост проводимости границы может связан с разрушением теплоизолирующего слоя УНТ с образованием карбидоподобной фазы, чья теплопроводность значительно выше. Например, теплопроводность карбида алюминия составляет около $30 \text{ Вт}/(\text{м} * \text{К})$. Для подтверждения данной теории были проведены спекания образцов ALM при давлении 2 ГПа , температуре 1000°C и времени выдержки 15-600 сек. На рисунке 30 и 31 представлены результаты измерения твердости и теплопроводности спечённых образцов.

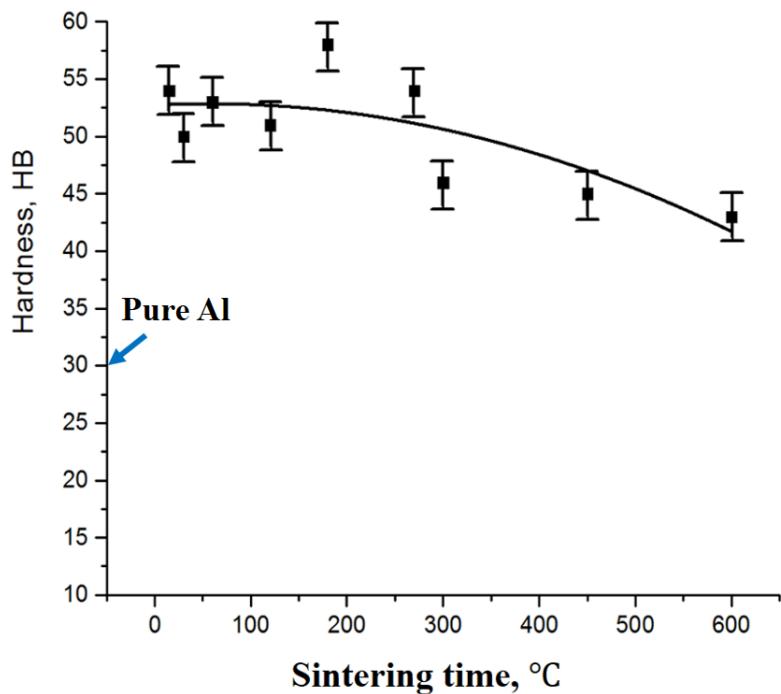


Рисунок 30. Зависимость твердости ALM от времени выдержки при температуре 1000°С и давлении 2 ГПа, стрелкой обозначена справочная твердость чистого алюминия.

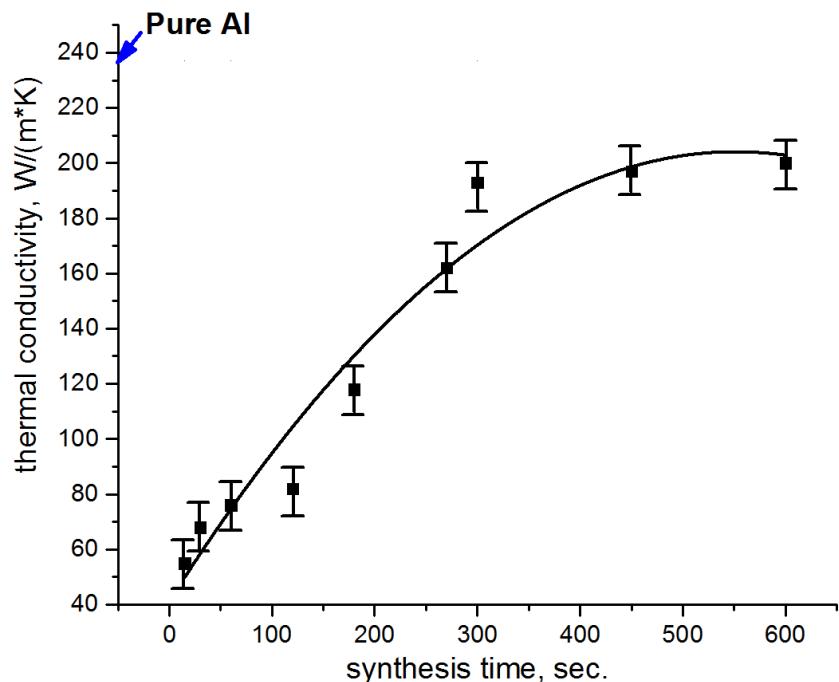


Рисунок 31. Зависимость теплопроводности ALM от времени выдержки при температуре 1000°С и давлении 2 ГПа, стрелкой обозначена справочная теплопроводность чистого алюминия.

Как видно из рисунка 30 и 31 увеличение времени выдержки (увеличение теплового воздействия) приводит к постепенному росту теплопроводности до 200 Вт/(м*K) и падению твердости до 40 НВ, что обуславливается разрушением УНТ с образованием карбидоподобной фазы.

В результате ключевым фактором, влияющим на свойства композита, является скорость химической реакции между алюминием и УНТ в процессе спекания с образованием карбидоподобной фазы. С ростом температуры спекания согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции образования карбидов увеличивается, что приводит при спекании при том же давлении и времени выдержки к увеличению концентрации карбидоподобной фазы за счет деструкции УНТ, что с одной стороны приводит к повышению теплопроводности за счет улучшения интерфейса между частицами алюминия (теплопроводность карбида алюминия составляет ~ 30 Вт/(м*K)) и уменьшению твердости за счет деструкции УНТ при том же давлении и времени выдержки. Важно отметить, что уменьшение давления спекания оказывает существенное влияние на свойства композита и приводит к увеличению зависимости свойств от температуры спекания.

2.4 Методика градуировки давления в камере высокого давления.

Параллельно с данным исследованием была разработана новая методика градуировки давления в камере высокого давления основанная на зависимости температуры плавления веществ от давления на примере алюминия. Методика заключалась в следующем: контейнер высокого давления с порошком алюминия помещался в камеру и спекался при разных температурах в камере и при изменении давления в маслосистеме пресса. После спекания исследовалась теплопроводность полученной таблетки алюминия в зависимости от условий процесса. При определённой температуре спекания соответствующей температуре плавления алюминия при заданном давлении происходил резкий рост теплопроводности полученного образца. По зависимости положения скачка (роста) теплопроводности от температуры спекания согласно литературным данным зависимости

температуры плавления алюминия от давления (см. рисунок 32). определялось давление в камере высокого давления.

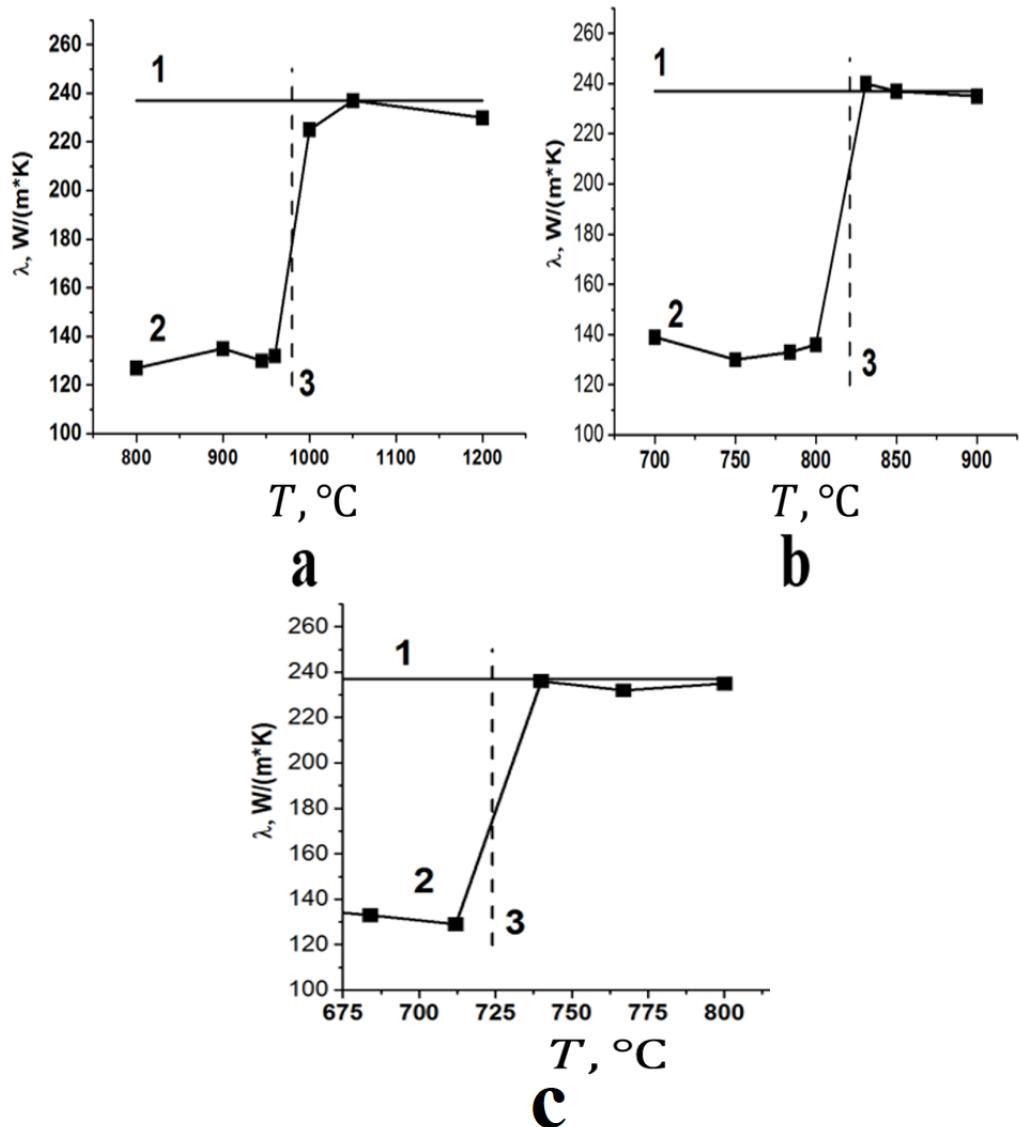


Рисунок 32. Зависимость теплопроводности алюминия в зависимости от температуры спекания при разных давлениях; А – при 5 ГПа, В – При 2 ГПа, С – при 1 ГПа; 1 – справочная теплопроводность алюминия; 2 – зависимость теплопроводности образцов алюминия от температуры спекания; 3 – температура плавления алюминия при данном давлении (по литературным данным).

На рисунке 33 представлена сравнительная зависимость давления в камере высокого давления от давления в маслосистеме и градуировочная кривая полученная методом градуировки по фазовым переходам в различных веществах (черные квадраты) и по предложенной методике (белые кресты).

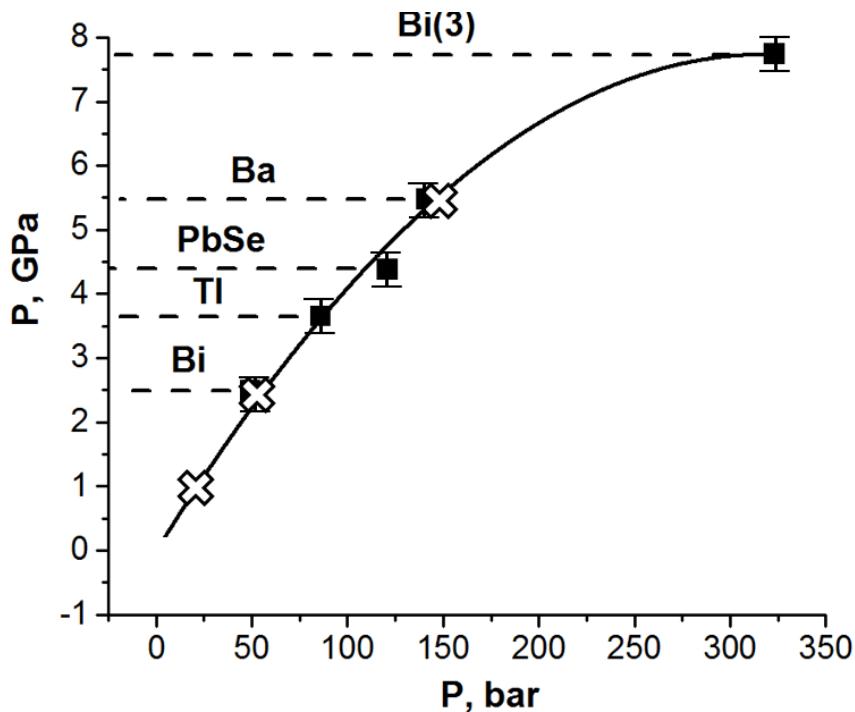


Рисунок 33. Зависимость давления в камере высокого давления от давления в маслосистеме пресса, полученная по зависимости фазовых переходов в различных веществах от давления. Крестами отмечены точки полученные по зависимости температуры плавления веществ от давления, определенные по теплопроводности после спекания.

Точность определения давления составляет $\pm 0,2$ ГПа, что сравнимо с точностью альтернативного метода градуировки по зависимости фазовых переходов в различных веществах от давления. Необходимо отметить, что данная методика градуировки имеет существенно менее сложную техническую реализацию (может осуществляться без разборки системы подачи мощности в камеру высокого давления).

2.5 Выводы к главе 2.

В данной главе приведены данные исследования синтезированного КМ состава алюминий-1 масс. % УНТ методом CCVD и исследованы его твердость и теплопроводность в зависимости от условий спекания. Используемая методика

синтеза и компактирования КМ позволила получить твердость в 55 НВ (в 2 раза выше чистого алюминия), регулируемую теплопроводность в диапазоне от 50 до 150 Вт/(м*K), при сохранении низкой плотности в 2,7 г/см³. Было установлено, что ключевую влияние на свойства КМ оказывает температурное воздействие во время спекания, за счет регулирования протекания химических реакций между алюминием и МУНТ. Упрочнение КМ происходит за счет передачи нагрузки от частиц алюминия к углеродным нанотрубкам, что подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальной прочности композита – 199 МПа (55 НВ) с расчетным значением прочности по модели Келли-Тайсон – 219 МПа (60 НВ). Тепловодность КМ обуславливается тепловой проводимостью границ в диапазоне 2 до 14 МВт/(м²*К), что позволяет получить теплопроводность в диапазоне от 50 до 150 Вт/(м*K).

Глава 3. Исследование механических и теплофизических свойств КМ бутадиен-нитрильный каучук – ГНП

3.1 Получение ГНП полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и их характеризация.

Жидкие углеводородные бутадиен-нитрильные полимеры – это низкомолекулярные линейные полимеры на основе диенов, которые в настоящее время находят широкое применение в качестве основы клеевых и герметизирующих композиций в авиационной промышленности [67,68]. Особое место среди жидких бутадиен-нитрильных каучуков занимают олигомеры с концевыми хлорсодержащими группами. Введение в состав бутадиен-нитрильных каучуков атомов хлора приводит к повышению их стойкости по отношению к кислотам, щелочам и солям. Обладая хорошей адгезией к различным субстратам, эти полимеры имеют существенный недостаток, а именно, характеризуются недостаточной термостойкостью, что ограничивает их применение в материаловедении. Поэтому улучшение этого параметра является весьма важной и актуальной задачей.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов улучшения комплекса эксплуатационных параметров полимеров считается их модификация нанодисперсными веществами путем создания композиционных материалов. В частности, в качестве модифицирующих добавок часто используют углеродные наноматериалы, такие как УНТ и ГНП [69,70].

Однако, необходимо учитывать, что, вследствие высокой энергии взаимодействия между взаимно ориентированными единичными нанотрубками (0,5 эВ на каждый 1 нм длины), в виде сухих порошков они существуют только в сильно агломерированном состоянии, что значительно усложняет их использование в качестве модификаторов полимерной матрицы.

Этого серьезного недостатка лишены графеновыеnanoструктуры – ГНП.

В данной главе излагаются результаты работы, направленной на создание композиционных материалов низкомолекулярного, поли(бутадиен-нитрильного) полимера и ГНП с улучшенными эксплуатационными характеристиками при повышенных температурах.

Однако, несмотря на показанную эффективность использования графена в качестве компонента полимерных композиционных материалов, до настоящего времени его применение не вошло в повседневную практику лабораторий. Перефразируя известное выражение, можно сказать, что сложность проблемы скрывается в ее деталях. Прежде всего необходимо иметь методику получения графена в количествах, необходимых для реального использования в полимерных нанокомпозитах. Кроме того, сам метод получения ГНП не должен создавать новых экологических проблем. Известные к настоящему времени методы синтеза ГНП преимущественно основываются на методике Хаммерса, разработанной еще 1958 году [71]. И хотя последующие ее модификации реализуются в более экологически безопасных вариантах, все же, как по производительности, так и по экологическим параметрам (требует использования агрессивных химических реагентов) эта методика не отвечает современным вызовам полимерного материаловедения.

Следует упомянуть и другие методы синтеза графена и графеновых нанопластин. Это метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) и плазменное химическое осаждение из газовой фазы (PECVD). CVD метод основан на росте графеновой пленки на металле-катализаторе (например, никеле или кобальте) путем разложения какого-либо источника углерода (например, различные углеводородные газы) при высокой температуре (до 1000 оС) [72, 73]. CVD метод позволяет получать графен высокого качества, однако, является сравнительно низко производительным и требует дорогостоящего оборудования. PECVD метод является модификацией стандартного CVD метода и за счет использования плазмы позволяет снизить температуру и время синтеза пленки графена [74, 75], однако, данный метод имеет те же недостатки, что и CVD метод, а именно низкая производительность и высокая стоимость оборудования.

Графен высокого качества можно также получить путем отжига SiC в сверхвысоком вакууме [76, 77]. Несмотря на то, что данный метод также требует дорогостоящего оборудования такой подход позволяет получать готовые образцы для полупроводниковой промышленности. Однако, данные методики также не позволяют получать большие (более десятков грамм с установки) объемы графеновых материалов. Вышеперечисленные методы ориентированы, в основном, на микроэлектронику и не могут служить базой для массового получения полимерных композиционных материалов, ориентированных на практическое применение.

Недостатки известных методов получения ГНП обусловило необходимость поиска альтернативных методик их получения. С этой точки зрения, в качестве такой методики может выступать процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [78].

Физически, СВС представляет собой процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Типичными характеристиками процесса СВС являются: скорость распространения фронта пламени 0,1—20 см/сек., максимальная температура горения 2300—3800 К и скорость нагрева вещества в волне 10^3 — 10^6 °С/сек.

Химические реакции, в условиях процесса СВС протекают по специальному механизму неизотермических разветвленно-цепных процессов, для которых характерно совместное действие двух принципиально разных, ускоряющих процесс, факторов — лавинного размножения активных промежуточных частиц и саморазогрева. Разветвленно-цепное воспламенение, в отличие от теплового, вызвано лавинным размножением активных промежуточных продуктов (свободных атомов, радикалов, а также возбужденных частиц, в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой) [79].

ГНП необходимые нам для использования в полимерных композитах мы получали карбонизацией природного полимера (крахмала) в условиях процесс СВС.

Следует отметить, что метод получения 2D графеновых структур принципиально отличается от используемых методик, являющихся развитием метода Хаммерса. А именно, он основан не на эксфолиации готового графена из графитовых структур, а на сложных процессах деструкции/самоорганизации циклических органических веществ. В этой связи представлялось необходимым получить их точные морфометрические параметры.

Для исследования структуры полученных ГНП использовался метод ПЭМ. Результаты исследований представлены на рисунке 34.

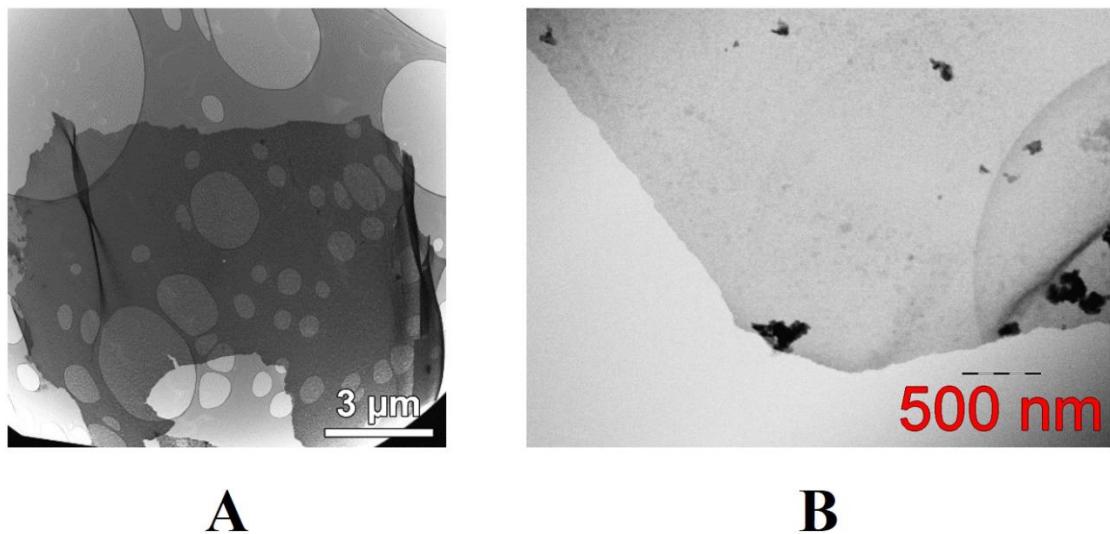


Рисунок 34. ПЭМ изображение ГНП синтезированных методом СВС. А – линейная шкала 3 мкм; В – линейная шкала 500 нм.

Как видно из рисунка 34 полученные ГНП имеют структурные дефекты. Типичные ГНП представляют из себя пластины размером до 100 мкм, что было показано методом СЭМ. Результаты СЭМ исследования представлены на рисунке 35.

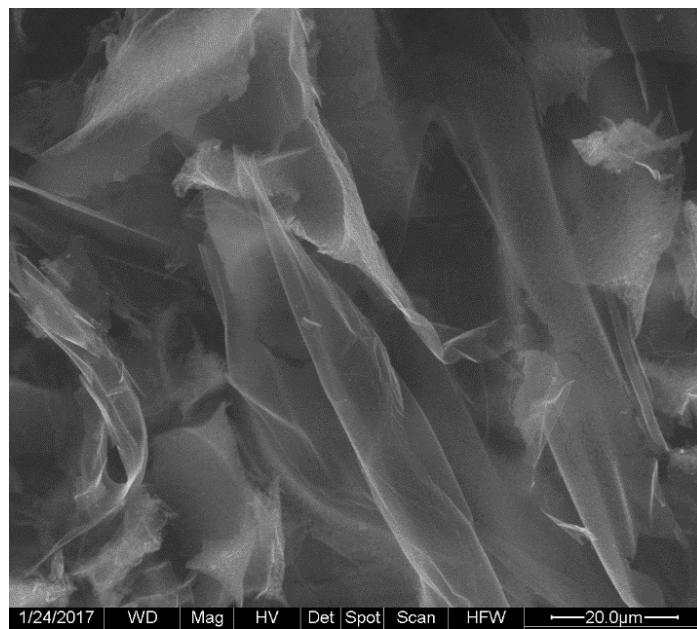


Рисунок 35. СЭМ фотография ГНП синтезированных методом СВС;
линейная шкала – 20 мкм.

На рисунке 36 и 37 представлены результаты рентгеновского и рамановского исследования используемых ГНП.

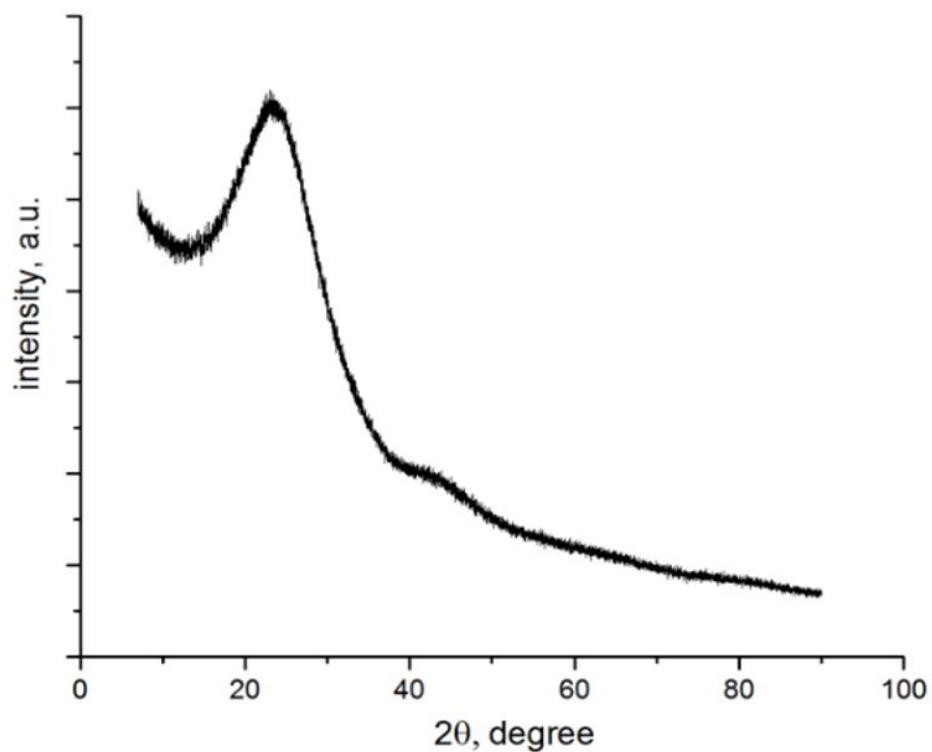


Рисунок 36. Результат рентгеновских исследований синтезированных ГНП.

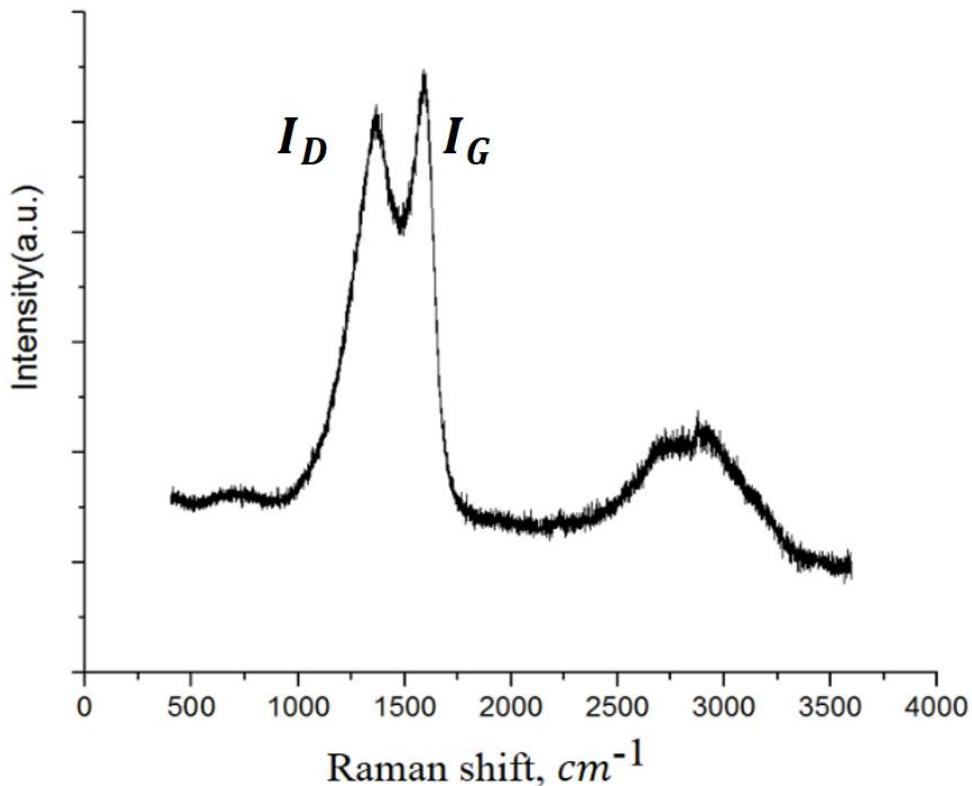


Рисунок 37. Результат рамановских исследований синтезированных ГНП.

Как видно из рисунка 36 на дифрактограмме наблюдается аморфное гало в области 23-25°, и отсутствуют типичные графитовые пики при 26 и 55°. Это позволяет исключить возможность получения графита в ходе СВС процесса. На рамановском спектре ГНП (рисунок 37) соотношение I_D/I_G составляет $\sim 1:1$, что свидетельствует о большой концентрации структурных дефектов, что совпадает с данными, полученными методом ПЭМ.

Определенные нами значения удельной поверхности частиц порошка ГНП равные $670\text{ m}^2/\text{г}$ методом многоточечного БЭТ и его плотности $\rho = 1,910\text{ г}/\text{см}^3$ методом гелиевой пикнометрии также хорошо совпадают с литературными данными для 2D углеродных структур [80].

3.2 Получение композиционного материала состава бутадиен-нитрильный каучук – ГНП

В предварительно нагретый до 50°C бутадиен-нитрильный каучук при перемешивании постепенно добавляли ГНП в виде порошка. Полученную композицию выдерживали в поле ультразвука при этой же температуре в течение 1 часа. После обработки ультразвуком в композицию при постоянном перемешивании добавляли расчётное количество отвердителя (1 моль отвердителя на 1 моль функциональных групп). В качестве отвердителя использовали метилированный гексаметилендиамин (МГМДА). Отвержденные образцы дегазировали в вакууме водоструйного насоса (10^{-1} мм. ртст) и выдерживали при температуре 20-25°C в течение суток; далее при 70-80°C в течение 5-6 часов. Из полученного материала изготавливали образцы размером 20x10 см и толщиной 2 мм, которые перед испытанием на разрывной машине образцы полимера выдерживали не менее 2 часов при комнатной температуре.

3.3 Исследование прочностных и теплофизических свойств композиционного материала бутадиен-нитрильный каучук – ГНП

В таблице 1 приведены данные по прочностным параметрам, полученным при комнатной температуре, как исходного, так и наполненного полимера. В этой же таблице представлены данные по сопротивлению раздиру и вязкости исходного полимера и композитов с ГНП на его основе.

Данные таблицы 1 демонстрируют, что при комнатной температуре введение в объем полимерной матрицы даже незначительных количеств ГНП обеспечивает существенный (до 67%) рост прочности материала при несущественном падении эластичности (относительное удлинение).

Повышение температуры испытаний до практически важной температуры 125°C приводит к существенному (примерно в 2 раза) снижению всех значений комплекса

упруго-прочностных параметров. Введение в объем полимерной матрицы модифицирующих добавок *GNP* (2-6 % масс) позволяет практически нивелировать падение прочностных свойств (по сравнению с чистым полимером), что должно обеспечивать удовлетворительное сохранение эксплуатационных параметров полимера в реальных условиях эксплуатации (таблица 1).

Таблица 1. Прочностные свойства, сопротивление раздиру исходного БНК и композитов на его основе, а также вязкость неотверженного полимера, модифицированного ГНП.

Показатель	Содержание графеновых нанопластин, масс. %					погрешность
	0	1	2	4	6	
Прочность при разрыве при 20°C, МПа	1,62	1,81	2,10	2,70	2,92	±0,05
Относительное удлинение при разрыве при 20°C, %	182	173	163	176	124	±0,07
Прочность при разрыве при 125°C, МПа	0,86	0,89	1,45	1,43	1,70	±0,05
Сопротивление раздиру, кН/м	7,4	7,6	11,0	11,4	11,7	±0,1
Динамическая вязкость при 25°C, Па*с	346	467	580	647	>1000	±0,1

Важной характеристикой, с точки зрения ресурса эксплуатации готовых изделий, является величина сопротивления раздиру. Это параметр характеризует вклад центров локального напряжения в объеме полимерной матрицы в прочностные свойства композитов. Чем эта величина больше, тем меньше дефектов в структуре композита и, соответственно, тем дольше срок эксплуатации готового изделия. Этот показатель для наполненного каучука выше в 1,5 раза уже начиная с добавки 2 масс. % ГНП.

Из отрицательных моментов введения ГНП в объем полимерной матрицы можно назвать рост динамической вязкости полимера при увеличении концентрации ГНП (табл. 1), что делает нецелесообразным получение композиционных материалов с содержанием ГНП выше 6%.

В таблице 2 представлены данные по температуре стеклования исходного и наполненного каучука.

Таблица 2. Температура стеклования исходного полимера и КМ с добавлением ГНП.

Показатель	Содержание ГНП, масс. %						погрешность
	исходный	1	2	4	6		
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	-59.3	-60.0	-61.4	-59.3	-61.1		± 1

Температура стеклования в определенной мере отражает особенности надмолекулярной организации полимерного материала. Полученные данные, приведённые в табл. 2, демонстрируют, что температура стеклования (T_c) не зависит от концентрации ГНП.

Наблюдаемая нами независимость температуры стеклования от содержания ГНП в объеме полимерной матрицы позволяет исключить появление дополнительных интерфейсных связей (связей макроцепь – частица наполнителя) в полимерной матрице, с формированием которых, как правило, связывают

достижение эффекта усиления полимерной матрицы высокодисперсными наполнителями [81,82].

Наличие неравновесных структур – структурных дефектов в объеме полимера (центров локального напряжения) неизбежно образующихся в объеме полимера в процессе его синтеза и переработки приводит к тому, что прочность реального полимера всегда много ниже его теоретической прочности [83]. Сопоставляя два экспериментальных факта – рост прочностных характеристик наполненного полимера и независимость температуры стеклования от количества наполнителя – непротиворечиво можно предположить, что ГНП преимущественно распределяются по элементам структурных дефектов полимерной матрицы.

В работе также были проведены сопоставительные определения значения краевого угла смачивания для исходного полимера и композиционного материала. При измерении краевого угла смачивания исходного полимера оказалось, что разброс значений краевого угла смачивания при измерении в разных точках поверхности не позволяет с удовлетворительной точностью вывести его среднее значение (значения варьировались от 78 до 89 градусов). С другой стороны, для образца, модифицированного 2 масс. % ГНП краевой угол смачивания, вырос до 110^0 , при этом разброс значений при измерении в разных точках поверхности не превышал 2^0 . Следует отметить, что энергетические характеристики поверхности тесно коррелируют с особенностями морфологии полимерной матрицы. Соответственно, можно заключить, что введение в объем полимерной матрицы модифицирующих добавок ГНП значительно улучшают ее однородность. Это заключение хорошо коррелирует с полученным выводом об улучшении изотропности полимерной матрицы, полученных при анализе данных по влиянию добавок ГНП на температуру стеклования.

При этом улучшается однородность полимерной матрицы, снижается число центров локального напряжения и, соответственно, растет сопротивление разрушающей нагрузке (рост прочности), что подтверждается измеренной плотностью образцов методом газовой пикнометрии. Из полученной плотности композитов были определены объемные доли ГНП (ν_2) в композитах по формуле:

$$\rho_k = \frac{\rho_{ГНП} * \rho_{БНК}}{\rho_{ГНП} * v_1 + \rho_{БНК} * (1 - v_1)}$$

откуда

$$v_1 = \frac{\rho_{ГНП} * \rho_{БНК} - \rho_k * \rho_{БНК}}{\rho_k * (\rho_{ГНП} - \rho_{БНК})}$$

$$v_2 = 1 - v_1$$

Где $\rho_{ГНП}=2$ – плотность ГНП, г/см³; $\rho_{БНК}=0,92$ – плотность исходного полимера, г/см³; ρ_k – плотность композита, г/см³; v_1 – объемная доля полимера в композите.

В таблице 3 представлены результаты измерений плотности исходного полимера и КМ с ГНП, а также результаты расчета объемной доли ГНП в КМ.

Таблица 3. Результаты измерения плотности исходного полимера и КМ с добавлением ГНП и результаты расчета объемной доли ГНП в КМ.

Показатель	Содержание ГНП, масс. %					погрешность
	исходный	1	2	4	6	
Плотность, г/см ³	0,92	0,926	0,930	0,941	0,952	±0,02
Объемная доля ГНП, %	0,077	0,095	0,02	0,041	0,062	

Рост плотности полимера с ростом концентрации ГНП свидетельствует об увеличении плотности упаковки материала, которая происходит за счет заполнения элементов свободного объема.

Для подтверждения предложенной модели распределения ГНП по элементам свободного объема в полимере было проведено исследование теплопроводности исходного полимера и КМ с ГНП на его основе методом монотонного охлаждения. Также был произведен расчет теплопроводности КМ с ГНП по модели Максвелла-Бюргера-Эйкена (МБЭ) [84]:

$$\lambda_k = \lambda_{БНК} * (1 + \frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_{ГНП}}{\lambda_{БНК}}\right) * L * v_2}{1 + (L - 1) * v_1})$$

Где λ_k – теплопроводность КМ, Вт/(м*K); $\lambda_{БНК} = 0,35$ теплопроводность исходного полимера, Вт/(м*K); $\lambda_{ГНП}=5$ теплопроводность ГНП перпендикулярно графеновым листам, Вт/(м*K); v_1 – объемная доля полимера в КМ; v_2 – объемная доля ГНП в КМ; $L=\frac{\lambda_{БНК}+2*\lambda_{ГНП}}{3*\lambda_{БНК}}$ – коэффициент для пластинчатых наполнителей.

Результаты измерений, а также результаты расчетов по данной модели представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты исследования теплопроводности исходного полимера и КМ с ГНП.

Показатель	Содержание ГНП, масс. %					погрешность
	исходный	1	2	4	6	
Теплопроводность, Вт/(м*K)	0,35	0,37	0,41	0,55	0,71	±5%
Теплопроводность по модели, Вт/(м*K)	–	0,44	0,48	0,58	0,68	

Приемлемое совпадение экспериментальных данных и теоретического расчета теплопроводности КМ с ГНП позволяет утверждать, что, распределяясь по элементам структурных дефектов (элементам свободного объема) полимерной матрицы, ГНП улучшают передачу тепла между пачками полимерных цепей, что и обуславливает рост теплопроводности.

Суммируя данные по прочностным и теплофизическим свойствам, включая сюда температуру стеклования, исходного полимера и КМ с ГНП можно предложить следующую модель распределения ГНП по объему полимерной матрицы (рисунок 38).

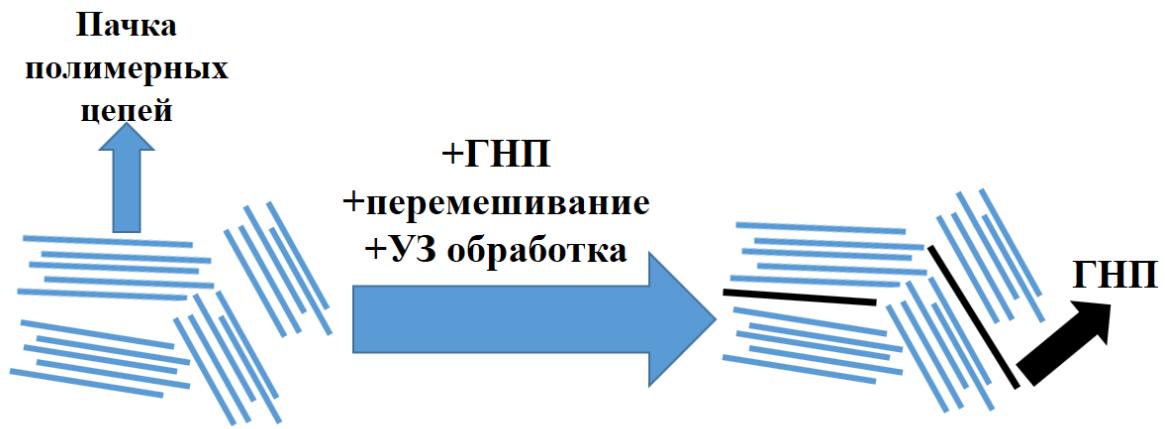


Рисунок 38. Модель распределения ГНП по объему полимерной матрице в КМ

Также нами проведены эксперименты по установлению влияния добавок ГНП на триботехнические параметры композиционных материалов.

Попытки измерения трибосвойств при сухом трении не увенчались успехом, как для исходного, так и для модифицированного ГНП полимера. Вследствие сильной адгезии полимера к металлу, нагрузка свыше 300 Н приводила к разрушению пленки. Целостность пленки при трибоиспытаниях удалось сохранить только нанесением масла на образцы (см. рисунок 39 и 40).

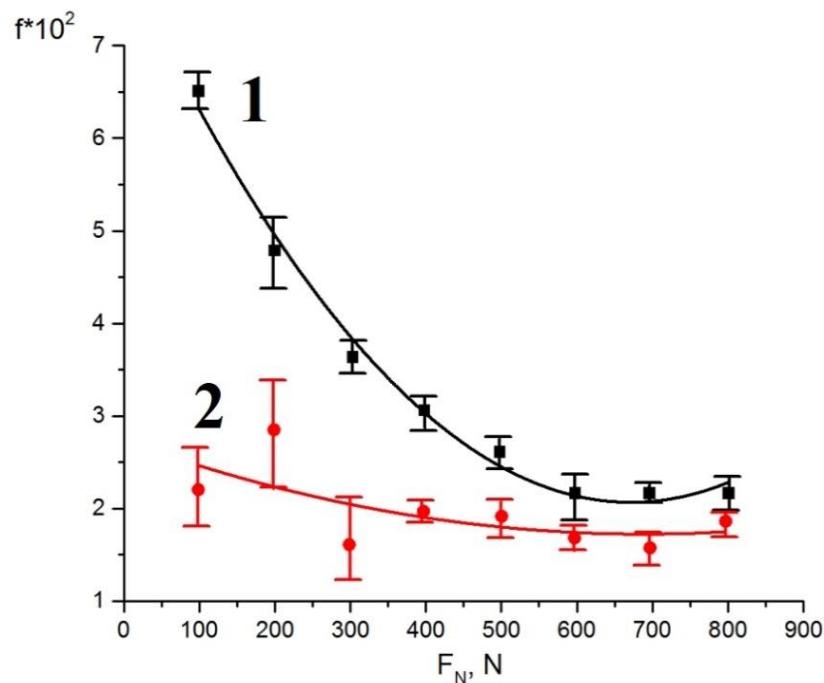


Рисунок 39. Коэффициент трения f в зависимости от нагрузки F_N при трении по стали и смазывании маслом И-40А: 1 – исходный БНК; 2 – композит с 4% ГНП.

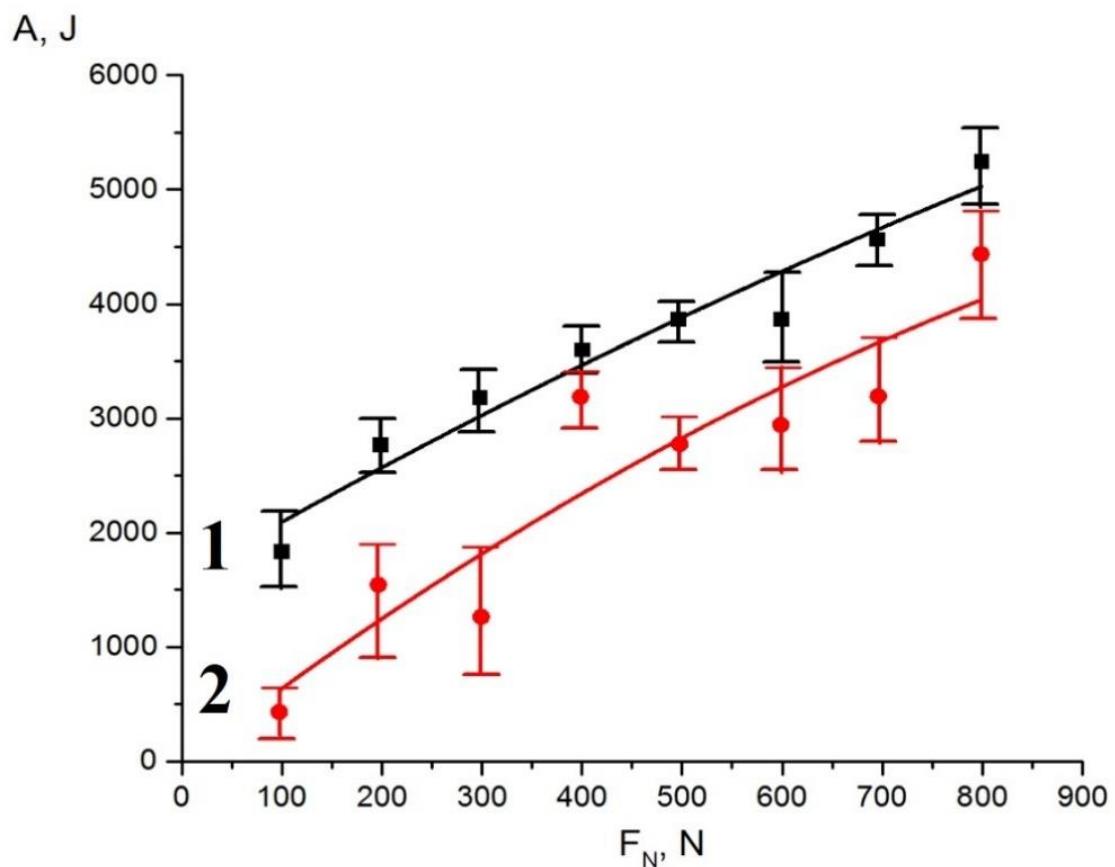


Рисунок 40. Работа против сил трения в зависимости от нагрузки F_N при трении по стали и смазывании маслом И-40А: 1 – исходный БНК; 2 – композит с 4% ГНП.

Данные рисунка 38 демонстрируют, что значения коэффициента трения, определенные для модифицированного полимера заметно ниже, значений, полученных для исходного полимера, во всем интервале приложенной нагрузки. В свою очередь, данные рисунка 39 демонстрируют, что и работа, затрачиваемая на преодоление силы трения у композиционного материала существенно меньше.

Полученные результаты вполне можно связать с увеличением поверхностной энергии полимера (увеличение краевого угла смачивания) вследствие которого масляная пленка надежно удерживается на поверхности даже при значительной нагрузке.

3.4 Выводы по главе 3

В данной главе приведены результаты использования ГНП для модификации низкомолекулярного бутадиен-нитрильного полимера. Это позволило повысить прочностные (прочность при разрыве на 67%, сопротивление раздиру на 58%), теплофизические (увеличение теплопроводности в 2 раза) и трибологические (падение коэффициента трения) свойства бутадиен-нитрильного каучука.

Важным результатом работы являлось расширение области температур работоспособности до практически важной температуры 125⁰C.

Анализ взаимодополняющих данных прочностных, теплофизических и триботехнических параметров позволило установить, что введение ГНП приводит к улучшению однородности структуры полимерной матрицы вследствие распределения частиц ГНП по областям структурных неоднородностей – центов локального напряжения.

Глава 4 Разработка метода получения и исследование гибридного материала состава ДНА-УНТ в виде порошка и устойчивой водной суспензии

4.1 Синтез гибридного материала состава ДНА-УНТ

В качестве исходного материала был взят ДНА марки “ТАН” (СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург) в виде порошка. На рисунке 41 показана структура агрегата ДНА микронного размера, состоящего, в свою очередь, из агломератов меньшего размера порядка 40-120 нм. Такая структура частиц была предложена в [85, 86]. Согласно предложенной модели, детонационные наноалмазы можно рассматривать как агрегаты фрактальной природы. Агрегат стабилизируется через водородные связи, образованные различными функциональными группами на внутренней поверхности частиц (CH_- , $\text{OH}-$).

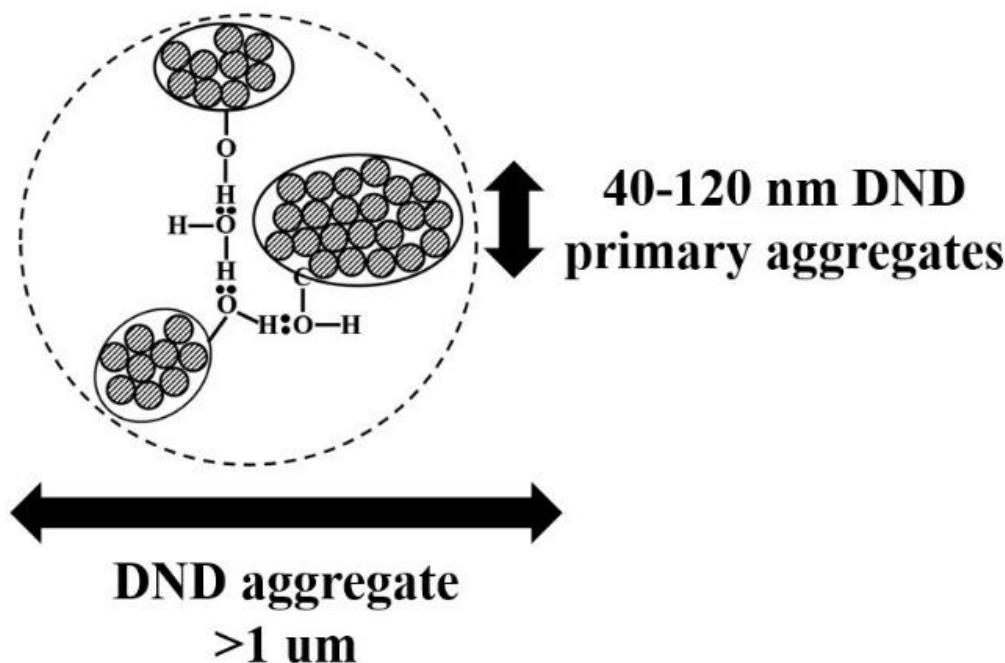


Рисунок 41. Структура агрегатов ДНА

Для получения гибридного материала на поверхности агрегатов ДНА были выращены МУНТ с помощью CCVD метода по аналогии с методом,

использованным для выращивания МУНТ на частицах алюминия. На рисунках 42-44 показана пошаговая схема синтеза гибридного материала.

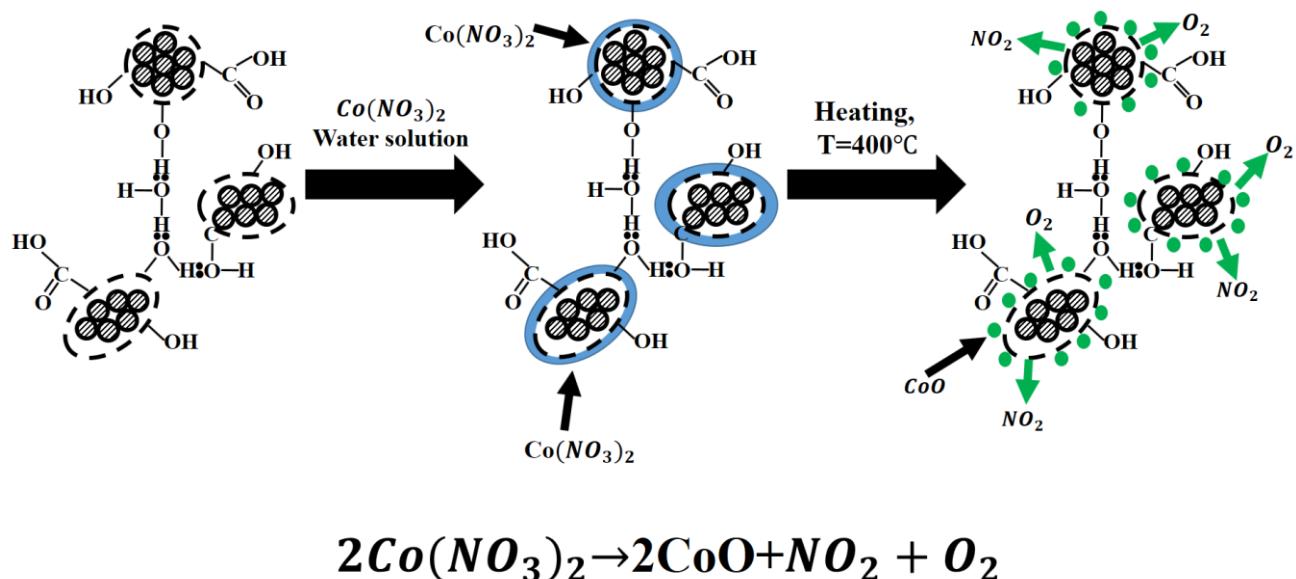


Рисунок 42. Схема синтеза гибридного материала состава ДНА-УНТ методом CCVD. Нанесение кобальтового катализатора на ДНА с последующим разложением до оксида кобальта.

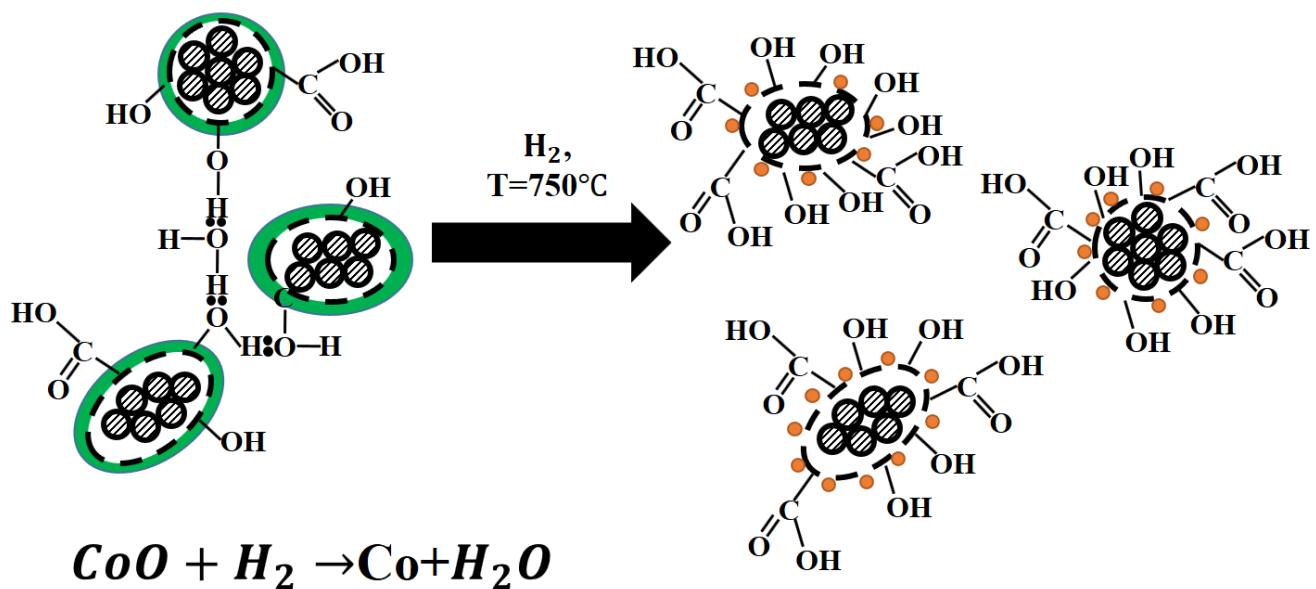


Рисунок 43. Схема синтеза гибридного материала состава ДНА-УНТ методом CCVD. Восстановление оксида кобальта до чистого кобальта.

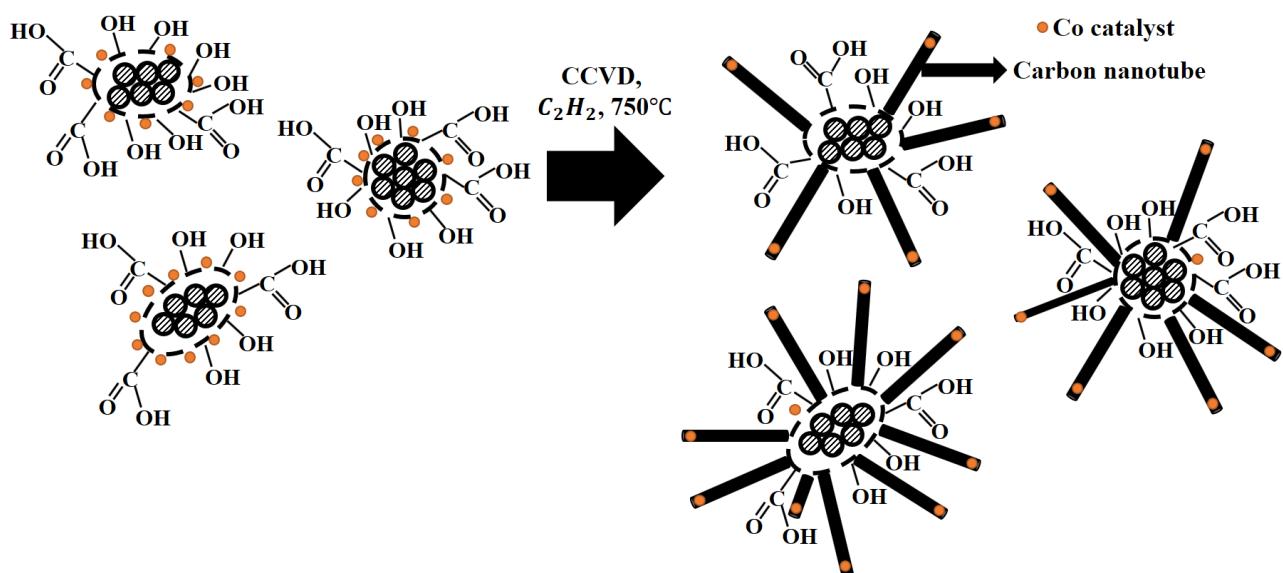


Рисунок 44. Схема синтеза гибридного материала состава ДНК-УНТ методом CCVD. Синтез УНТ на поверхности агрегатов ДНК.

На первой стадии нитрат кобальта осаждали на поверхности порошка ДНК, пропуская его водный раствор через слой порошка ДНК. Порошок агрегатов ДНК с осажденным нитратом кобальта отжигали в воздушной атмосфере при 400°C в течение 1 часа для химического разложения нитрата кобальта до оксида кобальта (рисунок 42). Затем полученный материал отжигали в водороде при температуре 750 °C в течение 2 часов для химического восстановления оксида кобальта до чистого кобальта (рисунок 43). Концентрация кобальта составляла 0,07 масс. %. УНТ синтезировались при температуре 750°C в течение 30 минут, в качестве источника углерода использовался ацетилен (рисунок 44).

Гибридный материал дополнительно отжигали в вакууме при 700°C. Этот процесс позволил утверждать, что УНТ химически связаны с поверхностью агломератов алмазов (а не из-за сорбции УНТ на поверхности агломератов ДНК). Концентрация УНТ составила 31 масс. %.

Полученный гибридный материал состава ДНК-УНТ далее будет называться FDND (fleecy DND).

4.2 Характеризация гибридного материала состава ДНА-УНТ

Используемый метод нанесения металла-катализатора позволяет равномерно распределить катализатор по поверхности частиц ДНА. На рисунке 45 представлены результаты исследования распределения металла-катализатора на поверхности ДНА.

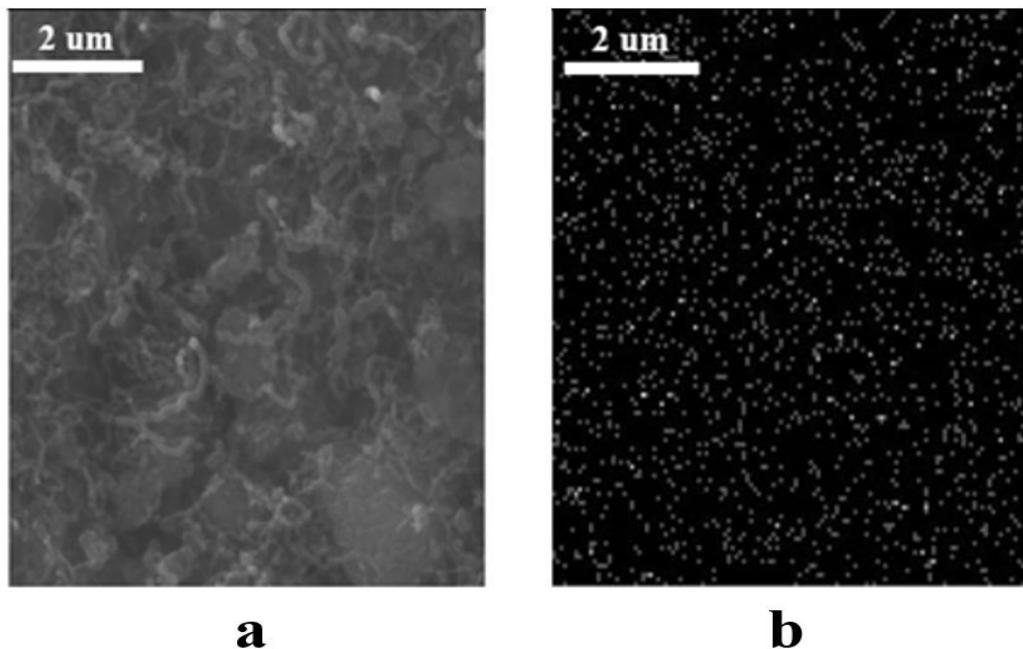


Рисунок 45. Результаты СЭМ-EDX исследования FDND. А – СЭМ изображение ДНА с выращенными на поверхности УНТ, линейная шкала – 2 мкм, В – карта распределения кобальтового катализатора, линейная шкала – 2 мкм.

На рисунке 45 видно, что кобальтовый катализатор равномерно распределён по поверхности частиц ДНА. Аналогичное распределение катализатора по поверхности частиц наблюдалось в [87], где никелевый катализатор осаждался на частицах алюминия.

С целью изучения структуры полученного гибридного материала были проведены СЭМ и ПЭМ исследования, результаты которых представлены на рисунках 46 и 47 соответственно.

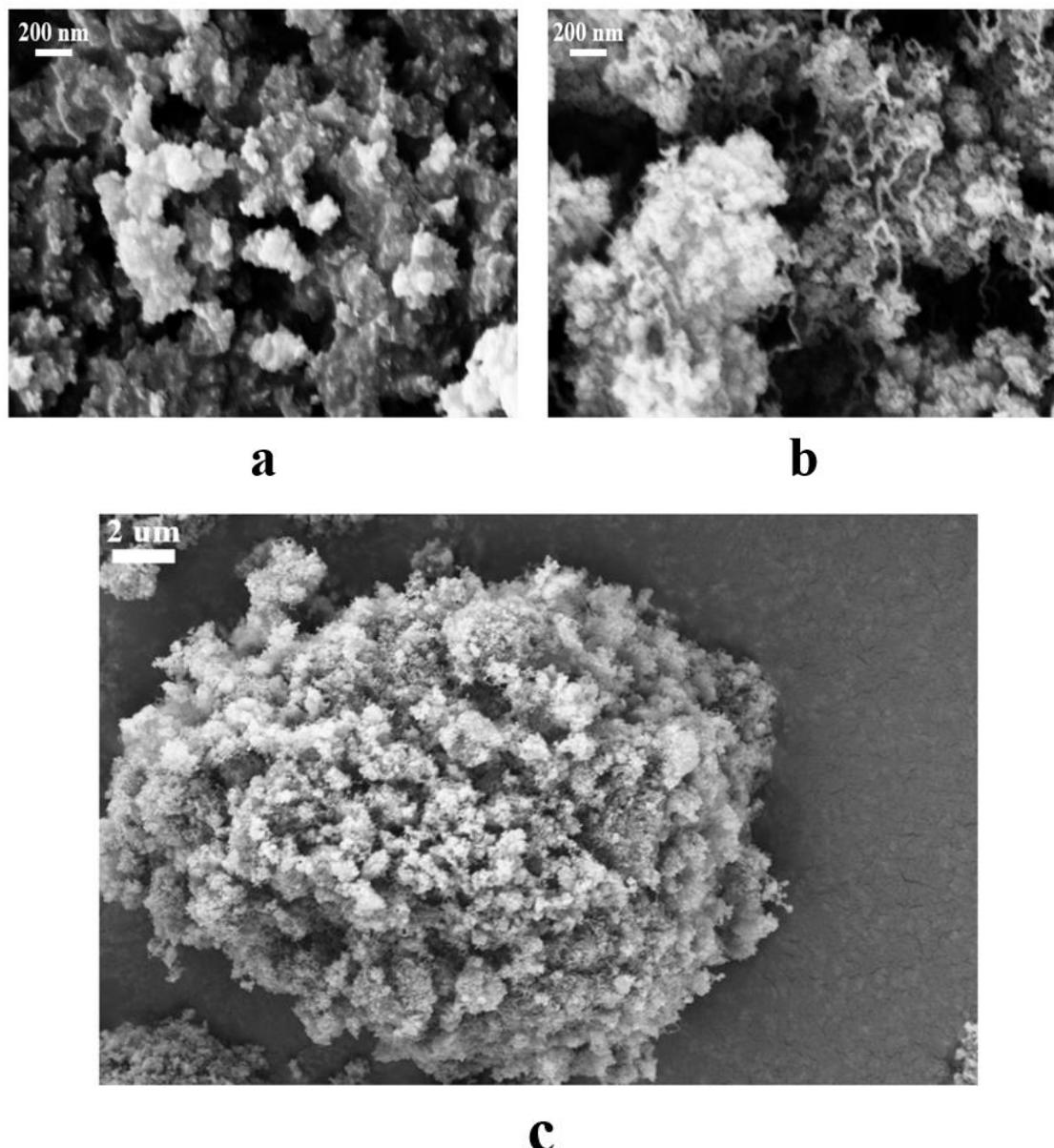


Рисунок 46. Результаты СЭМ исследования FDND . А – исходный порошок ДНК (УНТ отсутствуют), В - FDND (видны УНТ на поверхности ДНК), С – общий вид частицы FDND. Линейные шкалы: А, В - 200 нм, С - 2 мкм.

Как видно из рисунка 46С, УНТ равномерно покрывают агрегаты ДНК, напоминая структуру типа «морской еж».

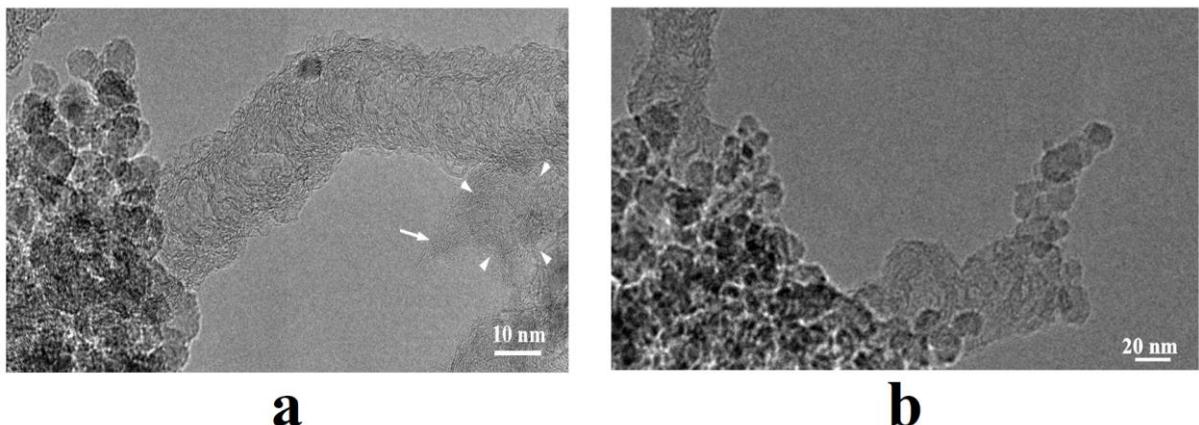


Рисунок 47. ПЭМ изображение FDND: А – линейная шкала - 10 нм, стрелками показана УНТ направленная перпендикулярно лучу; В – линейная шкала – 20 нм.

На рисунке 47А видна УНТ прикрепленная к поверхности агрегата ДНК. Диаметр синтезированных УНТ составил ~ 20 нм при длине $\sim 400\text{-}500$ нм. Синтезированные УНТ относятся к “бамбуковидным” УНТ. Подобные УНТ наблюдались в [88]. На рисунке 47А видна УНТ, ось которой параллельна электронному лучу, что позволяет увидеть стенки УНТ в виде концентрических окружностей т.е. синтезированные УНТ являются многостенными. На рис. 47А также хорошо видны агрегаты ДНК с размером частиц 4-8 нм. Рисунок 47А демонстрирует, что синтезированные УНТ химически связаны с поверхностью агломератов ДНК, что обуславливает стабильность и устойчивость гибридного материала к внешним воздействиям (отжиг, ультразвуковая обработка).

На рисунке 48 приведены результаты рентгеноструктурных исследований исходного ДНК и FDND.

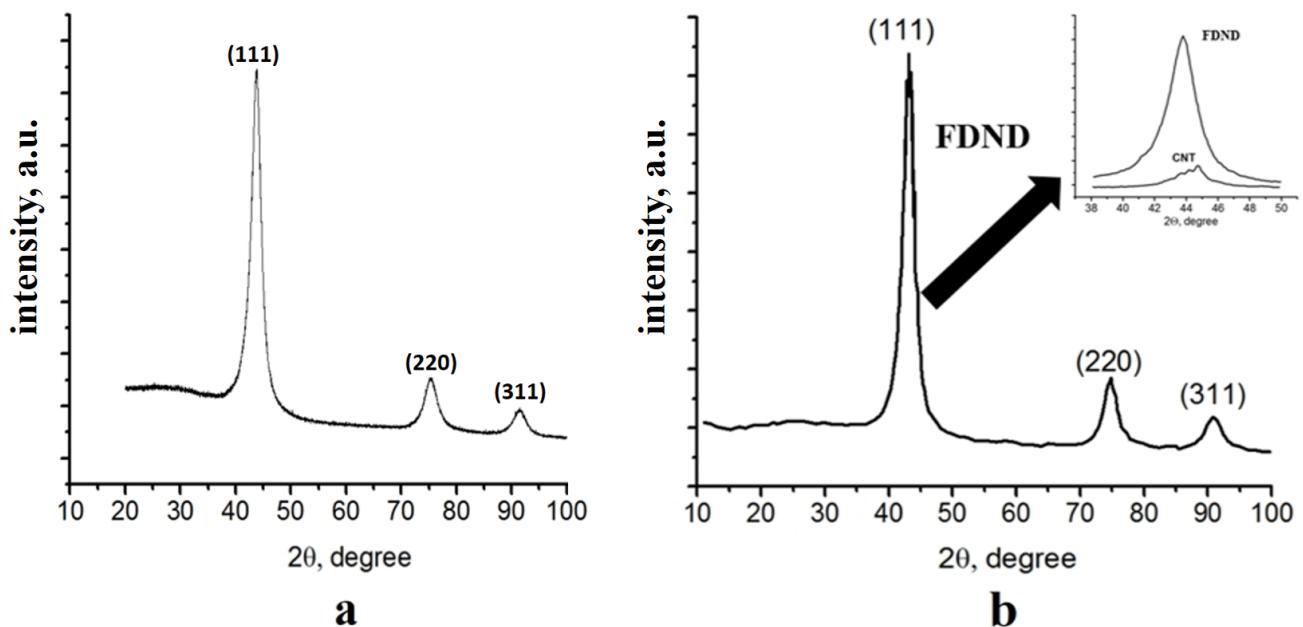


Рисунок 48. Результаты рентгеновского исследования. А – дифрактограмма исходного образца ДНК; В – дифрактограмма FDND. На вставке показана дифракционная картина образца FDND и МУНТ в области 43 градусов.

На рисунке 48В четко видны 3 характерных пика наноалмаза, что указывает на наличие ДНА в образце FDND. На вставке к рисунку 48В показана дифракционная картина в области 43 градуса образца FDND и порошка МУНТ производства компании «Нанотехцентр», Тамбов. Как видно из вставки на рисунке, сигнал имеющий отношение к алмазу на образцах FDND, перекрывает сигнал от порошка УНТ, пики которых расположены под теми же углами, но имеют гораздо меньшую интенсивность.

На рисунке 49 представлены результаты XPS исследований (исходного ДНА и FDND).

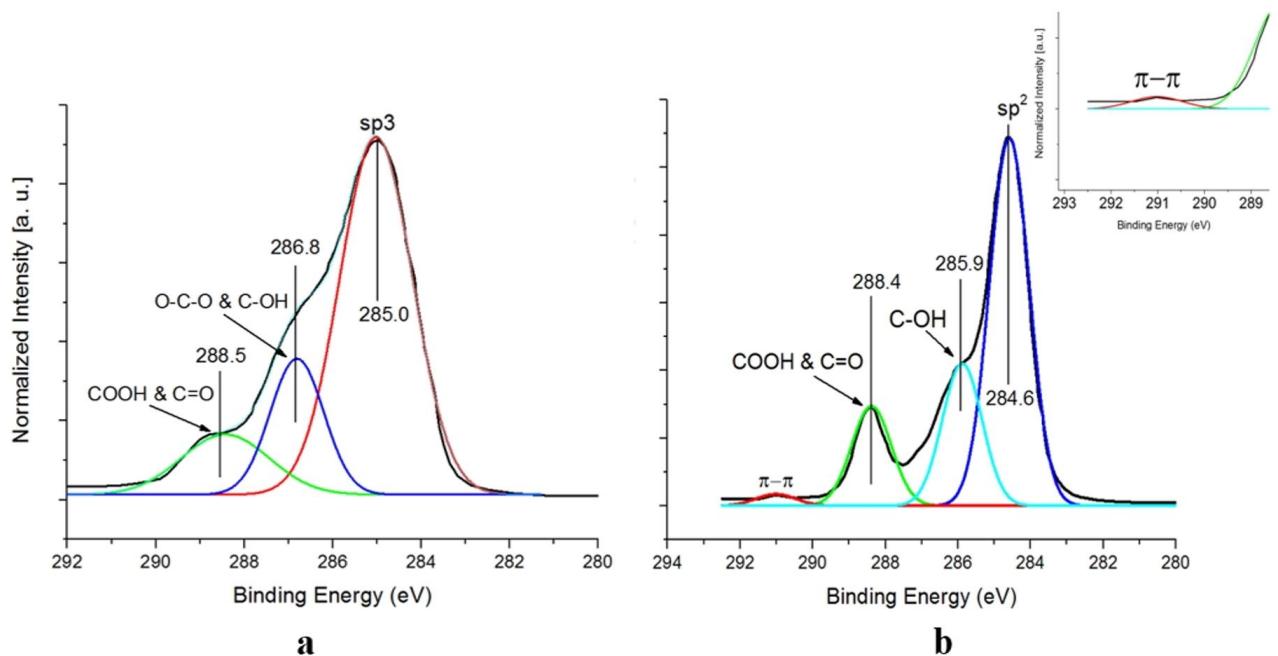


Рисунок 49. Результаты XPS исследования. А – деконволюция пика C 1s XPS спектра исходного DND; В - деконволюция пика C 1s XPS спектра FDND. На вставке показана $\pi-\pi$ -связь (291 эВ) образца FDND.

После разложения XPS-спектра C 1s исходного ДНК наблюдаются пики, характерные для sp₃ фазы (285,0 эВ [89]), ОСО и С-ОН групп (286,8 эВ [90]) и СООН и С = О групп (288,5 эВ [91]).

После разложения XPS-спектра C 1s FDND наблюдаются пики, характерные для фазы sp₂ (284,6 эВ [91]), групп С-ОН (285,9 эВ [90]) и групп С = О (288,4 эВ [91]) $\pi-\pi$ -связи (291 эВ [92]).

Такой спектр объясняется полным перекрытием поверхности ДНК МУНТ, поскольку метод XPS является поверхностной характеризацией материала, не более 1 мкм в глубину.

На рисунке 50 представлены результаты рамановских исследований исходного ДНК, УНТ синтезированных на алюминиевой подложке при аналогичных условиях CCVD процесса, что и FDND, а также самого FDND.

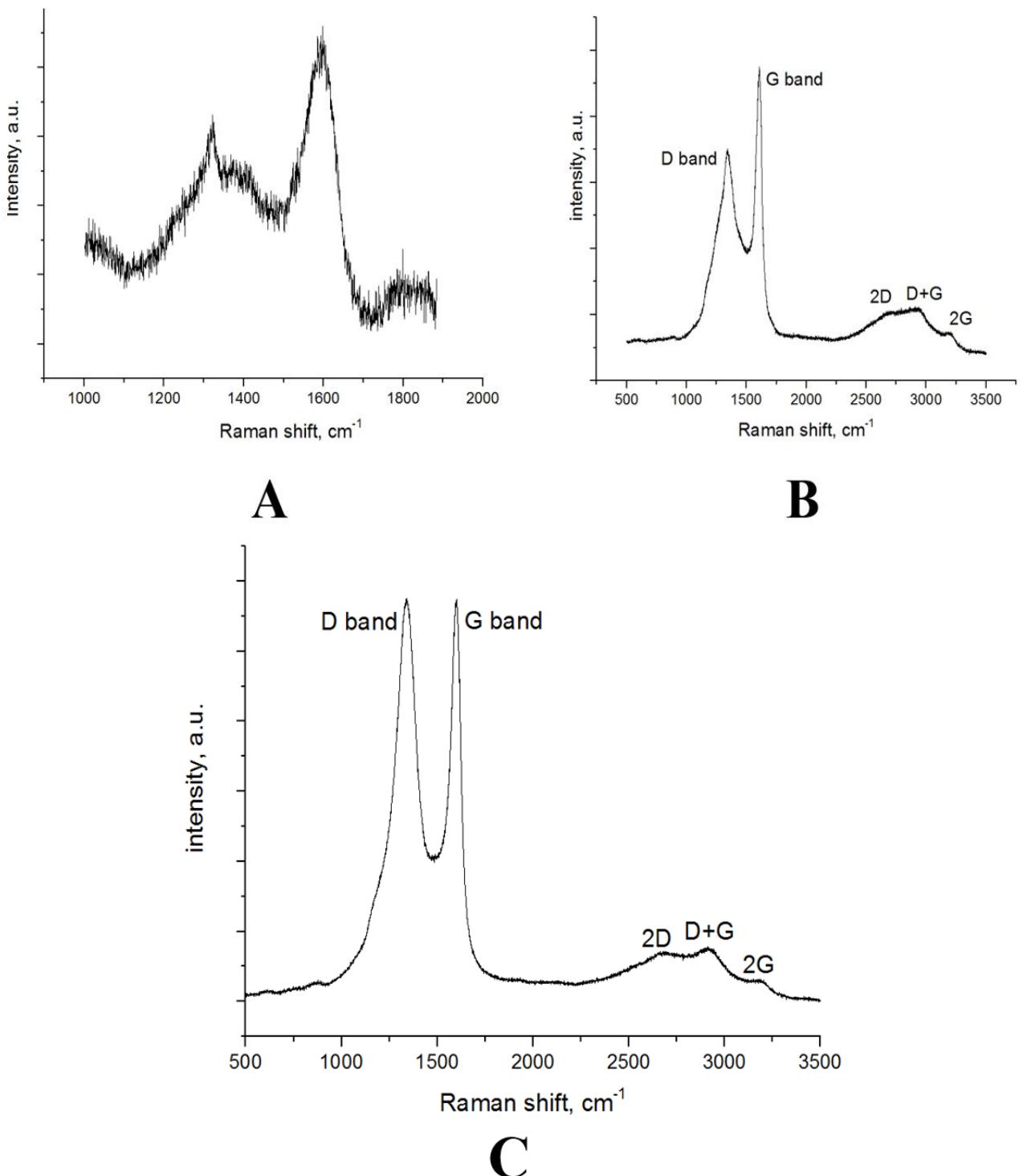


Рисунок 50. Рамановские спектры исходного ДНК (А), УНТ, синтезированных на частицах алюминия в тех же CCVD условиях что и FDND (Б) и FDND (С). Отмечены характерные пики МУНТ (1340 и 1590 см^{-1}).

На рисунке 50А показан типичный рамановский спектр исходного ДНК. На рамановском спектре УНТ синтезированных на алюминиевой подложке при тех же

условиях, что и FDND (рис. 50В), а также в рамановском спектре FDND (рис. 50С), присутствуют характерные пики многостенных нанотрубок (1340 и 1590 см^{-1}), которые наблюдались, например, в [57].

В рамановском спектре FDND не удалось обнаружить сигнал от наноалмазов, поскольку поверхность FDND полностью покрыта УНТ, и мы видим только сигнал от нанотрубок. Это объясняется тем, что пики ДНА находятся в тех же областях спектра, что и УНТ, однако, имеют куда меньшую интенсивность по сравнению с сигналом от УНТ. Отношение I_D/I_G составляет ~ 1 , что свидетельствует о наличии большого количества структурных дефектов. Это характерно для МУНТ, полученных методами CVD и CCVD, например в [57].

На рисунке 51 показана изотерма адсорбции азота порошком FDND, полученная методом многоточечного БЭТ.

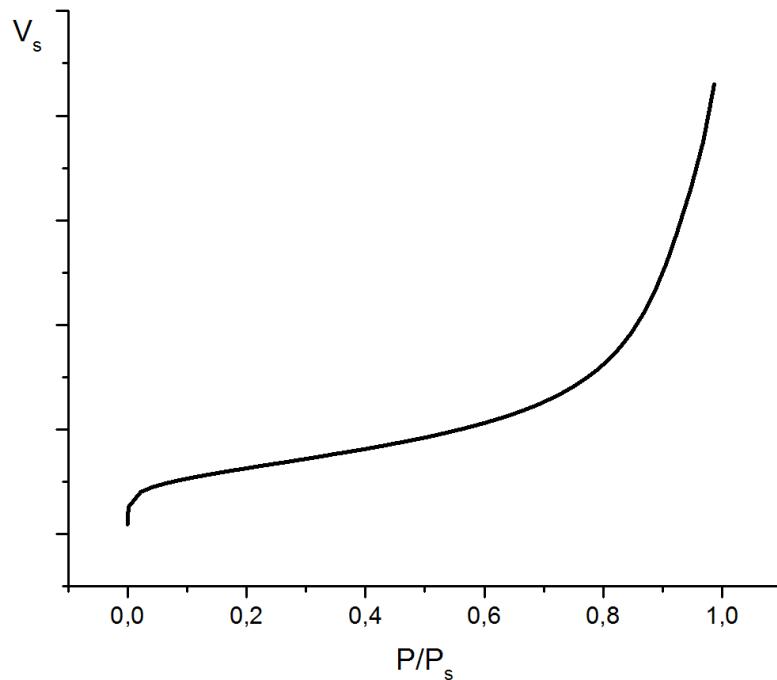


Рисунок 51. Изотерма адсорбции азота порошком FDND.

Как видно из рисунка 51, изотерма адсорбции азота соответствует 2-му типу изотермы согласно классификации IUPAC (непористые или макропористые вещества). Измерение удельной площади поверхности и пористости образца показало, что удельная площадь поверхности материала определённым методом

БЭТ составляет $225 \text{ м}^2/\text{г}$. Подобные величины удельной поверхности МУНТ наблюдались в [93]. Таким образом МУНТ полученные в работе имеют характерную для подобных объектов удельную поверхность. Было показано, что что удельная площадь поверхности для большинства образцов не превышает $200 \text{ м}^2/\text{г}$. В таблице 4 показано распределение пор в образце FDND по размеру и объему.

Таблица 4. Распределение пор по размерам и соответствующий им объем образца FDND.

Тип пор (по размеру)	Объем в порах, $\text{см}^3/\text{г}$
микропоры ($<2 \text{ нм}$)	0,01393
мезопоры ($2\text{-}50 \text{ нм}$)	0,44737
макропоры ($>50 \text{ нм}$)	0,20358
Итого	0,66488

Истинная плотность полученного материала FDND, измеренная с помощью гелиевой пикнометрии составила $2,504 \text{ г}/\text{см}^3$. При этом плотность исходного ДНА составляла $3,1354 \text{ г}/\text{см}^3$. Истинная плотность МУНТ составила $1,71 \text{ г}/\text{см}^3$. Полученные данные позволили нам оценить объемную долю УНТ в материале FDND. Объемная доля УНТ составляет около 44% от общего объема материала.

4.3 Исследование водной суспензии гибридного материала ДНА-УНТ

Водные суспензии исходного ДНА, ДНА, покрытых кобальтовым катализатором (ДНА+Со), а также FDND были получены путем ультразвуковой обработки соответствующих порошков в воде. Мощность ультразвука не превышала 190 Вт, а время - не более 60 с. Для исследований использовали водные суспензии с концентрацией частиц 0,05 масс. %.

Размер частиц исходного ДНК, покрытых кобальтовым катализатором (ДНК+Со), а также FDND измеряли методом динамического светорассеяния. Дисперсность частиц исходного ДНК в водной суспензии измеряли методом лазерной дифракции. Результаты измерений размера частиц полученных суспензий, а также их стабильности в деионизированной воде показаны на рисунке 52.

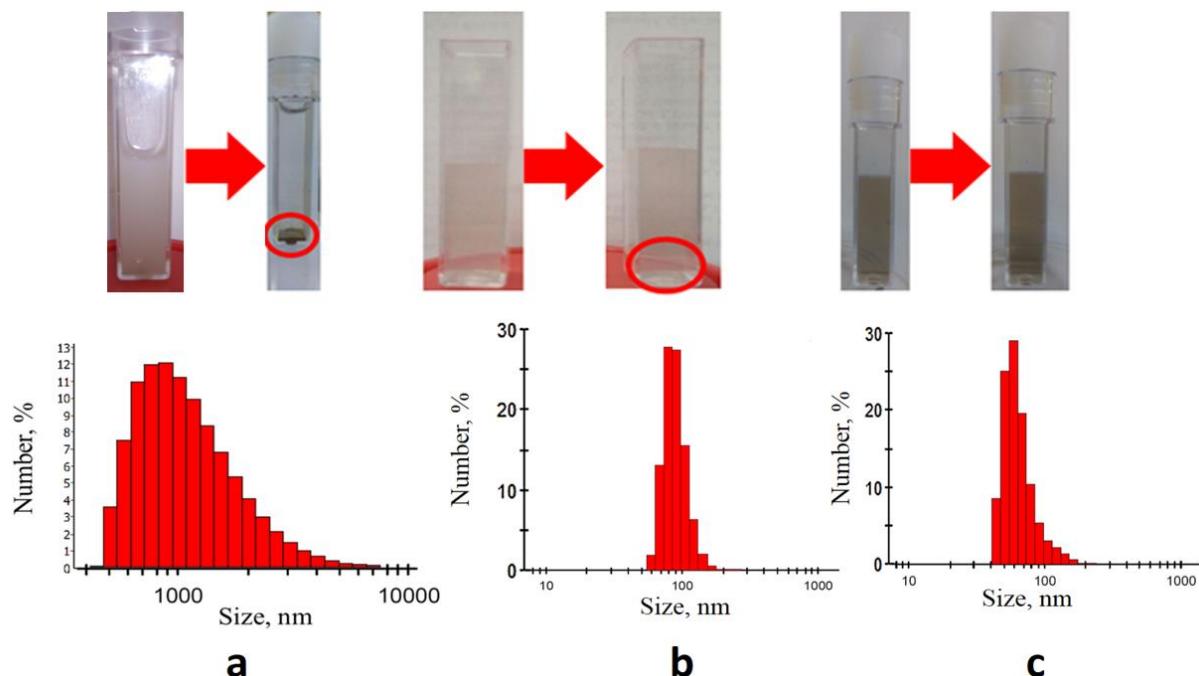


Рисунок 52. Изображения водных суспензий гибридного материала FDND и исходного ДНК, ДНК+Со, а также FDND в кюветах. А – суспензия ДНК через 5 мин после обработки ультразвуком и после 100 часов отстаивания (четко виден осадок), В – суспензия ДНК+Со через 5 мин после обработки ультразвуком и после 100 часов отстаивания (без осадка); С – суспензия FDND через 5 минут обработки ультразвуком и после 100 часов отстаивания (без осадка).

Как видно из рисунка 52, исходный ДНК (рисунок 52А) имеет средний размер частиц около 1 мкм и не образует устойчивых суспензий полностью выпадая в осадок. ДНК+Со и FDND (рисунок 52В, С) образуют устойчивые водные суспензии и имеют размер частиц характерный для устойчивых агломератов ДНК (50-80 нм). Стабильность водной суспензии FDND является неожиданным результатом из-за гидрофобных свойств УНТ. Также было установлено, что

сусpenзии ДНА+Со и FDND образуют обратимые сусpenзии, которые после сушки могут быть восстановлены с помощью УЗ обработки в воде.

Для объяснения механизма устойчивости полученных сусpenзий были измерен дзета-потенциал сусpenзий (см. таблицу 5). Измерить дзета-потенциал сусpenзии исходного ДНА не удалось из-за её нестабильности.

Таблица 5. Результаты измерений дзета-потенциала водных сусpenзий ДНА+Со и FDND.

Образец	Дзета-потенциал, мВ
ДНА+Со	+37,1
FDND	+40,3

Высокое значение дзета-потенциала (> 30 мВ) демонстрирует высокую разность потенциалов между дисперсионной средой (деионизированной водой) и неподвижным слоем жидкости, окружающим частицы ДНА+Со и FDND, что является причиной высокой стабильности частиц в воде. Факт неожиданной стабильности частиц FDND в воде объясняется открытием покрытой группами с лабильным протоном поверхности агрегатов ДНА, что обеспечивает стабильность частиц гибридного материала в воде. Открытие новой поверхности происходит из-за образования большого количества газов при восстановлении нитрата кобальта до чистого кобальта, что приводит к механическому разрушению агломератов ДНА.

Этот эффект усиливается ростом УНТ по всей поверхности агломератов ДНА, что приводит к дополнительному механическому разрушению слабосвязанных агрегатов ДНА. Возможность стабилизации частиц ДНА в воде путем поверхностной модификации агрегатов была продемонстрирована в работах [94, 95, 96]. Кроме того, стабильность гибридного материала FDND в воде можно

объяснить гидрированием поверхности во время отжига в водороде на стадии восстановления катализатора (оксид кобальта до чистого кобальта) [97].

Для подтверждения этой гипотезы были проведены исследования поверхностного состава групп образца FDND методом ИК-Фурье спектрометрии, результаты которых представлены на рисунке 53.

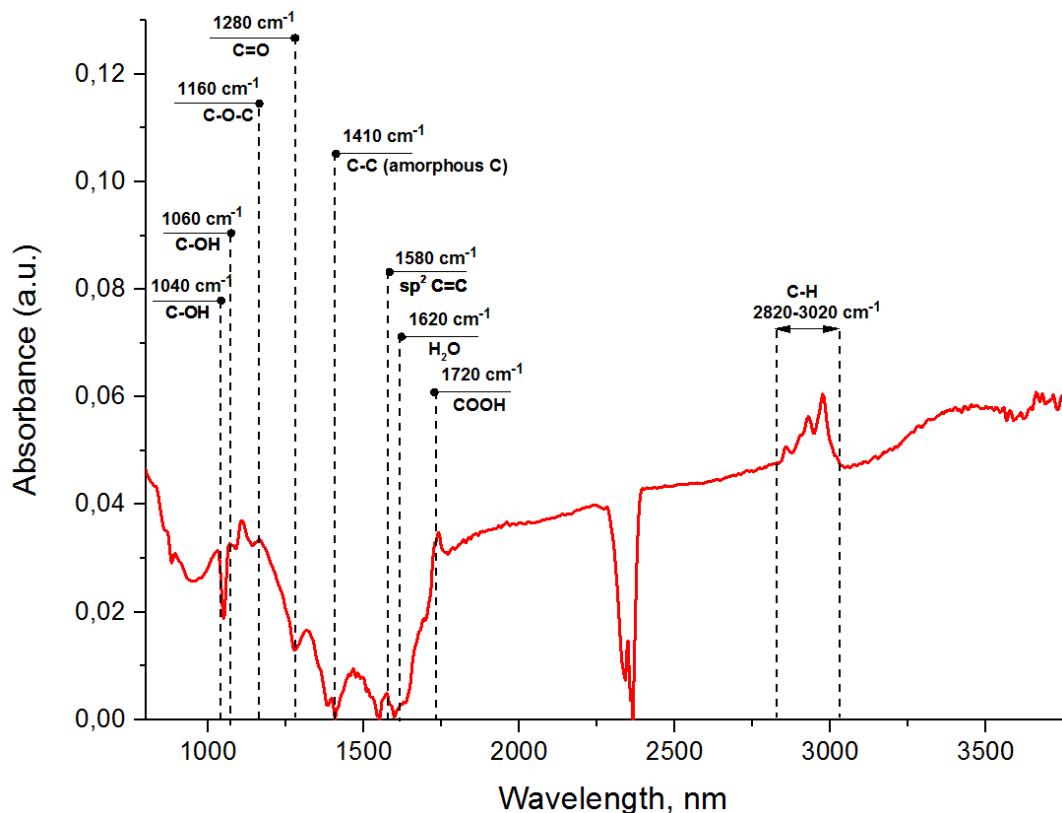


Рисунок 53. Результаты ИК-Фурье спектрометрии образца FDND.

Как видно из рисунка 53, в образце FDND были обнаружены гидрофильные группы С-OH, С = О и COOH, что объясняет стабильность образца FDND в воде. Образование этих групп связано с разложением нитрата кобальта на оксид кобальта сопровождающейся формированием сильных окислителей (рисунок 42).

Также были проведены исследования электропроводности полученных суспензий, результаты которых представлены в таблице 6.

Таблица 6 Результаты измерений электропроводности водных суспензий ДНА, DND+Co и FDND.

Водные суспензии	электропроводность, мкСм/см
Исходный ДНА	15
ДНА+Co	24
FDND	37

Измеренная электропроводность суспензии FDND составила 35 мкСм/см, что в 6 раз выше, чем электропроводность деионизированной воды (которая составляет 5,5 мкСм/см). Увеличение электропроводности можно объяснить высоким значением дзета-потенциала частиц FDND, которое, в свою очередь, характеризует двойной электрический слой на поверхности частиц. Высокое значение дзета-потенциала указывает на высокую разность потенциалов между дисперсионной средой и неподвижным слоем жидкости, что увеличивает электропроводность жидкости.

Кроме того, увеличению электропроводности жидкости способствует увеличение дисперсности частиц и их стабилизация в жидкости за счет увеличения числа носителей заряда подобно [98]. Кроме того, увеличение электропроводности суспензии FDND можно объяснить присутствием УНТ в гибридном материале. Этот факт открывает перспективы для использования водной суспензии FDND в электрохимии.

4.4 Выводы по главе 4.

В данной главе приведены результаты работы по возможности синтеза УНТ на поверхности агрегатов ДНА методом CCVD. Это позволяет получить гомогенный гибридный материал ДНА-УНТ в виде единого материала, а не в виде механической смеси. Используемый метод синтеза позволяет получать гибридный

материал в виде порошка, что позволит использовать его в качестве добавки в композиционные материалы. Было установлено, что гибридный материал, не смотря на гидрофобность УНТ, образует устойчивые водные суспензии с размером частиц 50-60 нм за счет функционализации поверхности гидрофильными группами на стадии восстановления металла-катализатора. Зафиксированный рост электропроводности (в 6 раз по сравнению с исходной водой) показывает перспективность полученной суспензии FDND в качестве объекта для использования в электрохимии.

Заключение

1) Разработан метод синтеза композиционного материала алюминий-УНТ с помощью ССВД процесса. Спеканием при высоком давлении и температуре получен КМ с твердостью 55-60НВ (в 2 раза выше чем у исходного алюминия), регулируемой теплопроводностью в диапазоне от 50-150 Вт/(м*K) и низкой плотностью 2,71 г/см³.

2) Установлено, что ключевым фактором во время спекания при высоком давлении и температуре, влияющим на свойства КМ алюминий-УНТ, является прикладываемая к системе мощность и продолжительность температурного воздействия, обуславливающие скорость образования карбида алюминия, изменяющего конечные свойства КМ.

3) Разработана и апробирована методика градуировки давления камере высокого давления основанная на использовании зависимости теплопроводности от температуры спекания зависящая от температуры плавления веществ при различных давлениях.

4) Путем создания КМ БНК с 1-6 масс. % ГНП удалось повысить прочность на разрыв бутадиен-нитрильного каучука на 80%, сопротивление раздиру на 58%, и теплопроводность на 102%.

5) Установлено, что композиционный материал состава бутадиен-нитрильный каучук – 6 масс. % графеновых нанопластин в отличие от исходного полимера по своим прочностным характеристикам (прочность при разрыве) пригоден к эксплуатации при 125°C.

6) Установлено, что графеновые нанопластины в композиционном материале состава бутадиен-нитрильный каучук – графеновые нанопластины распределяются по элементам свободного объема и не взаимодействуют с макроцепями полимера, тем самым снижая количество центров локального напряжения, что приводит к увеличению прочностных и теплофизических свойств.

7) Установлена возможность роста УНТ методом ССВД на устойчивых агрегатах ДНА.

8) Установлено, что устойчивость водной суспензии гибридного материала ДНА-УНТ обеспечивается латентными гидрофильными группами (-ОН, СООН и т.д.). на поверхности ДНА, которые образуются во время восстановления металла-катализатора в атмосфере водорода.

Список публикаций по теме диссертации

- 1) Кольцова Т.С., Шахов Ф.М., Возняковский А.А., Ляшков А.И., Толочко О.В., Насибулин А.Г., Рудской А.И., Михайлов В.Г., Получение компактного материала алюминий--углеродные нановолокна методом горячего прессования, Журнал технической физики, 2014, выпуск 11, стр. 47-51.
- 2) Скворцова, А. Н., Лычева, К. А., Возняковский, А. А., Кольцова, Т. С. Композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные углеродными нановолокнами //Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2015. – №. 3 (226).
- 3) Скворцова, А. Н., Лычева, К. А., Возняковский, А. А., Кольцова, Т. С., & Ларионова, Т. В. Механизмы упрочнения и свойства композиционных материалов с углеродными нановолокнами //Materials Physics and Mechanics. – 2016. – Т. 25. – №. 1. – С. 30-36.
- 4) Неверовская А.Ю., Отвалко Ж.А., Возняковский А.А., Рюткянен Е.А., Возняковский А.П. Влияние 1d и 2d наноуглеродов на структуру и свойства низкомолекулярных бутадиен-нитрильных эластомеров // Известия СПБГТИ(ТУ). 2019. – 48(74). – С. 121-127.
- 5) Возняковский А.А., Кольцова Т. С., Кидалов С. В., Толочко О.В., Возняковский А. П., Кумсков А. Л. Синтез порошкового гибридного материала состава ДНА-МУНТ и его устойчивых водных наножидкостей //Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. – Т. 25. – №. 1. – С. 104-112.
- 6) А.П. Возняковский, А.А. Возняковский, И.В. Шугалей; Доступный синтез графена, как первый шаг получения сверхтвердых материалов нового поколения; Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, Вып. 20, – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017, С. 316-323.

7) Возняковский, А. А., Кидалов, С. В., Кольцова, Т. С., & Возняковский, А. П. Гибридный материал детонационных наноалмазов и углеродных нанотрубок. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, Вып. 19, – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2016, С. 156-162.

Патенты:

Возняковский А.А., Кидалов С.В., Кольцова Т.С., Толочко О.В. Российский патент №2676117, приоритет от 07.02.2017 “Способ получения нанокомпозитного материала на основе алюминия”.

Список используемых сокращений

ГНП – графеновые нанопластины

ГУМ – гибридный углеродный материал

ДНА – детонационные наноалмазы

КМ – композиционный материал

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ОГ – оксид графена

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УНМ – углеродный наноматериал

УНТ – углеродные нанотрубки

УЗ – ультразвуковая обработка

АЛМ – композит алюминий УНТ

CCVD – каталитическое осаждение из газовой фазы

CVD – осаждение из газовой фазы.

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

HFCVD – химическое осаждение из газовой фазы

PECVD – плазменное осаждение из газовой фазы

X-RAY – рентгеновская спектроскопия

XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Список литературы

1. Kumar H. G. P., Xavior M. A. Graphene reinforced metal matrix composite (GRMMC): a review //Procedia Engineering. – 2014. – Т. 97. – С. 1033-1040.
2. Mittal G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Т. 21. – С. 11-25.
3. Singla D., Amulya K., Murtaza Q. CNT reinforced aluminium matrix composite-a review //Materials Today: Proceedings. – 2015. – Т. 2. – №. 4-5. – С. 2886-2895.
4. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. Физические величины //Справ., М.: Энергоатомиздат. – 1991.
5. Гуляев А. П. Металловедение: Учебник для вузов.– 6-е изд., перераб. и доп.– М //Металлургия. – 1986. – С. 43. –395 с.
6. Белецкий В. М., Кривов Г. А. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение) //К.: КОМИНТЕХ. – 2005.
7. Алюминий Х. Д. Е. Свойства и физическое металловедение: Справочник. М //Металлургия. – 1989. – Т. 8. – 495 с.
8. Ю.А. Абузин, Функциональные металлические композиционные материалы и технологии в машиностроении, АС. Материалы в машиностроении, 6(69), 2010
9. Nair S. V., Tien J. K., Bates R. C. SiC-reinforced aluminium metal matrix composites //International Metals Reviews. – 1985. – Т. 30. – №. 1. – С. 275-290.
10. Sahin Y. Preparation and some properties of SiC particle reinforced aluminium alloy composites //Materials & design. – 2003. – Т. 24. – №. 8. – С. 671-679.
11. Kumar G. B. V. et al. Studies on Al6061-SiC and Al7075-Al₂O₃ metal matrix composites //Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2010. – Т. 9. – №. 01. – С. 43.
12. Kok M. Production and mechanical properties of Al₂O₃ particle-reinforced 2024 aluminium alloy composites //Journal of Materials Processing Technology. – 2005. – Т. 161. – №. 3. – С. 381-387.

13. Tatar C., Özdemir N. Investigation of thermal conductivity and microstructure of the α -Al₂O₃ particulate reinforced aluminum composites (Al/Al₂O₃-MMC) by powder metallurgy method //Physica B: Condensed Matter. – 2010. – Т. 405. – №. 3. – С. 896-899.
14. Baradeswaran A., Perumal A. E. Influence of B4C on the tribological and mechanical properties of Al 7075–B4C composites //Composites Part B: Engineering. – 2013. – Т. 54. – С. 146-152.
15. Shirvanimoghaddam K. et al. Effect of B4C, TiB₂ and ZrSiO₄ ceramic particles on mechanical properties of aluminium matrix composites: Experimental investigation and predictive modelling //Ceramics International. – 2016. – Т. 42. – №. 5. – С. 6206-6220.
16. Kalaiselvan K., Murugan N., Parameswaran S. Production and characterization of AA6061–B4C stir cast composite //Materials & Design. – 2011. – Т. 32. – №. 7. – С. 4004-4009.
17. J. G. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed.; McGrawHill, New York, 2004
18. O. Lourie, H. D. Wagner, *J. Mater. Res.* **1998**, 13(9), 2418. DOI: 10.1557/JMR.1998.0336.
19. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, *Nano Lett.* **2006**, 6, 96. DOI: 10.1021/nl052145f.
20. Balandin A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene //Nano letters. – 2008. – Т. 8. – №. 3. – С. 902-907.
21. Lee C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene //science. – 2008. – Т. 321. – №. 5887. – С. 385-388.
22. Zhu Y. et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications //Advanced materials. – 2010. – Т. 22. – №. 35. – С. 3906-3924.
23. <https://www.acsmaterial.com/carbon-nanotube-sponges.html>
24. Fatima S. et al. The high photocatalytic activity and reduced band gap energy of La and Mn co-doped BiFeO₃/graphene nanoplatelet (GNP) nanohybrids //RSC Advances. – 2017. – Т. 7. – №. 57. – С. 35928-35937.
25. <https://www.energia.mta.hu/~czigany/fullerene.htm>

26. Kwon H. et al. Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials //Composites Science and Technology. – 2010. – T. 70. – №. 3. – C. 546-550.
27. George R. et al. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites //Scripta Materialia. – 2005. – T. 53. – №. 10. – C. 1159-1163.
28. Wu J. et al. Mechanical and thermal properties of carbon nanotube/aluminum composites consolidated by spark plasma sintering //Materials & Design. – 2012. – T. 41. – C. 344-348.
29. Bakshi S. R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites-a review //International Materials Reviews. – 2010. – T. 55. – №. 1. – C. 41-64.
30. George R. et al. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites //Scripta Materialia. – 2005. – T. 53. – №. 10. – C. 1159-1163.
31. Esawi A. M. K. et al. The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2011. – T. 42. – №. 3. – C. 234-243.
32. Zhou W. et al. Interface and interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites //Carbon. – 2016. – T. 96. – C. 919-928.
33. Bisht A. et al. Strengthening mechanism in graphene nanoplatelets reinforced aluminum composite fabricated through spark plasma sintering //Materials Science and Engineering: A. – 2017. – T. 695. – C. 20-28.
34. Rashad M. et al. Effect of graphene nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method //Progress in Natural Science: Materials International. – 2014. – T. 24. – №. 2. – C. 101-108.
35. Mittal G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – T. 21. – C. 11-25.
36. Mochalin, V. N., & Gogotsi, Y. (2015). Nanodiamond–polymer composites. Diamond and Related Materials, 58, 161-171.

37. Ahmadi-Moghadam B. et al. Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites //Materials & Design (1980-2015). – 2015. – Т. 66. – С. 142-149.
38. Xia H., Song M. Preparation and characterization of polyurethane–carbon nanotube composites //Soft Matter. – 2005. – Т. 1. – №. 5. – С. 386-394.
39. Zhao J. C. et al. Thermal conductive and electrical properties of polyurethane/hyperbranched poly (urea-urethane)-grafted multi-walled carbon nanotube composites //Composites Part B: Engineering. – 2011. – Т. 42. – №. 8. – С. 2111-2116.
40. Zhang, Y., Choi, J. R., & Park, S. J. (2017). Thermal conductivity and thermo-physical properties of nanodiamond-attached exfoliated hexagonal boron nitride/epoxy nanocomposites for microelectronics. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 101, 227-236.
41. Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review //Progress in polymer science. – 2011. – Т. 36. – №. 7. – С. 914-944.
42. Михеев В. А., Сулаберидзе В. III., Мушенко В. Д. Зависимость теплопроводности композиционного материала на основе силикона от объемного содержания нитрида бора //Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2016. – Т. 59. – №. 4.
43. Moisala A. et al. Thermal and electrical conductivity of single-and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites //Composites science and technology. – 2006. – Т. 66. – №. 10. – С. 1285-1288.
44. Li Z. et al. Synergistic strengthening effect of graphene-carbon nanotube hybrid structure in aluminum matrix composites //Carbon. – 2015. – Т. 95. – С. 419-427.
45. Prasad K. E. et al. Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2009. – Т. 106. – №. 32. – С. 13186-13189.
46. Kwon H. et al. Mechanical properties of nanodiamond and multi-walled carbon nanotubes dual-reinforced aluminum matrix composite materials //Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Т. 632. – С. 72-77.

47. Subhani T. et al. Mechanical performance of epoxy matrix hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and nanodiamonds //Materials & Design. – 2015. – Т. 87. – С. 436-444.
48. Xiao X. et al. Synthesis of a Self-Assembled Hybrid of Ultrananocrystalline Diamond and Carbon Nanotubes //Advanced Materials. – 2005. – Т. 17. – №. 12. – С. 1496-1500.
49. Yang Q. et al. Selective growth of diamond and carbon nanostructures by hot filament chemical vapor deposition //Diamond and related materials. – 2004. – Т. 13. – №. 3. – С. 433-437.
50. N. Shankar, N.G. Glumac, M.F. Yu, S.P. Vanka, *Diamond Relat. Mater.* 2008, 17(1), 79.
51. Sun L. T. et al. Nanocrystalline diamond from carbon nanotubes //Applied physics letters. – 2004. – Т. 84. – №. 15. – С. 2901-2903.
52. Terranova M. L. et al. Controlled evolution of carbon nanotubes coated by nanodiamond: the realization of a new class of hybrid nanomaterials //Chemistry of materials. – 2005. – Т. 17. – №. 12. – С. 3214-3220.
53. Varga M. et al. Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies //Carbon. – 2017. – Т. 111. – С. 54-61.
54. Hens S. C. et al. Nanodiamond-assisted dispersion of carbon nanotubes and hybrid nanocarbon-based composites //Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. – Т. 3. – №. 1. – С. 75-82.
55. Jyothirmayee Aravind S. S., Ramaprabhu S. Graphene wrapped multiwalled carbon nanotubes dispersed nanofluids for heat transfer applications //Journal of Applied Physics. – 2012. – Т. 112. – №. 12. – С. 124304.
56. Pillari L. K. et al. Processing and characterization of graphene and multi-wall carbon nanotube-reinforced aluminium alloy AA2219 composites processed by ball milling and vacuum hot pressing //Metallography, Microstructure, and Analysis. – 2017. – Т. 6. – №. 4. – С. 289-303.
57. Ivanova M. V. et al. Pharmaceutical characterization of solid and dispersed carbon nanotubes as nanoexcipients //International journal of nanomedicine. – 2012. – Т. 7. – С. 403.

58. Okpalugo T. I. T. et al. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs //Carbon. – 2005. – Т. 43. – №. 1. – С. 153-161.
59. Kim I. Y. et al. Friction and wear characteristics of the carbon nanotube–aluminum composites with different manufacturing conditions //Wear. – 2009. – Т. 267. – №. 1-4. – С. 593-598.
60. Chu P. K., Li L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films //Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Т. 96. – №. 2-3. – С. 253-277.
61. Hosford W. F. Mechanical behavior of materials. – Cambridge university press, 2010.
62. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие для студ., обуч. по спец. 210602 "Наноматериалы"/ЭГ Раков.-Москва //Логос. – 2006. – Т. 21. – С. 359-369.
63. Беляев А. И., Бочвар О. С., Буйнов Н. Н. Металловедение алюминия и его сплавов //М.: Металлургия. – 1983.
64. Kelly A., Tyson W. R. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1965. – Т. 13. – №. 6. – С. 329-350.
65. Yang H. S. et al. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia //Acta Materialia. – 2002. – Т. 50. – №. 9. – С. 2309-2317.
66. Yang H. S. et al. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia //Acta Materialia. – 2002. – Т. 50. – №. 9. – С. 2309-2317.
71. William S. et al. Preparation of graphitic oxide //J. Am. Chem. Soc. – 1958. – Т. 80. – №. 6. – С. 1339-1339.
72. Losurdo M. et al. Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Т. 13. – №. 46. – С. 20836-20843.
73. Chen X., Zhang L., Chen S. Large area CVD growth of graphene //Synthetic Metals. – 2015. – Т. 210. – С. 95-108.
74. Othman M. et al. Low-temperature plasma-enhanced chemical vapour deposition of transfer-free graphene thin films //Materials Letters. – 2015. – Т. 158. – С. 436-438.
75. Wang J. J. et al. Free-standing subnanometer graphite sheets //Applied physics letters. – 2004. – Т. 85. – №. 7. – С. 1265-1267.

76. Hass J., De Heer W. A., Conrad E. H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene //Journal of Physics: Condensed Matter. - 2008. - T. 20. - №. 32. - C.323202
77. De Heer W. A. et al. Epitaxial graphene //Solid State Communications. – 2007. – T. 143. – №. 1-2. – C. 92-100.
78. Li C. et al. Scalable self-propagating high-temperature synthesis of graphene for supercapacitors with superior power density and cyclic stability //Advanced Materials. – 2017. – T. 29. – №. 7. – C. 1604690.
79. Азатян В. В. Неизотермические режимы разветвленно-цепных процессов и их химическое регулирование //Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – №. 12. – С. 1122-1141.
80. Stankovich S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide //carbon. – 2007. – Т. 45. – №. 7. – С. 1558-1565.
81. Тутов И. И., Кострыкина Г. И. Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989 г. 432 с.
82. Jean-Baptiste Donnet, Andries Dekker Carbon Black, Physics, Chemistry, and Elastomer Reinforcement, New York, 1976, 362 p.
83. Fukahori, Y., Generalized concept of the reinforcement of elastomers. Part 1: Carbon black reinforcement of rubbers. Rubber Chew. Technol. -2007. V.80. -P.701-725
84. Никитин А. В. и др. Модельные представления о теплопереносе в полимерных нанокомпозитах //Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. – 2014. – Т. 34. – №. 5 (176).
85. Voznyakovskii A. P. Self-organization in nanocomposites based on detonation nanodiamonds //Physics of the Solid State. – 2004. – Т. 46. – №. 4. – С. 644-648.
86. Shakun A. et al. Hard nanodiamonds in soft rubbers: Past, present and future–A review //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2014. – Т. 64. – С. 49-69.
87. He C. N. et al. Mechanical properties and microstructures of carbon nanotube-reinforced Al matrix composite fabricated by in situ chemical vapor deposition //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Т. 487. – №. 1-2. – С. 258-262.

88. Baaziz W. et al. Effect of nitriding/nanostructuration of few layer graphene supported iron-based particles; catalyst in graphene etching and carbon nanofilament growth //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – T. 16. – №. 30. – C. 15988-15993.
89. Varga M. et al. Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies //Carbon. – 2017. – T. 111. – C. 54-61.
90. Petrov I. et al. Detonation nanodiamonds simultaneously purified and modified by gas treatment //Diamond and Related Materials. – 2007. – T. 16. – №. 12. – C. 2098-2103.
91. Li M. et al. Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound //Carbon. – 2008. – T. 46. – №. 3. – C. 466-475.
92. Wang H. et al. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb (II) //Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – T. 316. – №. 2. – C. 277-283.
93. Poulsen S. S. et al. Multi-walled carbon nanotube physicochemical properties predict pulmonary inflammation and genotoxicity //Nanotoxicology. – 2016. – T. 10. – №. 9. – C. 1263-1275.
94. Voznyakovskii A. P., Dolmatov V. Y., Shumilov F. A. The influence of detonation synthesis conditions on surface properties of detonation nanodiamonds //Journal of Superhard Materials. – 2014. – T. 36. – №. 3. – C. 165-170.
95. Voznyakovskii A. P. et al. Surface modification of detonation nanodiamonds by the perfluorobutyl radical //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – T. 85. – №. 7. – C. 1090-1094.
96. Neverovskaya A. Y., Voznyakovskii A. P., Dolmatov V. Y. Structure of the dispersive medium and sedimentation resistance of suspensions of detonation nanodiamonds //Physics of the Solid State. – 2004. – T. 46. – №. 4. – C. 662-664.
97. Williams O. A. et al. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles //ACS nano. – 2010. – T. 4. – №. 8. – C. 4824-4830.
98. Sundar L. S. et al. Electrical conductivity enhancement of nanodiamond–nickel (ND–Ni) nanocomposite based magnetic nanofluids //International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2014. – T. 57. – C. 1-7.