Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures)

Научно-технический журнал

ISSN 1999-7590

http://www.issp.ac.ru/journal/composites

Издаётся с 2009 г.

Главный редактор профессор С.Т. Милейко

Редакционная коллегия

Алымов М.И., чл.-корр. РАН; Андриевский Р.А., проф.; Аннин Б.Д. академик; Бахвалов Ю.О., д-р. техн. наук; Викулин В.В., проф.; Георгиевский Д.В., проф.; Глезер А.М. проф.; Колобов Ю.Р. проф.; Костиков В.И. чл.-корр. РАН; Куперман А. М., проф.; Лурье С.А., проф.; Патлажан С.А., проф.; Победря Б.Е. проф.; Сапожников С.Б., проф.; Севастьянов В. Г. чл.-корр. РАН; Серебряков А.В., проф.; Сорина Т.Г., канд. техн. наук; Столин А.М., проф.; Шмотин Ю.Н., канд. техн. наук

Редакционный совет

Л.Р. Вишняков, проф. (Украина); С.В. Ломов, проф. (Бельгия); А.R. Bunsell, проф. (Франция); К.К. Chawla, проф. (США); T-W Chou, проф. (США); Sh. Du, проф. (КНР); T. Ishihara, д-р (Япония); А. Kelly, проф.(Англия); A. Kayama, проф. (Япония); W.M. Kriven, проф. (США); L.M. Manocha, проф. (Индия); V.M Orera, проф. (Испания); H. Schneider, проф. (Германия); K. Schulte, проф. (Германия); G.C. Sih, проф. (США); M. Singh, д-р (США); H.D. Wagner, проф. (Израиль)

оссия, 105264, Москва, л. Верхняя Первомайская, д. 49, корп. 1 офис 401. Іочтовый адресс: Россия, 105043, Москва, а/я 29 сел.: 7 495 780-94-73
ttp://www.machizdat.ru -mail: virste@dol.ru
иректор журнала: М.А.Мензуллов ёрстка: А.А.Мензуллов
o II lc 'e tt -1 []

Отпечатано: ООО «РПЦ ОФОРТ» г. Москва, пр-кт Будённого, 21 Заказ № Тираж 100 Цена – договорная

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций. Свидетельсво о регистрации средства массовой информации № ФС77-33449 от 08.10.2008.

Авторы опубликованных материалов несут полную ответственность за достоверность приведённых сведений, а также за наличие в них данных, не подлежащих открытой публикации. Материалы рецензируются.

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале, осуществляются только с разрешения редакции.

На первой стр. обложки: Рис. 3. Рентгеновский спектр, снятый со среднего сечения образца Н0071.

Из статьи: Получение силицид-молибденовых композитов методом внутренней кристаллизации.

Composites and Nanostructures

http://www.issp.ac.ru/journal/composites/

Editor-in-Chief Professor Sergei T. Mileiko

Editorial Board

Professor M.I. Alymov (Russia); Professor R.A. Andriyevskii (Russia); Professor B.D. Annin (Russia); Dr Yu.O. Bakhvalov, (Russia); Professor A.R. Bunsell (France); Professor K.K. Chawla (USA); Professor T-W Chou (USA); Dr T. Ishihara (Japan); Professor Sh. Du (China); Professor D.V. Georgievskii (Russia); Professor A.M. Gleser (Russia); Professor A. Kelly (UK) ; Professor A. Kayama (Japan); Professor Yu.R. Kolobov (Russia); Professor V.I. Kostikov (Russia); Professor W.M. Kriven (USA); Professor A.M. Kuperman (Russia); Professor S.V. Lomov (Belgium); Professor S.A. Lurie (Russia); Professor L.M. Manocha (India); Professor V.M. Orera (Spain); Professor S.A. Patlazhan (Russia); Professor B.E. Pobyedrya (Russia); Professor S.B. Sapozhnikov (Russia); Professor H. Schneider (Germany); Dr Shmotin Yu. N. (Russia); Dr T.G. Sorina (Russia); Professor A.M. Stolin (Russia); Professor K. Schulte (Germany); Professor A.V. Serebryakov (Russia) ; Professor V.G. Sevastyanov (Russia); Professor G.C. Sih (USA); Dr M. Singh (USA); Professor V.V. Vikulin (Russia); Professor L.R. Vishnyakov (Ukrain); Professor H.D. Wagner (Israel)

Established by:

Solid State Physics Institute Russian Academy of Sciences (ISSP RAS) and Science Technical Enterprise «Virag-Centre» LTD

ISSP RAS:

2, Institutskaya str., Chernogolovka, Moscow district., Russia, 142432 Tel./Fax: +7(49652)22493 http://www.issp.ac.ru/journal/composites/ Editor: Nelli Prokopenko

Publishing House:

STE Virag-Centre LTD 49/1, Verchnyaya Pervomayskaya str., Moscow, Russia, 105043. Phone: 7 495 780 94 73 http://www.mashizdat.ru

Director of journal M.A. Menzullov

Making-up A.A.Menzullov

Photo on the cover: *Fiq. 3. X-ray spectrum obtained from the middle section of specimen H0071. See a colour image on the cover page of the journal.* PRODUCING SILICIDE/MOLYBDENUM COMPOSITES BY USING INTERNAL CRYSTALLIZATION METHOD

СОДЕРЖАНИЕ

С.Т.Милейко, Н.И.Новохатская, А.М.Столин, П.М.Бажин

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИЦИД-МОЛИБДЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ

Показана принципиальная возможность использования метода внутренней кристаллизации, разработанного ранее в качестве основы технологии получения оксидных волокон в молибденовой матрице, - для получения силицид-молибденовых композитов. Демонстрация указанной возможности выполнена в серии экспериментов, в результате которых получены композиты с молибденовой матрицей и волокнами на основе Мо. Si. Полученные композитные образцы характеризуются структурой, типичной для волокнистых композитов, с некоторыми отличиями, связанными с особенностями выбранной системы волокно-матрица. Композиты характеризуются высокими величинами крипостойкости при температурах до 1400 °C. Они являются модельными, поскольку внастоящее время не обладают необходимой трещиностойкостью. Полученные результаты указывают на пути конструирования реальных высокожаропрочных композитов с металлической матрицей (с. 185-197; ил. 7).

В.Г.Севастьянов, Е.П.Симоненко, Н.П.Симоненко, Д.В.Гращенков,

С.Ст.Солнцев, Г.В.Ермакова, Г.М.Прокопченко, Е.Н.Каблов, Н.Т.Кузнецов

ПОЛУЧЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ

Показана перспективность применения гибридной методики синтеза нанокристаллического карбида кремния на основе золь-гель процесса гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода с образованием геля, ступенчатой сушки, карбонизации системы при умеренных температурах (с формированием высокодисперсной химически активной, максимально однородно распределенной системы «SiO₂ - C»), с последующим карботермическим синтезом для создания упрочняющей матрицы в объеме керамического карбидокремниевого материала (с. 198-211; ил. 11).

А.С.Смолянский, М.И.Иким, А.В.Желтова, С.М.Рындя, А.С.Шведов, Л.И.Трахтенберг

НАНО-/МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и смачиваемости по дистиллированной воде изучены закономерности взаимодействия электрохимически генерируемой озон-кислородной смеси с образцами ядерных фильтров на основе полиэтилентерефталатных плёнок в газовой и водной средах. Обнаружено протекание интенсивных процессов окислительной деструкции на поверхности и боковых стенках микропор при воздействии озона как в газовой, так и водной средах, что приводит к заметному увеличению их размеров. Показано, что изменение смачиваемости зависит от режима обработки озон-кислородной смесью: в газовой среде происходит гидрофобизация поверхности; в случае жидкофазного озонолиза установлено увеличение гидрофильности поверхности ядерных фильтров. Предложен механизм деструкции полиэтилентерефталата при воздействии озона в газовой фазе. В случае жидкофазного озонолиза деструкция может протекать по механизму щелочного гидролиза (с. 212-222; ил. 6).

В.А.Крючков, М.В.Крючков, Н.В.Выморков, Я.М.Портнова, Н.В.Бушанский, С.Н.Бушанский

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННЫХ

Описан способ получения полимерных нанокомпозитных материалов с использованием гранулированных углеродных многослойных нанотрубок (МУНТ). На примере двухслойных МУНТ, выращенных каталитическим пиролизом метана, описана технология получения гранул и нанокомпозитов на их основе. Представлены результаты исследования свойств МУНТ, гранул из них, а также нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Показано, что использование гранулированных МУНТ для получения нанокомпозитов позволяет по сравнительно простой технологии получать материалы с высокими механическими характеристиками (с. 223-229; ил. 7).

Матнишян А.А., Хачатрян Т.Т., Ахназарян Т.Л., Минасян Г.Г.

Исследованы закономерности окисления анилина персульфатом аммония в кислых водных средах в присутствии PbO₂. Изучено влияние PbO, на скорость реакции, особенности поликонденсации анилина и молекулярную массу образующегося полимера. Впервые получены электропроводные композиты полианилина с двуокисью свинца. Поликонденсация анилина и синтез его композитов с PbO, совмещены в одном реакторе. Метод позволяет получить композиты с ядром из PbO, и оболочкой из полианилина, а также регулировать содержание PbO, в композитах. Показано, что скорость поликонденсации анилина растёт пропорционально количеству PbO, в реакционной среде, а индукционный период реакции и молекулярная масса полианилина уменьшаются. Определены состав и свойства полученных продуктов (с. 230-237; ил. 2).

Исходжанова И.В., Быценко О.А., Антюфеева Н.В., Столянков Ю.В.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ РЕЗА НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ

ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ

При изучении влияния технологии реза образцов из полимерных композиционных материалов (ПКМ)на качество поверхности обнаружено, что, помимо известного вида дефектов (трещины), на обработанной поверхности присутствуют дефекты в виде сколов, которые также являются факторами, определяющими качество поверхности после механической обработки. Определены количественные параметры, характеризующие обнаруженный вид дефектов и предложена методика его оценки.

Представлен метод оценки качества реза из ПКМ после обработки резанием при использовании различных типов отрезного оборудования методом оптической микроскопии и количественного анализа видеоизображений с использованием программ «Image Expert Sequencer 4» и «Image Expert Pro 3х» (с. 238-244; ил. 6).

© ИФТТ РАН «Композиты и наноструктуры». 2014

CONTENS

S.T.Mileiko, N.I.Novokhatskaya, A.M.Stolin, P.M.Bazhin

V.G.Sevastyanov, E.P.Simonenko, N.P.Simonenko, D.V.Grashchenkov, S.St.Solntsev,

G.V. Ermakova, G.M. Prokopchenko, N.T. Kuznetsov

A.S.Smolyanskii, M.I. Ikim, A.V. Zheltova, S.M.Ryndya, A.S.Shvedov, L.I.Trakhtenberg

NANO/MICRO-STRUCTURAL CHANGES ON THE SURFACE OF NUCLEAR FILTERS PRODUCED

By means of scanning electron and atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and wettability by distilled water interaction of a electrochemically generated ozone-oxygen mixture with nuclear filters on the basis of polyethylene terephthalate was studied in the gas and water environment. Intensive course of oxidizing destruction processes on the surface and the side walls of the micropores when exposed to either gas or water in the ozone was found, which yields a noticeable increase in their size. It was shown that the wettability changes depended on the mode of the sample handling by ozone-oxygen mixture: in the gas phase the increase in the surface hydrophobicity occurs; in the case of liquid-phase ozonolysis the increase in the hydrophilicity of the surface nuclear filters was observed. The mechanism of destruction of polyethylene terephthalate when exposed to ozone in the gas phase is suggested. In the case of liquid-phase ozonolysis destruction can go on according to the mechanism of alkaline hydrolysis (p. 212-222; fig. 6).

Krychkov V.A., Krychkov M.V., Vymorkov N.V., Portnova Y.M., Bushansky N.V., Bushansky S.N.

PREPARATION OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES BY USING GRANULATED

A method for preparing polymeric nanocomposite materials by using granulated multi-walled nanotubes (MWCNT) is described. A fabrication technology of the granules and granules-based nanocomposites is disclosed by using as an example two-layered nanotubes. Properties of MWCNT's, their granules, and nanocomposites with epoxy resin ED-20 are described. It is shown that the use of granulated MWCNT in nanocomposites yields a relatively simple technology of materials with high mechanical characteristics (p. 223–229; fig. 7).

H.A.Matnishyan, T.T.Khachatryan, T.L.Hakhnazaryan , G.H.Minasyan

Iskhodzhanova I.V., Bytcenko O.A., Antyufeeva N.V., Stolyankov Y.V.

ASSESSMENT OF EFFECT OF CUTTING ON THE SURFACE QUALITY OF FIBRE REINFORCED

The method of the machine PCM cut quality assessment after processing by cutting when using different types of cutting and cutoff devices by optical microscopy and quantitative analysis of video images using Image Expert Sequencer 4 and Image Expert Pro 3x program packages (p. 238–244; fig. 6).

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИЦИД-МОЛИБДЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

С.Т.Милейко¹, Н.И.Новохатская¹, А.М.Столин², П.М.Бажин²

¹Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Россия ²Институт структурной макрокинетики и материаловедения РАН, Черноголовка Московской обл., Россия

(Поступила 12.12.2014, принята к печати 16.12.2014)

Аннотация

Показана принципиальная возможность использования метода внутренней кристаллизации, разработанного ранее в качестве основы технологии получения оксидных волокон в молибденовой матрице, для получения силицид-молибденовых композитов. Демонстрация указанной возможности выполнена в серии экспериментов, в результате которых получены композиты с молибденовой матрицей и волокнами на основе Mo₃Si. Полученные композитные образцы характеризуются структурой, типичной для волокнистых композитов, с некоторыми отличиями, связанными с особенностями выбранной системы волокно-матрица. Композиты характеризуются высокими величинами крипостойкости при температурах до 1400 °C. Они являются модельными, поскольку внастоящее время не обладают необходимой трещиностойкостью. Полученные результаты указывают на пути конструирования реальных высокожаропрочных композитов с металлической матрицей.

Ключевые слова: композиты, метод внутренней кристаллизации, силицидные волокна, тугоплавкие металлы, молибден, ползучесть

PRODUCING SILICIDE/MOLYBDENUM COMPOSITES BY USING INTERNAL CRYSTALLIZATION METHOD

S.T.Mileiko,¹ N.I.Novokhatskaya,¹ A.M.Stolin,² P.M.Bazhin²

¹Institute of Solid State Physics of RAS, Chernogolovka Moscow distr., Russia ²Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS, Chernogolovka Moscow distr., Russia

Abstract

There is shown a possibility to use the internal crystallysation method, which was developed earlier as a base for crystallisation of oxide fibres in a molybdenum matrix, to produce silicide/molybdenum composites. A series of the experiments resulted in obtaining composites with Mo₃Si-based fibres and molybdenum matrix. Composite specimens obtained have microstructures typical for fibrous composites with some peculiarities arisen as a result the particular fibre/matrix system under consideration. The composites are characterized by high creep resistance at temperatures up to 1400 °C. They are to be considered as model ones since at present they do not have sufficiently high fracture toughness properties. The results obtained show ways of designing real metal matrix composites for very high temperature use.

Keywords: composites, internal crystallization method, silicide fibres, refractory metals, molybdenum, creep

1. Введение

Существенная часть истории газотурбостроения – история разработки жаропрочных сплавов на основе никеля, температура использования которых в критически важных элементах турбины (прежде всего, ра-

бочая лопатка) определяет её кпд и эффективность газотурбинного двигателя в целом. Сплавы на основе никеля прошли этапы деформируемых, изотропых и направленно кристаллизованных литейных структур, дойдя до так называемых монокристаллических структур, при этом стабильность структур повышалась за счёт «тяжёлого» легирования (рений, рутений) с сответствующим ростом плотности, сказыващейся на удельных характеристиках сплавов.

Очевидно, что температура тела рабочей лопатки турбины, выполненной из никелевого сплава, вряд ли превысит 1100 °C, и потому задача разработки жаропрочных материалов на новых принципах уже представляется актуальной, и с течением времении её актуальность будет расти. Следует при этом заметить, что если в разработки никелевых сплавов в силу сложности проблемы были вовлечены единовременно десятки лабораторий и тысячи специалистов, то пул лабораторий, занятых поиском жаропрочных материалов на новых принципах – задача ещё более сложная - уже велик и со временем будет только расти.

Указанные поиски ведутся в настоящее время, главным образом, в двух напрвлениях:

- 1. Разработка сплавов на основе тугоплавких металлов, прежде всего, ниобия и молибдена;
- 2. Разработка композитов с керамической матрицей.

В первом направлении которое в последние примерно 25 лет переживает новый виток развития в связи с успехами в защите такого типа сплавов от окисления, достигнуты практически важные результаты. Основные усилия в этом направлении были сфокусированы на удовлетворении взаимно-противоречивых требований по жаростойкости (сопротивлению газовой коррозии), крипостойкости (сопротивлению ползучести) и трещиностойкости сплавов на основе ниобия и молибдена [1]. Компромисс в удовлетворении указанных требований достигнут путем введения в сплав силицидов тугоплавких металлов, при этом важным оказывается комбинирование различных силицидов [2]. Введение достаточно большого объёма силицидов ведёт к росту крипостойкости, но снижает трещиностойкость. Нужный баланс характеристик достигается тонкой подстройкой структуры, которая требует сложного легирования ниобия. Эти исследования позволили, в частности, разработать сплав, на основе ниобия, легированного кремнием, и содержащий Ti, Re, Cr, Al, Hf, Ru, а также, по крайней мере, один металл из группы W, Ta, Mo, в котором содержится металлическая фаза – ниобиевый сплав – и, по крайней мере, один силицид металла состава M₃Si или M₅Si₃, где M – по крайней мере один из элементов группы Nb, Hf, Ti, Mo, Ta, W и их комбинации [3].

Понимая возможные физические ограничения ниобия по максимальным рабочим температурам, работающие в этом направлении исследователи сконцентрировались в значительной мере на разработках молибденовых сплавов. К достижению нужного баланса сопротивления ползучести, жаростойкости и низкотемпературной трещиностойкости, авторы многочисленных публикаций и ряда патентов, всё ещё, по-видимому, приближаются, исследуя сплавы системы Mo-Si-B [4]. Несмотря на определенные успехи в направлении защиты от газовой коррозии повышении крипостойкости, проблема трещиностойкости такого типа сплавов требует ещё своего решения [5]. В поисках решения возникает обычная для высокопрочных сплавов, наполненных жесткими частицами, трудность: с ростом прочности (крипостойкости) падает трещиностойкость [6].

К этому направлению тематически примыкают отдельные работы по силицидам тугоплавких металлов. Не касаясь многочисленных работ по силицидам, получаемым методами порошковой металлургии, и силицидным покрытиям, заметим, что литературные данные по структуре и механическим характеристикам кристаллов силицидов на основе молибдена и ниобия весьма ограничены [7,8,9,10,11]. Тем не менее, они дают основание ожидать высоких механических характеристик силицидных волокон при высоких температурах.

Второе направление, зародившееся около 30 лет назад [12 13], привело к разработке практически важных композитов SiC-SiC и оксид-оксидных, основанных на поликристаллических волокнах. Каждое из этих семейств имеет свои достоинства и недостатки, наиболее важными из которых являются, по-видимому, высокая теплопроводность первых и высокое сопротивление окислению вторых, что и определяет ниши, ими занимаемые в разработках перспективных газовых турбин. Разработка жаропрочных композитов с металлической матрицей представляется перспективным, но слабо развитым направленем. Металлическая матрица придает композиту «металлические» механические характеристики – обеспечивая высокую трещиностойкость, в некоторых случаях даже более высокую, нежели трещиностойкость исходной матрицы. Эффект повышения трещиностойкости определяется «размазыванием» пластически деформированной зоны перед кончиком трещины в результате множественных разрушений хрупкого волокна с прочностью, неоднородной по длине [6].

Основные результаты последнего десятилетия в области высокотемпературных композитов с металлической матрицей получены в Институте физики твердого тела РАН; они основаны на применении метода внутренней кристаллизации [14,15], позволяющем получать доступные для конструкционных применений оксидные волокна. Показано, в частности, что армирование оксидными волокнами матриц на основе никелевых сплавов позволяет получить композиты с плотностью ~ 7 г/см³ и крипостойкостью (по критерию 1% деформации ползцчести за 100 ч) до 150 МПа при 1150 °С [16,17]. Ещё более важный в этом направлении результат получен в исследовании ползучести и сопротивления окислению композитов с молибденовой и оксидными иттрий-содержащими волокнами: показана возможность формирования защитной плёнки молибдата иттрия на поверхности композитного образца [18], при этом композит характеизуется весьма всокой крипостойкостью вплоть до температур, по кайней мере, 1300 °С.

Целью настоящего сообщения является проверка возможности получения композитов с молибденовой матрицей и силицидными волокнами путём кристаллизации силицида в каналах молибденовой матрицы по схеме внутренней кристаллизации, развитой ранее применительно к кристаллизации оксидов. На первом этапе работ, результаты которого представлены ниже, исследована наиболее сложная для реализации пара матрица – кристаллизуемое волокно. В качестве матрицы используется технически чистый молибден, в качестве исходного состава расплава – дисилицид молибдена. Нет оснований ожидать, что исходный расплав сохранит свой состав: в результате взаимодействия расплава дисилицида с молибденом матрицы кристаллизованное волокно будет состоять из силицидов, сдвинутых по составу в сторону молибдена. Каковы будут состав волокна и матрицы, их структура, каковы высокотемпературные механические свойства композита – на эти вопросы отвечат настоящая заметка.

2. Получение композитов

Метод внутренней кристаллизации, описанный ранее [14,15], состоит из (1) подготовки молибденового каркаса, содержащего нерерывные, близкие у цилиндрическим, каналы некруглой формы поперечного сечения; (2) расплавления исходной шихты материала волокна, в предыдущих работах – оксидной, расплав которой смачивает молибден и взимодействует с ним в весьма тонкой погрвничной зоне; (3) пропитки расплавом материала волокна молибденового каркаса; (4) кристаллизации волокна в каналах молибденовой матрицы перемещением заготовки в холодную зону печи с заданной скоростью. В рассматриваемом случае взаимодействие расплава и молибдена, очевидно, не может сконцентрироваться в узкой зоне, и это может привести к существенным изменениям состава волокна относительно исходной шихты и, соответственно, - состав матрицы. Другой особенностью процесса является подготовка исходной шихты. В рамках настоящей работы состав исходной шихты соответствовал дисилициду молибдена.

2.1. Подготовка исходного материала для волокон

В настоящей работе исходный порошок дисилицида молибдена был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтез (CBC), особенностью которого является возможность организации реакции в узкой зоне, перемещающейся по всей заготовке за счет теплопередачи после локального кратковременного инициирования в исходной смеси реагентов [19]. Метод использован в сочетании с процессом высокотемпературного сдвигового деформирования синтезированного материала в условиях свободного CBC-сжатия [20] из исходных элементов молибдена и кремния с последующим механическим диспергированием порошка дисилицида молибдена. Во время свободного CBC-сжатия материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для CBC-материалов такая деформация может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне (интервале переработки) от температуры горения (1900К) до температуры живучести (1750К), выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства. Сама способность к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов (рост и коагуляция зерен), отверждения и условий деформирования. Использование процесса пластического деформирования приводит к более полному фазообразованию в материале, при этом не наблюдаются непрореагировавшие объемы исходных порошков.

Использовали смеси порошков молибдена марки МПЧ и кремния марки КР-0. Порошок кремния получался размолом кремниевого производства. Смешение порошков производилось в шаровой мельнице в течение 20 часов.

Реакция горения в режиме CBC между исходными компонентами порошка молибдена и кремния слабоэкзотермичная и проходит по следующей схеме:

 $Mo+2Si \rightarrow MoSi_2 + 26$ ккал/моль

Полученный материал после свободного CBC-сжатия подвергался дальнейшему механическому диспергированию и просеиванию через сита с ячейками размером менее 250 мкм.

2.2. Кристаллизация

В отличие от традиционного метода внутренней кристаллизации, процесс пропитки расплавом осуществлялся безтигельным образом. После пропитки заготовка перемещалась в холодную зону печи с заданной скоростью. Очевидно, что некоторые ограничения на скорость кристаллизации определяются возможностью взаимодействия расплава с молибденовой матрицей.

3. Структура композитов

Результат неизбежного взаимодействие расплава, в исходном состоянии – MoSi₂ (температура плавления 2020 °C), с молибденовой матрицей зависит от температуры и времени контакта (скорости перемещения образца в холодную зону) В рамках описываемого этапа работы эти зависимости, знание которых определит в будущем технологию получения композитов рассматриваемого семейства, не исследовались достаточно детальным образом. Поэтому приведём лишь один пример получамых структур.

Типичная структура композита демонстрируется образцом H0062, полученным при скорости вытягивания в холодную зону печи 20 мм/мин. Длина образца 65 мм, структура исследовалась в двух сечениях – верхнем (на расстоянии 15 мм от торца) и нижнем (на расстоянии 15 мм от нижнего торца). Соответствующие СЭМ-микрофотографии показаны на Рис. 1 на Рис. 2, которые сопровождаются результатами микроанализа в ряде точек волокна и матрицы.

Эти результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. При пропитке и кристаллизации расплава с исходным составом MoSi₂ в каналах молибденовой матрицы имеет место, как и ожидалось, интенсивное взаимодействие расплава с молибденом.

2. По границам зёрен в молибдене взаимодействие идёт более интенсивно, нежели по зерну. Причина представляется очевидной.

3. Структура волокна выглядет полосчатой, одна полоса содержит Mo₃Si, другая также содержащая этот силицид обогащена молибденом.

4. Матрица обогащена кремнием, при этом содержание кремния в молибдене близко к его содержанию в современных сплавах системы Mo-Si-B [4,5].

Рентгеноструктурный анализ²¹ поверхности среднего сечений образца, включающего как волокно, так и матрицу, с целью определения фазового состава композита указывает на наличие сплава молибдена и силицида состава Мо₃Si (Рис. 3).



	Матрица		Волокно					
Точка на микрофотографии	3	2	4	5	6	7	8	9
Мо ат%	5.48	23.02	22.07	22.15	22.82	22.17	23.16	22.86
Si at%	94.52	76.98	77.23	77.85	77.18	77.83	76.84	77.14
Mo:Si	17.25	3.34	3.50	3.51	3.38	3.51	3.32	3.37



A typical microstructure of the composite in the upper section of a specimen. Chemical compositions of the matrix and fibre in the points marked on the SEM micrographs are given in the table

4. Механические свойства (крипостойкость)

Очевидно, что полученные структуры далеки от оптимальных, обеспечивающих нужный баланс крипостойкости и трещиностойкости. Очевидно также, что развитие описанного подхода к построению композитных стуктур может привести к разработке практически важных сплавов. Поэтому в рамках настоящей работы были определены лишь свойства высокотемпературной ползучести – основной характеристики жаропрочного материала.

4.1. Техника испытаний на ползучесть

Предварительная оценка крипостойкости разрабатываемых композитов должна проводиться простыми ускоренными методами испытаний, которые сопровождаются должной интерпретацией результатов. Вся техника такого рода испытаний и способы интерпретации изложены в [22,23]. Здесь отметим лишь, что простота испытаний определяется тем, что образцы испытываются на изгиб, в настоящей работе – изгиб с перерезывающей силой (3-точечный изгиб). В предположении идентичности характеристик ползучести при растяжении и сжатии (зависимость скорости ползучести от напряжения аппроксимируется степенной функцией) решается задача, обратная задаче об определении скорости прогиба изгибаемого стержня с целью определения характеристик ползучести материала при растяжении. Существенным является испытание при ступенчато изменяющейся нагрузке – это даёт немедленно величину показателя степени *n* в упомянутой степенной аппроксимации определяющего соотношения и затем – вторую (силовую) константу в этой аппроксимации.



		Волокно									
Точка на микрофотографии	2	3		4	7	9	12		13	14	
Мо ат%	21.9	22.7	7	22.3	22.3	23.6	22.4	2	2.6	23.28	8
Si at%	78.12	77.2	8	77.72	77.7	76.44	77.62	77	7.42	76.72	2
Mo:Si	3.6	3.4		3.5	3.5	3.2	3.5	3	3.4	3.3	
					Волон	кно					
Точка на микрофотографии	15	16		17	18	20	21		22	24	
Мо ат%	22.04	22.1	4	22.38	22.45	22.88	23.09) 22	2.97	23.10	6
Si at%	77.96	77.8	6	77.62	77.55	77.12	76.91	l 71	7.03	76.84	4
Mo:Si	3.5	3.5		3.5	3.4	3.4	3.3		3.3	3.3	
					Матри	ца					
Точка на микрофотографии	ι 1			5	6	11		19	2	23	
Мо ат%	5.9)2		6.49	6.46	6.32	2 6	.04	6	.33	
<u>Si ат%</u>	94.0	08		93.51	93.54	93.6	8 93	<u>8.96</u>	93	.67	
Mo·Si	15	9		144	14 5	148	1	56	14	81	

Рис. 2. Типичная структура композита в верхнем сечении образца. В таблице указан хим. состав матрицы и волокна в точках, отмеченных на СЭМ-микрофотографиях

A typical microstructure of the composite in the upper section of a specimen. Chemical compositions of the matrix and fibre in the points marked on the SEM micrographs are given in the table

Следующий шаг – оценка величины *n* расчетным путем с использованием характеристик ползучести матрицы и прочности волокна. Этот шаг в настоящей работе неприменим, поскольку необходимые характеристики компонентов композита не определены. Однако полученная в [22] зависимость показателя степени *n* от объёмного содержания волокна, будет здесь использована для качественной корректировки данных по ползучести композитных образцов.

4.2. Результаты испытаний на ползучесть

Испытания на ползучесть проводились при двух температурах – 1300 и 1410 °C. Типичная кривая ползучести при температуре 1410 °C приведена на Рис. 4. Она позволяет определить по отношению нагрузок и





X-ray spectrum obtained from the middle section of specimen H0071. See a colour image on the cover page of the journal

скоростей, величину показателя степени n в степенном законе ползучести, он оказывается равным ~ 5. В экспериментах наблюдалась и затухающая ползучесть (Рис. 5), протекающая в условиях релаксации напряжения в ползущей матрице, при этом волокно деформируется упруго, без разрушений. Характерная поверхность разрушения представлена на Рис. 6.

Размеры всех образцов и вечины скорости установившегося прогиба даны в Табл. 1. Эти данные могут быть использованы для интерпретации поведения композитов в условиях ползучести. В настоящей работе интерпретация проводилась по ранее предложенной схеме, основанной на решении задачи об изгибе стержня, выполненного из материала, подверженного ползучести [21], и расчётной оценке величины показателя степени в *n* в степенном законе ползучести [22]. Оценка величин сопротивления ползучести для температуры 1410 °C получена с выбранной на основании опыта с образцом H0069 (см. Табл. 2) величиной *n* = 5, для температуры 1300 °C – выбрана величина *n* = 10. Полученные данные по крипостойкости (сопротивление ползучести - напряжение, вызывающее 1% деформации ползучести за 100 ч.) сведены в Табл. 2.

Для температуры 1410 °С они представлены в зависимости от объёмного содержания волокна на Рис. 7. Важно заметить, что величина n = 5 экспериментально определена для композита с объёмным содержанием ~0.2. Зависимость $n(V_{\rm f})$ такова, что величина n растет практически линейно с объёмным содержанием волокна [22], поэтому следует считать, что оценки величины сопротивления ползучести при $V_{\rm f} > 0.2$



Рис. 4. Типичная кривая ползучести образца при изгибе A typical creep curve of the composite under bending



Рис. 5. Кривая затухающей ползучести A creep curve with a plateu



Puc. 6. Фрагмент поверхности разрушения образца H0068 A fragment of the fracture surface of specimen H0068

Таблица 1

Исходные экспериментальные данные испытаний на ползучесть при изгибе

	Pa	азмеры обра	зца				
Номер			Расстояние	Температура	Нагругия	Скорость	
образца	Высота	Ширина	между	температура	Пагрузка	прогиба	
			опорами				
	MM	MM	MM	°C	кгс	мм/ч	
H0067	3.5	3.5	46	1410	15	12.3	
H0068	3.5	3.5	46	1410	15	0.089	
H0069	5.25	5.45	51	1410	36	0.108	
H0069	5.25	5.45	51	1410	33	0.070	
H0070	3.6	3.55	46	1410	15	0.443	
H0071	3.9	3.84	36	1300	13	Затухает	
H0073	3.6	3.55	35	1410	13	0.313	
H0074	3.58	3.56	42	1300	13	0.084	
H0075	3.64	3.66	36	1300	13	0.021	

H0077	3.55	3.5	36	1300	13	0.020
H0081	3.5	3.5	35	1300	13	0.104
H0194	3.4	3.28	47	1300	10	0.051
H0197	3.4	3.36	36	1410	10	0.033
H0198	3.4	3.25	47	1410	10	0.033
H0199	3.4	3.32	36	1300	10	0.043
H0200	3.4	3.42	36	1300	10	0.045
H0202	3.4	3.15	36	1410	10	0.888
H0206	4	4.04	47	1410	8	0.171

Таблица 2

Оценка сопротивления ползучести (напряжение, вызывающее 1% деформации ползучести за 100 ч) для испытанных образцов

Номер образца	Объёмное содержание волокна	Температура испытаний	п	Сопротивление ползучести
		°C		МПа
H0068	0.35	1410	5	95
H0067	0.15	1410	5	35
H0069	0.2	1410	4.94	66
H0070	0.1	1410	5	36
H0071	0.35	1300		Затухаю щая ползучесть
H0073	0.15	1410	5	40
H0075	0.25	1300	10	76
H0074	0.2	1300	10	85
H0077	0.25	1300	10	59
H0081	0.2	1300	10	71
H0194	0.24	1300	10	95
H0198	03	1410	5	91
H0197	0.2	1410	5	60
H0199	0.3	1300	10	69
H0200		1300	10	67
P0206	0.05	1410	6	32

занижены, при $V_t < 0.2$ – завышены. Это указывается стрелками на Рис. 7 и приближает зависимость к линейной вплоть до сравнительно больших объёмных содержаний волокна, что характерно для композитов с прочной связью между волокном и матрицей. Рассматриваемые композиты относятся к указанному классу.

Разброс величин сопротивления ползучести при температуре 1300 °C оказывается столь большим (Табл. 2), что вообще характерно для свойств ползучести, что представление этих данных в виде графика лишено смысла. Существенно при этом заметить, - что повышение температуры испытаний от 1300 до 1410 °C не приводит к заметному снижению сопротивления ползучести. Это соответствует гипотезе о слабой зависимости прочности волокна, основанного на силициде Mo₃Si от температуры в этом интервале.

5. Выводы

1. Показана принципиальная возможность использования метода внутренней кристаллизации для получения композитов с молибденовой матрицей и силицидными волокнами



Рис. 7. Сопротивление ползучести композита Мо₃Si-Мо в зависимости от объёмного содержания волокна. Температура испытаний 1410 °C

Creep resistance at 1410 °C of Mo Si-Mo composites versus fibre volume fraction

2. Полученные композитные образцы характеризуются структурой, типичной для волокнистых композитов с некоторыми отличиями, связанными с особенностями выбранной системы волокно-матрица.

3. Силицид-молибденовые композиты характеризуются высокими величинами крипостойкости при температурах до 1400°С.

4. Описанные композиты являются модельными, поскольку не обладают необходимой трещиностойкостью. Полученные в их исследовании результаты указывают на пути конструирования реальных высокожаропрочных композитов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-08-01254). Активную помощь в работе оказывали и оказывают А Я Мицкевич, В А Чумичёв, Н А Прокопенко, К В Ван, О Ф Шахлевич и И В Новиков – авторам приятно выразить им искреннюю благодарность.

Библиографический список

1. M. Fujikura, A. Kasama, R. Tanaka and Sh. Hanada, Effect of alloy chemistry on the high temperature strengths and room temperature fracture toughness of advanced Nb-based alloys, *Materials Transactions*, **45**, (2004) 493 – 501.

2. I. Grammenos, P. Tsakiropoulos, Study of the role of Hf, Mo and W additions in the microstructure of Nb-20Si silicide based alloys, *Intermetallics* **19** (2011) 1612-1621.

3. US Patent 7,704,335 published April 27, 2010.

4. P. Jain, K.S. Kumar, Tensile creep of Mo-Si-B alloys, Acta Materialia 58 (2010) 2124-2142.

5. J.A. Lemberg, M.R. Middlemas, T. Weingärtner, B. Gludovatz, J.K. Cochran, R.O. Ritchie, On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt.%) alloys at ambient to elevated (1300°C) temperatures, *Intermetallics* **20** (2012) 141-154.

6. S.T. Mileiko, Metal and Ceramic Based Composites, Elsevier, Amsterdam, 1997.

7. T. Nakano, K. Hagihara, Y. Nakai, Y. Umakoshi, Plastic deformation behavior of NbSi₂/MoSi₂ crystals with oriented lamellae, *Intermetallics* **14** (2006) 1345-1350.

8 K. Hagihara, T. Nakano, Fracture behavior and toughness of $NbSi_2$ -based single crystals and $MoSi_2(C11b)/NbSi_2(C40)$ duplex crystals with a single set of lamellae, *Acta Materialia* **59** (2011) 4168–4176.

9. A.A. Sharif, A. Misra, T.E. Mitchell, Strength of MoSi₂-based crystals at ultra-high temperature, *Scripta Materialia* **52** (2005) 399–402.

10. P.K. Ray, Y.Y. Ye, M. Akinc, M.J. Kramer, Effect of Nb and W substitutions on the stability of the A15 Mo₂Si phase, *J Alloys and Compounds* **537** (2012) 65–70.

11. J.H. Schneibel, High temperature strength of $Mo-Mo_3Si-Mo_5SiB_2$ molybdenum silicides, *Intermetallics* 11 (2003) 625–632.

12. J. Aveston and A. Kelly, Theory of multyple fracture of fibrous composites, J Mater Sci., 8 (1973) 352-362.

13 R. Naslain, Fibrous ceramic-ceramic composite materials processing and properties. *J de Physique Colloques*, 1986, **47** (C1), 703-715.

14. С.Т. Милейко и В.И. Казьмин, Получение композитов методом внутренней кристаллизации, *Mexa*ника композитных материалов, 1991, №5, 898-908.

15. S.T.Mileiko, Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites, Compos. Sci. and Technol., 2005, 65, 2500-2513.

16. С.Т. Милейко, В.М. Кийко, А.А. Колчин, Н.И. Новохатская, К. В. Ван, О.А. Базылева, Ю.А. Бондаренко, Ползучесть оксид-никелевых композитов, *Композиты и Наноструктуры*, 2009, №4, 5-18.

17. Н.И. Новохатская, А.Н. Толстун, В.М. Кийко, А.А. Колчин, С.Т. Милейко, Влияние неоднородности упаковки волокон на механические свойства оксид-никелевых композитов, *Композиты и Наноструктуры*, 2011, №1, 5-17.

18. С.Т. Милейко и Н.И. Новохатская, Об одной возможности построения жаропрочных жаростойких композитов с тугоплавкой металлической матрицей, *Композиты и наноструктуры*, 2012, № 4, 5-14.

19. А.Г. Мержанов, Процессы горения и синтез материалов, ред. В.Т. Телепа, А.В. Хачоян, Черноголовка: ИСМАН, 1998.

20. С.Н. Галышев, П.М. Бажин, А.М. Столин, А.Е.Сычев. Синтез металлокерамики на основе Ti-Al-C в условиях свободного CBC-сжатия, *Перспективные материалы*, 2010, №2, 81-86.

21. Анализ выполнен О.Ф. Шахлевич.

22. S.T.Mileiko, Oxide-fibre/Ni-based matrix composites – III: A creep model and analysis of experimental data, *Compos. Sci. and Technol.*, 2002, **62**, 195-204.

23. S.T. Mileiko, Speeding up creep tests of novel high temperature composites, Proc. of 15th International Conference on Experimental Mechanics (ICEM-15), Porto, 22-27 July 2012, eds J.F.Silva Gomes and Mario A.P. Vaz, INEGI, 13-14.

References

1. M. Fujikura, A. Kasama, R. Tanaka and Sh. Hanada, Effect of alloy chemistry on the high temperature strengths and room temperature fracture toughness of advanced Nb-based alloys, *Materials Transactions*, **45**, (2004) 493 – 501.

2. I. Grammenos, P. Tsakiropoulos, Study of the role of Hf, Mo and W additions in the microstructure of Nb-20Si silicide based alloys, *Intermetallics* **19** (2011) 1612-1621.

3. US Patent 7,704,335 published April 27, 2010.

4. P. Jain, K.S. Kumar, Tensile creep of Mo-Si-B alloys, Acta Materialia 58 (2010) 2124-2142.

5. J.A. Lemberg, M.R. Middlemas, T. Weingärtner, B. Gludovatz, J.K. Cochran, R.O. Ritchie, On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt.%) alloys at ambient to elevated (1300°C) temperatures, *Intermetallics* **20** (2012) 141-154.

6. S.T. Mileiko, Metal and Ceramic Based Composites, Elsevier, Amsterdam, 1997.

7. T. Nakano, K. Hagihara, Y. Nakai, Y. Umakoshi, Plastic deformation behavior of NbSi₂/MoSi₂ crystals with oriented lamellae, *Intermetallics* **14** (2006) 1345-1350.

8. K. Hagihara, T. Nakano, Fracture behavior and toughness of $NbSi_2$ -based single crystals and $MoSi_2(C11b)/NbSi_2(C40)$ duplex crystals with a single set of lamellae, *Acta Materialia* **59** (2011) 4168–4176.

9. A.A. Sharif, A. Misra, T.E. Mitchell, Strength of MoSi₂-based crystals at ultra-high temperature, *Scripta Materialia* **52** (2005) 399–402.

10.P.K. Ray, Y.Y. Ye, M. Akinc, M.J. Kramer, Effect of Nb and W substitutions on the stability of the A15 Mo₃Si phase, *J Alloys and Compounds* **537** (2012) 65–70.

11. J.H. Schneibel, High temperature strength of $Mo-Mo_3Si-Mo_5SiB_2$ molybdenum silicides, *Intermetallics* **11** (2003) 625–632.

12.J. Aveston and A. Kelly, Theory of multyple fracture of fibrous composites, J Mater Sci., 8 (1973) 352-362.

13.R. Naslain, Fibrous ceramic-ceramic composite materials processing and properties. *J de Physique Colloques*, 1986, **47** (C1), 703-715.

14.S.T.Mileiko and V.I Kazmin, Fabrication of composites by internal crystallization method. *Mehanika* kompozitnyh materialov - Mechanics of composite materials, 1991, No. 5, pp 898-908, (in Russian)

15.S.T.Mileiko, Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites, *Compos. Sci. and Technol.*, 2005, **65**, 2500-2513.

16.S.T. Mileiko, V.M. Kiiko, A.A. Kolchin, N.I. Novohatskaya, K. V. Van, O.A. Bazyleva, Yu.A. Bondarenko, Creep of oxide-Nickel composites, *Kompozity i Nanostruktury - Composites and Nanostructures*, 2009, no 4, pp 5-18, (in Russian)

17.N.I. Novohatskaya, A.N. Tolstun, V.M. Kiiko, A.A. Kolchin, S.T. Mileiko, An effect of non-homogeneous fibre packing on mechanical properties of oxide/nickel composites, *Kompozity i Nanostruktury - Composites and Nanostructures*, 2011, no 1, pp 5-17, (in Russian)

18.S.T. Mileiko, N.I. Novohatskaya, On a possibility to make heat resistant composites of high gas corrosion resistance based on refractory metal matrix, , *Kompozity i Nanostruktury - Composites and Nanostructures*, 2012, no 4, pp 5-14.

19.A.G. Merzhanov, *Protsessy goreniya i sintez materialov* [Burning processes and materials synthesis]. ed. V.T. Telepa, A.V. Hachoyan, Chernogolovka: ISMAN, 1998.

20.S.N. Galyshev, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.E.Sychev, Synthesis of Ti-Al-C-based ceramics under combined SHS and compression, *Perspektivnye materialy - Advanced materials*, 2010, no 2, pp 81-86.

21.S.T.Mileiko, Oxide-fibre/Ni-based matrix composites – III: A creep model and analysis of experimental data, Compos. Sci. and Technol., 2002, **62**, 195-204.

22.S.T. Mileiko, Speeding up creep tests of novel high temperature composites, Proc. of 15th International Conference on Experimental Mechanics (ICEM-15), Porto, 22-27 July 2012, eds J.F.Silva Gomes and Mario A.P. Vaz, INEGI, 13-14.

Сведения об авторах

С.Т.Милейко: д-р техн. наук, гл. научный сотрудник Института физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской области, Россия; <u>mileiko@issp.ac.ru</u>, тел/факс +7(49652) 2 24 93.

Н.И.Новохатская: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской области, Россия; <u>novokh@issp.ac.ru</u>, тел/факс +7(49652) 28

П. М.Бажин: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432, Черноголовка Московской области, ул. Академика Осипьяна, д.8; тел. +7(496)5246346, <u>olimp@ism.ac.ru</u>.

А.М.Столин: д-р физ.-мат. наук, зав. лаб. Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432, Черноголовка Московской области, ул. Академика Осипьяна, д.8; тел. +7(496)5246395, <u>amstolin@ism.ac.ru</u>. УДК 546.261

ПОЛУЧЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА В ОБЪЕМЕ SIC-КЕРАМИКИ

(поступила в редакцию 24.09.2014, переработанный вариант – 26.11.2014, принята в печать – 27.11.2014)

В.Г.Севастьянов¹, Е.П.Симоненко^{1,2}, Н.П.Симоненко¹, Д.В.Гращенков³, С.Ст.Солнцев³, Г.В.Ермакова³, Г.М.Прокопченко³, Е.Н.Каблов³, Н.Т.Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва ²Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва ³ΦГУП Всероссийский институт авиационных материалов ГНЦ РФ, Москва

Показана перспективность применения гибридной методики синтеза нанокристаллического карбида кремния на основе золь-гель процесса гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода с образованием геля, ступенчатой сушки, карбонизации системы при умеренных температурах (с формированием высокодисперсной химически активной, максимально однородно распределенной системы «SiO₂ – C»), с последующим карботермическим синтезом для создания упрочняющей матрицы в объеме керамического карбидокремниевого материала.

Ключевые слова: карбид кремния, керамика, композит, золь-гель, карботермический синтез

SYNTHESIS OF SiC-WHISKERS VIA SOL-GEL TECHNIQUE IN THE BULK OF SiC-CERAMIC

V.G.Sevastyanov¹, E.P.Simonenko^{1,2}, N.P.Simonenko¹, D.V.Grashchenkov³, S.St.Solntsev³, G.V.Ermakova³, G.M.Prokopchenko³, N.T.Kuznetsov¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academia of Sciences, ²Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technology, ³Federal State Unitary Enterprise All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials State Research Center of the Russian Federation

Good prospects of the application of the hybrid method for synthesis of nanocrystalline silicon carbide were demonstrated. The method consists of the following steps: sol-gel hydrolysis of tetraethoxysilane in the presence of polymeric source of carbon to form gel; multistage drying; carbonization of the system at moderate temperatures with the formation of superfine, reactive and uniformly distributed $\text{ssiO}_2 - \text{C}$ mixture; carbothermal synthesis for creation of the reinforcing matrix in the bulk of SiC ceramic material.

Keywords: SiC, silicon carbide, ceramic, composite, sol-gel, carbothermal synthesis

1. Введение

В настоящее время авиационная промышленность остается одним из наиболее высокотехнологичных секторов экономики потребляющих наукоемкую продукцию. Преодоление технологического отставания от развитых стран, смещение акцента в применении конструкционных материалов от металлических к неметаллическим, создание новых образцов современной техники, прежде всего авиационной, тесно связано с развитием материаловедения, разработкой новых конструкционных материалов и покрытий, способных применяться в более жестких условиях – при повышенных температурах и механических нагрузках. Полу-

чение высокотемпературных керамических материалов – важная задача современного материаловедения. Областью применения этих материалов являются перспективные изделия авиационной и космической техники, а также машиностроение, энергетика, нефтяная и газовая промышленность.

Исключительно перспективны керамические композиционные материалы. В настоящее время возрастает интерес к новым энергосберегающим способам получения высокотемпературных материалов, таким как золь-гель технология, которая позволяет получить материалы высокой чистоты, дает возможность получения порошков сверхвысокой дисперсности и позволяет регулировать микроструктуру материалов на начальной стадии процесса [1-6].

Активно проводящиеся исследования специфических свойств наноразмерных частиц показали, что их введение даже в незначительных количествах в состав конструкционных материалов позволяет улучшить трещиностойкость, что особенно важно для керамических высокотемпературных материалов, модифицировать прочие практически значимые характеристики. Одним из наиболее перспективных методов заполнения микропор является золь-гель синтез высокодисперсных веществ с привлечением наиболее перспективных прекурсоров. К преимуществам данного метода следует отнести возможность получения продуктов повышенной химической чистоты, осаждения продуктов на поверхности сложной формы (в том числе в порах композиционных материалов), перспективы варьирования характеристик синтезируемой высокодисперсной фазы в зависимости от параметров процесса – свойств прекурсоров (гидролитической активности, термостабильности), температур в реакциях гидролиза и поликондесации, условий сушки, аппаратурных особенностей и др. [7-14].

Введение наноразмерного карбида кремния в состав пористой керамики позволяет решить ряд задач, начиная от создания градиента по составу материала и заканчивая целенаправленной конверсией избыточного углерода, который при получении композиционных материалов на базе SiC методом реакционного спекания зачастую присутствует в образцах [15].

Карбид кремния является одним из ключевых соединений, используемых для создания конструкционных керамических и композиционных материалов для высокотемпературного применения [16-19], благодаря уникальному сочетанию таких характеристик как низкая плотность, высокая температура разложения, отсутствие фазовых переходов в широком интервале температур, хорошие механические свойства, отсутствие взаимодействия со многими агрессивными средами, наибольшая среди тугоплавких карбидов окислительная стойкость. Его получение в высокодисперсном состоянии существенно расширяет технологические возможности использования, начиная со снижения энергетических затрат при получении керамических изделий на его основе при меньших температурах, более эффективным применением шликерной технологии и завершая созданием принципиально новых процессов получения материалов [20-24].

Синтез нанокристаллического SiC с применением подходов золь-гель технологии для синтеза высокодисперсной стартовой системы «SiO₂ – C» является чрезвычайно перспективным и активно развивающимся направлением. Существуют различные направления, которые отличаются друг от друга довольно существенно, в первую очередь, типом стартовых реагентов. Так, в качестве источников углерода могут быть и дисперсные формы углерода:

- сажи,

- углеродные нанотрубки – однослойные и многослойные,

- коллоидные системы «дисперсионная среда – нанографит»,

- наноразмерные алмазы, и т.п.

Источниками же кремния в различных методиках являются силиказоли и алкоксиды кремния, главным образом, тетраэтоксисилан.

Отдельно выделяются методы, в которых в качестве источника углерода предлагается применять полимерные соединения, прежде всего фенолформальдегидные смолы.

Одним из перспективных методов получения SiC является гибридный метод, включающий золь-гель синтез высокодисперсной химически активной, максимально однородной стартовой системы «SiO₂-C» путем контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы ЛБС-1) и последующее карботермическое восстановление при умеренных

температурах (ниже 1500-1600 °C), который применялся авторским коллективом при получении сверхтугоплавких карбидов [9-11, 25-30].

Одним из немаловажных преимуществ данного метода является возможность получения высокодисперных частиц целевых продуктов как в виде нанокристаллического порошка, так и в виде тонких пленок, а также в качестве высокодисперных матриц непосредственно в объеме композита, поскольку гелеобразование в результате гидролиза происходит в течение некоторого времени, позволяющего проводить пропитку пористых материалов.

Целью настоящей работы является исследование влияния состава стартовой смеси «тетраэтоксисилан (ТЭОС) – полимерный источник углерода – кислотный катализатор – вода» на время образования малотекучего геля, а также синтез волокнистого карбида кремния непосредственно в объеме пористого SiCматериала.

2. Экспериментальная часть

Использованные материалы: Тетраэтоксисилан Si(OC₂H₅)₄ ос.ч. 14-5; лак бакелитовый марки ЛБС-1; муравьиная кислота CH₂O₂ ч.д.а.; ацетон CH₃COCH₃ ч.д.а.

Элементный анализ выполнялся с использованием лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на приборе ДРОН-2, камера Huber, детектор Imaging Plate, германиевый монохроматор, CuK_{al}-излучение, шаг съемки – 0.005°.

ИК-спектры образцов записывались на ИК Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» в виде суспензии в вазелиновом масле в стеклах КВг.

Термическое поведение продуктов на воздухе исследовалось с использованием совмещенного ТГА/ ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выполнена на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss; элементный состав микрообластей определялся с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets.

Рентгеновская компьютерная микротомография выполнена на настольном рентгеновском микротомографе SkyScan 1172 с компьютерным кластером.

2.1 Исследование гелеобразования при гидролизе тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода

Поскольку одной из особенностей применяемого в работе золь-гель метода получения непосредственно в объеме керамического карбидокремниевого материала [11] химически активной высокодисперсной стартовой смеси «SiO₂ – C», которая далее применена для карботермического синтеза волокнистого SiC, является возможность в зависимости от задачи получать как функционально-градиентные материалы, так и материалы с равномерным объемным заполнением матрицей (рис. 1), необходимо дополнительно осуществить эксперименты по изучению влияния концентрации катализатора гидролиза – муравьиной кислоты на время образования систем с высокой вязкостью. Исследование проводилось с применением ротационной вискозиметрии на приборе Fungilab Smart L, шпиндель L2. Измерение динамической вязкости растворов выполнено при скорости сдвига 100 об/мин, температура – 60 ± 5 °C. Соотношение кремний- и углеродсодержащих реагентов составляло для всех экспериментов n(Si):n(C) = 1:3. Фиксировалось также и мольное соотношение n(TЭОС):n(H₂O) = 1:3. Объем реакционной системы и концентрации всех реагентов поддерживались за счет варьирования содержания растворителя – ацетона. Измерения вязкости завершали по достижению значения 300 сР. Полученные данные (рис. 2) позволяют сделать вывод, что содержание кислотного катализатора гидролиза – муравьиной кислоты – существенно влияет на время образования геля.

Ход кривой изменения вязкости во времени во всех экспериментах одинаковый – в течение достаточно длительного времени (30-37 мин) вязкость коллоидных систем изменяется незначительно, далее в течение 5-6 минут происходит увеличение динамической вязкости до 50 сР. Дальнейший рост динамической вязкости протекает лавинообразно в течение 1-2 минут.





Diagram for synthesis of superfine SiC directly in the bulk of SiC material using sol-gel technique.

Таким образом, определенные временные условия образования малотекучих гелей (от 37 до 46 мин) предположительно позволят осуществить полную пропитку пористых карбидокремниевых композитов. Внешний вид полученных гелей приведен на рис. 3.

ИК-спектроскопия полученных в результате многоступенчатой сушки ксерогелей (при температурах от 70 до 140 °C в вакуумном сушильном шкафу с остаточным давлением ~100 мм рт. ст.) показала, что для всех трех составов системы присутствует малоинтенсивная полоса поглощения валентных колебаний ОНгрупп в области 3100-3700 см⁻¹, которые могут соответствовать фрагментам Si-OH, гидроксильным группам этанола, муравьиной кислоты и воды, включенным в структуру ксерогеля. Кроме того, присутствуют полосы поглощения с максимумами около 1550, 1610 и 1710 см⁻¹, соответствующие колебаниям групп C = O и C = C фенолформальдегидной смолы, а также муравьиной кислоты и ацетона. В области 1050-1300 см⁻¹ присутствует широкая интенсивная полоса с плечом, которая является результатом перекрывания полос по-



Puc. 2. Изменение динамической вязкости в зависимости от времени и соотношения n(Si):n{CHO(OH)} Dependences of dynamic viscosity on time and n(Si):n{CHO(OH)} ratio



Puc. 3. Внешний вид кремний-углеродсодержащего геля Appearance of silicon&carbon-bearing gel

глощения валентных колебаний С–О, С–С и Si–O. Следует отметить, что при 800-820 см⁻¹ для спектров как геля, так и ксерогеля присутствует полоса поглощения, характерная для конденсированных фрагментов Si-O-Si, образующихся в результате гидролиза и полимеризации ТЭОС.

В целом, спектры для трех выполненных экспериментов полностью идентичны, что позволяет сделать вывод о присутствии в ксерогелях одинаковых функциональных групп. Таким образом, изменение количества добавляемого катализатора гидролиза не сказалось существенным образом на химической природе полученных ксерогелей.

На основе полученных ксерогелей выполнен синтез высокодисперсной стартовой смеси «SiO₂ – C» в результате термической обработки при температуре 450 °C в условиях динамического вакуума (остаточное давление ~ $1\cdot10^{-1}$ + $1\cdot10^{-2}$ мм рт. ст.).

С применением метода низкотемпературной сорбции азота по методу БЭТ (прибор Autosorb-1, N₂, 77 K) после предварительной дегазации образца при температуре 300 °C определялась удельная площадь поверхности порошка. В результате обработки данных по изменению массы рассчитано значение удельной площади поверхности, которое составило S = 190.8 м²/г. Такое высокое значение S дополнительно свидетельствует об образовании наноразмерных частиц, объединенных в наноструктурированные агломераты с мезопорами. Дополнительные эксперименты позволили определить удельную площадь поверхности, относящуюся к микропорам (имеющим диаметр менее 2 нм), составившую 38.0 м²/г, и внешнюю поверхность – 152.8 м²/г. Средний размер радиуса мезопор, полученный в результате автоматизированной обработки экспериментальных, составил 12.365 Å.

По данным СЭМ, разделения фаз диоксида кремния и углерода в результате термической обработки ксерогеля не наблюдается (рис. 4); размер агломератов составляет менее 100 нм. Выполненное картирование поверхности микрочастицы стартовой смеси по углероду, кислороду и кремнию с применением EDX-анализа показало, что распределение этих элементов равномерно, во всех точках микрофотографии с учетом разрешения ~1×1 мкм присутствуют одновременно названные элементы.



Puc. 4. Микроструктура полученной высокодисперсной стартовой смеси по данным СЭМ Microstructure of the obtained superfine starting mixture in accordance with SEM data

Количественный анализ на содержание углерода и диоксида кремния, а также изучение термического поведения стартовой смеси на воздухе осуществлялось с помощью дифференциального термического анализа (совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDT Q-600). Условия исследования: интервал температур 20-1400 °C, в токе воздуха, скорость нагрева 20°/мин, скорость потока газа – 100 мл/мин, средняя величина навески – 30-40 мг. Зафиксированная потеря массы практически соответствует заданному мольному соотношению «SiO₂ – C», отклонение составляет менее 1,5 %. Потеря массы образца связана с выгоранием углерода, расположенного на поверхности и в закрытых порах материала, что подтверждается двумя частично налагающимися экзотермическими эффектами на термограмме.

Выполненные тестовые исследования показали, что с применением получаемых описанным выше способом стартовых смесей « SiO₂ – C» образование высокодисперсного карбида кремния в условиях динамического вакуума возможно уже при температурах 1200-1300 °C, а в атмосфере инертного газа (Ar) – при температурах выше 1550 °C.

2.2 Синтез волокнистых кристаллов SiC в объеме SiC-композита

Пропитка пористых карбидокремниевых материалов (производство ФГУП «ВИАМ», открытая пористость – 39÷42 %, геометрия 80х8х5 мм –рис. 5) стартовой смесью, содержащей ТЭОС, полимерный источник углерода, муравьиную кислоту и воду, выполнялась в условиях динамического разрежения (р ~ 8÷10 мм рт.ст.) при температуре 50-60 °С в течение 15÷30 мин.

После окончания образец оставлялся в реакционном сосуде для гелеобразования, далее проводилась многоступенчатая сушка при температурах 70-150 °C, карбонизация при температуре 750-850 °C в атмосфере аргона и последующее карботермическое восстановление при температуре 1570-1600 °C (выдержка – 3 часа), далее описанные циклы повторялись.

По результатам исследования поверхности образцов методом оптической микроскопии после заполнения пор карбидом кремния наблюдается изменение текстуры – уплотнение. Рентгенофазовый анализ пока-



Микроструктура скола образца в глубине его объема, полученная с применением СЭМ, показана на рисунке 7. Для образцов типично образование на поверхности крупных частиц, формирующих исходный пористый материал, слоя наноструктурированных глобулярных частиц. В объеме пор происходит рост одномерных частиц - волокон, диаметр которых различен: большая часть имеет диаметр менее 50 нм при длине 200-400 нм, однако встречаются и кристаллы с диаметром ~70-150 нм и длиной более 2-3 мкм. Взаимное расположение этих агрегатов создает трехмерную каркасоподобную структуру. Применение режима фазового контраста позволяет говорить об отсутствии в объеме материала существенных примесей других фаз. Следует отметить, что имеется большая доля свободных пор, которые



Puc. 6. Рентгенограмма SiC-керамики после модифицирования с применением золь-гель метод X-ray diffraction patterns of the SiC-ceramic after modification using sol-gel technique



Рис. 5. Внешний вид пористых карбидокремниевых каркасов (ФГУП «ВИАМ»)

Appearance of porous SiC-ceramic (Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials»)



Рис. 7. Микроструктура объема поры SiC-композита после модифицирования с применением золь-гель метода Microstructure of the pore bulk for SiC composite after modification using sol-gel technique

еще могли бы быть насыщены упрочняющей фазой. Варьирование условий пропитки, гелеобразования и высокотемпературного синтеза позволяет изменять микроморфологию образующихся частиц.

В ряде случаев в объеме образцов зафиксировано образование протяженных монокристаллических волокон карбида кремния с диаметром 80-100 нм и длиной по меньшей мере 10 мкм (т.е. отношение диаметра к длине составляет не менее 100-125 раз). На рисунке 8 более подробно показано начало монокристаллического волокна – видно, что основная часть «уса» представляет собой ограненный кристалл, а на вершине имеется коническая часть, на которой сконцентрированы нанокристаллы другой фазы.

Подробное исследование объемной структуры образцов до и после заполнения их порового пространства наноструктурированным карбидом кремния выполнено с использованием метода рентгеновской компьютерной микротомографии. Съемка образца композиционного материала на базе карбида кремния производилась в три этапа:

На первом этапе исходный образец исследовался целиком с разрешением 6,2 мкм; основные параметры съемки: фильтр – алюминиевая фольга 0,5 мм, напряжение на трубке – 59 кВ, сила тока на трубке – 167 мкА, угол вращения – 0,4°, количество накоплений в точке – 10.

Далее выполнялось исследование увеличенного фрагмента центральной части образца с разрешением 1 мкм; основные параметры съемки: фильтр – не применялся, напряжение на трубке – 100 кВ, сила тока на трубке – 100 мкА, угол вращения – 0,3°, количество накоплений в точке – 15.

Повторное изучение изменений микроструктуры увеличенного фрагмента центральной части образца выполнялось уже после его насыщения высокодисперсной фазой (разрешение 1 мкм), параметры съемки на данном этапе соответствовали предыдущему эксперименту.

Результаты первого этапа съемки подтвердили предположение об однородном строении образца, на что указывает равномерное распределение (с разрешением >1 мкм) плотности, о чем можно судить по распределению уровня яркости. Исследо-

вание образца с разрешением ~ 6 мкм позволило получить обзорные рентгеновские плоскостные срезы всего образца, выявить возможные макроскопические дефекты. Установлено, что в объеме исходного образца отсутствуют крупные дефекты, пустоты или включения отдельных фаз.

Съемка на втором этапе выполнялась с разрешением 1 мкм и позволила более детально изучить строение пустотного пространства образца до заполнения пор, визуализировать его и оценить его статистичес-



Рис. 8. Микроструктура монокристалла SiC (a), в том числе в режиме фазового контраста (б), СЭМ Microstructure of SiC monocrystal (a) including microstructure in the phase contrast mode (b), SEM

кие характеристики. На рисунке 9 показаны рентгеновские плоскостные срезы образца.

Для расчетов статистических характеристик образца использовалась локальная кубическая область с ребром 0.5 мм, для построения модели пустотного пространства в объеме образца применялся куб с ребром 0,25 мм. Построение же модели, совмещающей модель пустотного пространства и твердой матрицы образца, потребовало использование куба с ребром 0.125 мм.

В результате математического анализа построена модель в 3D (рис. 10), где серым цветом обозначено расположение в кубическом объеме со стороной 0,25 мм пор в материале.

Аналогичная съемка (разрешение 1 мкм) проведена на третьем этапе для образца, модифицированного высокодисперсным карбидом кремния. Она позволила более детально изучить строение пустот-



Puc. 9. Рентгеновские плоскостные срезы изучаемого образца в трех плоскостях (общее поле съемки 4000 мкм) X-ray plain sections of the sample under study in three planes (total field of exposure is 4000µm)



Puc. 10. Объемная модель строения пустотного пространства образца до заполнения его порового пространства высокодисперсным SiC; куб с ребром 0,125 мм 3D model of the void space of the sample before pore filling with highly dispersed silicon carbide; a cube with the edge of 0.125 mm



ного пространства образца, визуализировать его и оценить его статистические характеристики после процесса частичного заполнения пор; на рисунке 11 представлена объемная модель пустотного пространства.

В таблице 1 приведены статистические расчеты, характеризующие пустотное пространство изучаемого образца до и после его объемного модифицирования высокодисперсным карбидом кремния.

Анализ полученных данных в соотнесении их со значение открытой пористости, полученной методом пропитки ацетоном, позволяет говорить, что произошло заполнение не только крупных пор с диаметром 1 мкм и выше (которые позволяет зафиксировать метод компьютерной рентгеновской томографии), но и пор с существенно меньшим диаметром за счет применения маловязких стартовых систем.

3. Заключение

Puc. 11. Объемная модель строения пустотного пространства образца после заполнения его порового пространства высокодисперсным SiC; куб с ребром 0,125 мм 3D model of the void space of the sample after pore filling with highly dispersed silicon carbide; a cube with the edge of 0.125 mm.

Показана перспективность применения гибридной методики синтеза нанокристаллического карбида кремния на основе золь-гель процесса гидролиза тетраэтоксисилана с присутствии полимерного источника углерода с образованием геля, ступенчатой

Таблица 1

Характеристики геометрической микроструктуры образца до и после частичного заполнения его пор высокодисперсным карбидом кремния

Geometry features of the sample's microstructure before and after partial filling of pores with superfine silicon carbide

Parameter	The value before pore filling	The value after pore filling
Volume within which the calculations were made, μm^3	125250000	127210000
Total porosity, %	23.0070	15.6150
Total volume of pores, μm^3	28815000	19865000
Open porosity, %	22.6260	13.7350
Volume of open pores, μm^3	28337810	17472600
Surface area of open pores, μm^2	18666900	13511400
Closed porosity, %	0.4924	2.1801
Volume of closed pores, μm^3	477190	2392400
Surface area of closed pores, μm^2	624970	2216300
Number of pores isolated from the sample surface	13754	18012

сушки, карбонизации системы при умеренных температурах (с формированием высокодисперсной химически активной, максимально однородно распределенной системы «SiO₂ – C») с последующим карботермическим синтезом для создания упрочняющей матрицы в объеме керамического карбидокремниевого материала.

Показано, что варьированием концентрации катализатора гидролиза НСООН можно добиться при осуществлении гидролиза и поликонденсации при температуре ~60°С образования практически не подвергающегося течению геля (300 сР) за время от 37 до 46 мин. При этом существенное изменение вязкости системы, которое может затруднить стадию пропитки при модифицировании керамического материала, происходит лишь в последние 7-9 минут, до этого в течение 30-37 минут вязкость коллоидной системы близка к исходной, поэтому может быть использована для заполнения порового пространства базового материала.

Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-03-33005-мол_а_вед и 13-03-12206-офи_м, а также Гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых МК-1435.2013.3.

Библиографический список

1. Христов Ц.И., Золь-гель технология силикатных материалов. - М.: РХТУ, 1995. - 232 с.

2. Каблов Е.Н., Материалы на все времена, Наука и жизнь, 2010, N 10, С. 1.

3. Frety N., Taylor A., Lewis M.H., Microstructure and cristallization behavior of sol-gel derived SrO_{0,5}–BaO_{0,5}–Al₂O₃–2SiO₂ glass-ceramic, *J. of Non-Cristalline Solids*, 1996, vol. 195, no. 1–2, p. 28-37.

4. Schmidt H., Jonschker G., Goedicke S., Mennig M., The sol-gel process as a basic tech-nology for nanoparticledispersed inorganic-organic composites, *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 2000, vol. 19, pp. 39-51.

5. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А., *Основы золь-гель технологии нано-композитов.* – СПб.: ЛЭТИ, 2008. – 254 с.

6. Grashchenkov D.V., Shchegoleva N.E., Simonenko E.P., Ermakova G.V., High-temperature ceramic composites stable during long-term use at temperatures up to 2000°C with a multilevel complex protection system, *Polymer Science Series D*, 2012, vol. 5, no. 3, pp. 205-207.

7. Kuznetsov N.T., Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Finely dispersed refractory compounds for high-temperature ceramic matrix composite applications, *Russ. J. Gener. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 3, pp. 658-665.

8. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Synthesis of ultrafine refractory oxides zirconia–hafnia–yttria by sol–gel technology. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 3, pp. 307–312.

9. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ezhov Yu.S., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Low-temperature synthesis of nanodispersed titanium, zirconium, and hafnium carbides, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 661–672.

10. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенков Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н., градиентный композиционный материал SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃), полученный с применением золь-гель метода, Композиты и наноструктуры, 2011, N 4, C. 52-64.

11. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Derbenev A.V., Nikolaev V.A., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Kablov E.N., Kuznetsov N.T., Synthesis of nanocrystalline silicon carbide using the sol–gel technique. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 10, pp. 1143–1151.

12. Уварова Н.Е., Орлова Л.А., Лебедева Ю.Е., Гращенков Д.В., Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения структурных изменений в процессе гелеобразования при получении керамики и стеклокерамики золь-гель методом, *Авиационные материалы и технологии*, 2011, N 3, C. 26-30.

13. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А., Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC, *Труды ВИАМ*, 2013, N 2, 19 с.

14. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Евдокимов С.А., Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор), *Труды* ВИАМ, 2014, N 6, 14 с.

15. Sevast'yanov V. G., Nosatenko P.Ya., Gorskii V. V., Ezhov Yu. S., Sevast'yanov D.V., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T., Experimental and theoretical determination of the saturation vapor pressure of silicon in a wide range of temperatures, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 13, pp. 2073–2088.

16.Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., Production of ultrahigh temperature composite materials HfB₂–SiC and the study of their behavior under the action of a dissociated air flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 11, pp. 1269–1276.

17. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T., Promising Ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 14, pp. 1669–1693.

18. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., HfB₂-SiC (45 vol %) ceramic material: manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 11, pp. 1298–1311.

19. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., Production of HfB₂–SiC (10–20 of. %) ceramic materials and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 12, pp. 1361–1382.

20.Zhang G., Wei G., Zheng K., Li L., Xu D., Wang D., Xue Y., Su W., The synthesis of beta-SiC nanoparticles by high-energy mechanical ball milling and their photoluminescence properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 1951-1955.

21.Zaheer M., Schmalz T., Motz G., Kempe R., Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, no. 15, pp. 5102-5116.

22. Shimoda Kazuya, Kohyama Akira, Hinoki Tatsuya. High mechanical performance SiC/SiC composites by NITE process with tailoring of appropriate fabrication temperature to fiber volume fraction, *Compos. Sci. Technol.*, 2009, vol. 69, pp. 1623–1628.

23.Kohyama Akira, Advanced SiC/SiC composite materials for fourth generation gas cooled fast reactors, *Key Eng. Mat.*, 2005, vol. 287 (Advanced Si-Based Ceramics and Composites), pp. 16-21.

24. Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L., Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN, *Scripta Mater.*, 2013, vol. 68, no. 5, pp. 281-284.

25.Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Ezhov Yu.S., Kuznetsov N.T., Low temperature synthesis of TaC through transparent tantalum–carbon containing gel, *Inorg. Mater.*, 2010, vol. 46, no. 5, pp. 495–500.

26. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Synthesis of highly dispersed super refractory tantalum–zirconium carbide Ta_4ZrC_5 and tantalum–hafnium carbide Ta_4HfC_5 via sol–gel technology, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 11, pp. 1681–1687.

27. Sevastyanov V.G., Ezhov Yu.S., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T., Thermodynamic analysis of the production of silicon carbide via silicon dioxide and carbon, *Mater. Sci. Forum*, 2004, vol. 457-460, pp. 59-62.

28. Kablov E.N., Kuznetsov N.T., Sarkisov P.D., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Orlova L.A., Simonenko E.P., Protection method of carbon-bearing materials by silicon carbide. Patent RU No. 2350580 of 27.03.2009.

29. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Павелко Р.Г., Кузнецов Н.Т., Карбидокремниевое покрытие на поверхности многослойных углеродных нанотрубок, *Композиты и наноструктуры*, 2009, N 4, C. 28-34.

30. Kuznetsov N.T., Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Method for production of superfine refractory carbides for coatings and composites based thereon. Patent RU No. 2333888 of 20.09.2008.

References

1. Christov Ts.I., *Sol-gel technologiya silikatnych materialov* [The sol-gel technology silicate materials]. Moscow, RChTU, 1995, 232 p.

2. Kablov E.N., Materials at all times. Nauka i Zhizn' - Science and Life, 2010, no. 10, pp. 1-15 (Russian).

3. Frety N., Taylor A., Lewis M.H. Microstructure and Cristallization Behavior of Sol-Gel Derived SrO_{0.5}-

BaO_{0.5}-Al₂O₃-2SiO₂ Glass-Ceramic. J. of non-cristalline solids, 1996, vol. 195, no. 1–2, pp. 28–37.

4. Schmidt H., Jonschker G., Goedicke S., Mennig M. The sol-gel process as a basic tech-nology for nanoparticledispersed inorganic-organic composites, *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 2000, vol. 19, pp. 39–51.

5. Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M. Shilova O.A., Osnovy sol-gel technologii nanokompositov [Fundamentals of sol-gel technology nanocomposites]. Saint Petersburg, LETI, 2008, 254 p.

6. Grashchenkov D.V., Shchegoleva N.E., Simonenko E.P., Ermakova G.V., High-temperature ceramic composites stable during long-term use at temperatures up to 2000°C with a multilevel complex protection system, *Polymer Science Series D*, 2012, vol. 5, no. 3, pp. 205-207.

7. Kuznetsov N.T., Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Finely dispersed refractory compounds for high-temperature ceramic matrix composite applications, *Russ. J. Gener. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 3, pp. 658–665.

8. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Synthesis of Ultrafine Refractory Oxides Zirconia–Hafnia–Yttria by Sol–Gel Technology, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 3, pp. 307–312.

9. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ezhov Yu.S., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Low-temperature synthesis of nanodispersed titanium, zirconium, and hafnium carbides, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 661–672.

10.Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Grashchenkov D.V., Kuznetsov N.T., Kablov E.N. Functionally graded composite material $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$ prepared via sol-gel technology, *Kompozity i Nanostruktury – Composites and Nanostructures*, 2011, no. 4, pp. 52-64 (in Russian).

11. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Derbenev A.V., Nikolaev V.A., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Kablov E.N., Kuznetsov N.T., Synthesis of nanocrystalline silicon carbide using the sol-gel technique, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 10, pp. 1143–1151.

12. Uvarova N.E., Orlova L.A., Lebedeva Yu.E., Grashchenkov D.V., Electron paramagnetic resonance for studying the structural changes during the gel formation process when producing ceramics and glass ceramic by sol-gel method. *Aviastionnye materialy i technologii – Aircraft Materials and Technologies*, 2011, no. 3, pp. 26-30 (in Russian).

13.Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A., Protective high temperature coatings for SiC-based composite materials. *Trudy VIAM –Works of VIAM*, 2013, no. 2, 19 p. (in Russian).

14. Sorokin O.Ju., Grashchenkov D.V., Solntsev S.S. Evdokimov S.A., Ceramic composite material s with high oxidation resistance for the novel aircrafts (review). *Trudy VIAM –Works of VIAM*, 2014, no. 6, 14 p. (in Russian).

15.Sevast'yanov V.G., Nosatenko P.Ya., Gorskii V.V., Ezhov Yu.S., Sevast'yanov D.V., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T., Experimental and theoretical determination of the saturation vapor pressure of silicon in a wide range of temperatures, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 13, pp. 2073–2088.

16.Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., Production of ultrahigh temperature composite materials HfB₂–SiC and the study of their behavior under the action of a dissociated air flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 11, pp. 1269–1276.

17.Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T., Promising Ultrahigh-temperature ceramic materials for aerospace applications, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 14, pp. 1669–1693.

18. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., HfB₂-SiC (45 vol %) ceramic material: manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 11, pp. 1298–1311.

19. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T., Production of HfB₂–SiC (10–20 of. %) ceramic materials and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 12, pp. 1361–1382.

20.Zhang G., Wei G., Zheng K., Li L., Xu D., Wang D., Xue Y., Su W., The synthesis of beta-SiC nanoparticles by high-energy mechanical ball milling and their photoluminescence properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 1951-1955.

21.Zaheer M., Schmalz T., Motz G., Kempe R., Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, no. 15, pp. 5102-5116.

22.Shimoda Kazuya, Kohyama Akira, Hinoki Tatsuya, High mechanical performance SiC/SiC composites by NITE process with tailoring of appropriate fabrication temperature to fiber volume fraction, *Compos. Sci. Technol.*, 2009, vol. 69, pp. 1623–1628.

23. Kohyama Akira, Advanced SiC/SiC composite materials for fourth generation gas cooled fast reactors, *Key Eng. Mat.*, 2005, vol. 287 (Advanced Si-Based Ceramics and Composites), pp. 16-21.

24. Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L., Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN, *Scripta Mater.*, 2013, vol. 68, no. 5, pp. 281-284.

25. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Ezhov Yu.S., Kuznetsov N.T., Low temperature synthesis of TaC through transparent tantalum–carbon containing gel, *Inorg. Mater.*, 2010, vol. 46, no. 5, pp. 495–500.

26. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Synthesis of highly dispersed super refractory tantalum–zirconium carbide Ta_4ZrC_5 and tantalum–hafnium carbide Ta_4HfC_5 via sol–gel technology, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 11, pp. 1681–1687.

27. Sevastyanov V.G., Ezhov Yu.S., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T., Thermodynamic analysis of the production of silicon carbide via silicon dioxide and carbon, *Mater. Sci. Forum*, 2004, vol. 457-460, pp. 59-62.

28. Kablov E.N., Kuznetsov N.T., Sarkisov P.D., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Orlova L.A., Simonenko E.P., Protection method of carbon-bearing materials by silicon carbide, Patent RU No. 2350580 of 27.03.2009.

29. Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Meshalkin V.P., Kuznetsov N.T., Silicone carbide coating on the surface of multilayer carbon nanotubes, *Kompozity i Nanostruktury – Composites and Nanostructures*, 2009, no. 4, pp. 28 – 34 (in Russian).

30. Kuznetsov N.T., Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Method for production of superfine refractory carbides for coatings and composites based thereon, Patent RU No. 2333888 of 20.09.2008.

Сведения об авторах

В.Г.Севастьянов¹: чл.-корр. РАН, дхн, заведующий сектором Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, v sevastyanov@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

Е.П.Симоненко: канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, ер_simonenko@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

Н.П.Симоненко: канд. хим. наук, научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, n_simonenko@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

Д.В.Гращенков: канд. техн. наук, Заместитель Генерального директора Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(499) 261 43 49;

С.Ст.Солнцев: И.о. начальника лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(495) 366 74 47

Г.В.Ермакова: ведущий инженер Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(495) 366 77 33

Г.М.Прокопченко: инженер 1 категории Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(495) 366 77 33

Е.Н.Каблов: академик, Генеральный директор Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(499) 261 86 77;

Н.Т.Кузнецов: академик, заведующий лабораторией Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, ntkuz@igic.ras.ru, +7(495) 952 39 22.

¹ Контактное лицо

НАНО-/МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЯДЕР-НЫХ ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ПЛЁ-НОК ПРИ ОЗОН-КИСЛОРОДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

(поступила в редакцию 14/05/2014 принята в печать - 02.12.2014)

****А.С. Смолянский, ***М.И. Иким, ****А.В. Желтова, *С.М. Рындя, *А.С. Шведов, ***Л.И. Трахтенберг

*ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия **РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ***ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия ****СУНЦ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и смачиваемости по дистиллированной воде изучены закономерности взаимодействия электрохимически генерируемой озон-кислородной смеси с образцами ядерных фильтров на основе полиэтилентерефталатных плёнок в газовой и водной средах. Обнаружено протекание интенсивных процессов окислительной деструкции на поверхности и боковых стенках микропор при воздействии озона как в газовой, так и водной средах, что приводит к заметному увеличению их размеров. Показано, что изменение смачиваемости зависит от режима обработки озон-кислородной смесью: в газовой среде происходит гидрофобизация поверхности; в случае жидкофазного озонолиза установлено увеличение гидрофильности поверхности ядерных фильтров. Предложен механизм деструкции полиэтилентерефталата при воздействии озона в газовой фазе. В случае жидкофазного озонолиза деструкция может протекать по механизму щелочного гидролиза.

Ключевые слова: озон, ядерный фильтр, полиэтилентерефталат, окисление, деструкция, разрушение, поверхность, кинетика, смачиваемость.

NANO/MICRO-STRUCTURAL CHANGES ON THE SURFACE OF NUCLEAR FILTERS PRODUCED FROM THE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS AFTER OZONE-OXYGEN TREATMENT

*.**A.S. Smolyanskii, ***M.I. Ikim, ****A.V. Zheltova, *S.M. Ryndya, *A.S. Shvedov, ***L.I. Trakhtenberg

> *JSC Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, Russia **Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia *** Semenov Institute of Chemical Physics of RAS, Moscow, Russia ****SESC MSU n.a. M.V. Lomonosov, Moscow, Russia

By means of scanning electron and atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and wettability by distilled water interaction of a electrochemically generated ozone-oxygen mixture with nuclear filters on the basis of polyethylene terephthalate was studied in the gas and water environment. Intensive course of oxidizing destruction processes on the surface and the side walls of the micropores when exposed to either gas or water in the ozone was found, which yields a noticeable increase in their size. It was shown that the wettability changes depended on the mode of the sample handling by ozone-oxygen mixture: in the gas phase the increase in the surface hydrophobicity occurs; in the case of liquid-phase ozonolysis the increase in the hydrophilicity of the surface nuclear filters was observed. The mechanism of destruction of polyethylene terephthalate when exposed to ozone in the gas phase is suggested. In the case of liquid-phase ozonolysis destruction can go on according to the mechanism of alkaline hydrolysis.

Keywords: ozone, nuclear filter, PET, oxidation, destruction, fracture, surface, kinetics, wettability

1. Введение

Одной из тенденций современных нанотехнологий является разработка методов получения и изучение свойств многофункциональных материалов, способных одновременно решать различные задачи [1]. В частности, перспективным классом нано- микроструктурированных материалов, на основе которых можно создавать различные вторичные наноструктуры и наноматериалы нового поколения, следует считать ядерные фильтры (ЯФ) [2, 3].

Как правило, для придания новых функциональных свойств осуществляют поверхностную модификацию ЯФ с использованием метода привитой полимеризации [4]. В результате на поверхности и на боковых стенках ЯМ образуется покрытие из привитого полимера, причём химическая структура привитого мономера теперь уже будет определять поверхностные свойства ЯФ (гидрофильность, гидрофобность, оптические характеристики и проч.). Для инициирования привитой полимеризации с целью поверхностной модификации ЯФ используют различные методы – воздействие ионизирующих излучений, плазмы, окислительно-восстановительные процессы, реакции распада органических пероксидных соединений и проч. [4, 5].

В частности, улучшение гидрофильных свойств ЯФ, производимых на основе полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) плёнок, может быть достигнуто посредством проведения обработки озоном [6]. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что природа эффекта может быть связана с протеканием процессов поверхностного окисления плёнок ПЭТФ [6]. Можно предположить, что воздействие концентрированных потоков озона будет также приводить к модификации поверхностных свойств ПЭТФ-ЯФ.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования изменений нано- микроструктуры поверхности ПЭТФ-ЯФ после обработки озон-кислородной смесью (содержание озона – до 20 об.%, выделяющейся с анода электрохимического генератора озона [7], в водной и газовой средах, полученные методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии (РЭМ и АСМ). Результаты измерений нано-/микроструктуры поверхности сопоставлены с изменением смачиваемости ПЭТФ-ЯФ по воде, обработанных озон-кислородной смесью в газовой и водной средах.

2. Объекты и методы исследования

Использовались образцы ЯФ, изготовленные из двухосно-ориентированных ПЭТФ плёнок толщиной 10±1 мкм (ГОСТ 24234-80); степень вытяжки 3, степень кристалличности - не выше 50%, плотность - 1400 кг/м³, молекулярная масса 31000. В качестве наполнителя материал содержал каолин; его массовая доля - 0,2. Облучение потоком тяжёлых ионов (₅₄Xe¹²⁹, энергия ~1 МэВ/нуклон, флюенс ~3×10⁸ см⁻²) проводились в Лаборатории Ядерных Реакций им. Г.Н.Флерова (ОИЯИ, г. Дубна) на ускорителе тяжёлых ионов У-300 в условиях вакуума, при комнатной температуре. Химическая обработка облученных ионами плёнок ПЭТФ осуществлялась в водных растворах 0,5–5 NaOH в области температур 303–353 К. В результате в плёнке ПЭТФ возникал массив открытых микропор цилиндрической формы со средним диаметром ~0,3 мкм (Рис. 1).

Концентрированный озон получался электролизом водных растворов 40% $\rm NH_4HF_3$ и 7M HBF₄ на модуле-озонаторе CУ-20 при токовой нагрузке 10 A, с водным охлаждением электродов [7]. Электролизер содержит генератор озона, состоящий из анода и катода цилиндрической формы, коаксиально скреплённых сверху и снизу кольцевыми фторопластовыми деталями, обеспечивающими подачу и отвод газа. При этом корпусом служит катод, а анод расположен внутри катода. Анод из стеклоуглерода (СУ), а катод изготавливали из СУ, Ni, стали.

Реакции, протекающие на аноде (образование и выделение озона и кислорода):

$CY + 3H_2O - 6e \rightarrow O_3T +$	$- 6H^+ + CY$	(I)
$CY + 2H_{.}O - 4e \rightarrow O_{.}\uparrow +$	$-4H^+ + CY$	(II)

$$CY + 2H_2^2O - 4e \rightarrow CO^2 + 4H^+ + CY$$

Реакция, протекающая на катоде (образование водорода):

 $CY + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^- + CY$ (IV)

Поток выделяющихся анодных газов направлялся в абсорбер для удаления паров воды, а затем – в колбу Тищенко, где размещались образцы ПЭТФ-ЯФ [7]. Выход озона определялся методом йодометрического

(III)



титрования: при проведении обработки образцов в газовой фазе содержание озона в смеси составляло 9,6 об.%, - в дистиллированной воде, – от 5,5 до 8,9 об.%; при этом концентрация растворённого озона изменялась от 0,04 до 0,07%. Во всех случаях обработку озоном осуществлялась при комнатной температуре.

Изменение нано- микроструктуры поверхности ПЭТФ-ЯФ после обработки озоном регистрировали с применением растрового электронного микроскопа Quanta.

Анализ поверхности ПЭТФ-ЯФ методом ACM проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) «ИНТЕГРА-Терма». При этом выбирался участок поверхности образца площадью 3×3 мкм² и осуществлялись 1024 сканирования. В процессе ACM-измерений использовались поликремниевые кантилеверы HA_NC (производство – ЗАО «НТИ», Зеленоград, Москва) в качестве измерительного зонда. ACM-исследование участков поверхности каждого образца ПЭТФ-ЯФ проводили с помощью нового кантилевера. Полученные численные векторы характеризовали профиль поверхности образца ПЭТФ-ЯФ.

Для характеристики поверхностных изменений строили, используя собственное программное обеспечение C3M «ИНТЕГРА-Терма», гистограмму распределения неоднородностей поверхности ПЭТФ-ЯФ по высоте, которая характеризовала число событий регистрации неоднородности рассматриваемой высоты на измеряемом участке поверхности образца. Кроме того, математическую обработку результатов АСМ-измерений проводили методом фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) [8]. С этой целью производили усреднение полученных данных по 8 сканированиям и далее проводили обработку массива из 128 числовых векторов и расчёт параметров метода ФШС с помощью специально составленной программы (в среде MATLAB).

Природу и концентрацию химических групп на поверхности исходной и обработанных озоном ПЭТФ-ЯФ устанавливали методом РФЭС с помощью спектрометра VersaProbeII компании PHI, оборудованного монохроматическим сканирующим рентгеновским источником (излучение AlK альфа). Величину контактного угла смачивания и поверхностную энергию ПЭТФ-ЯФ по дистиллированной воде определяли методом «лежащей капли».

3. Результаты и обсуждение

Воздействие концентрированного озона на ПЭТФ-ЯФ в газовой фазе в течение 40 – 60 минут при комнатной температуре приводило к разрушению образцов. В то же время проведение жидкофазного озонолиза ПЭТФ-ЯФ в течение трёх часов не приводило к разрушению образца. РЭМ-анализ поверхности обработанных озоном образцов ПЭТФ-ЯФ (Рис. 1) не позволил установить наличие явно выраженной тенденции к увеличению размеров микропор в результате протекания процессов окислительной деструкции.

Анализ гистограмм распределения по высоте неоднородностей поверхности в ACM-изображениях (Рис. 2, а, г) образцов ПЭТФ-ЯФ по всему изученному участку поверхности образца (Рис. 2, б, д) показал, что основной вклад в распределение вносят неоднородности с размерами от ~2,5 (Рис. 2, б) до ~3,4 нм (Рис. 2, д). При этом необходимо отметить, что с увеличением продолжительности газофазного озонолиза происходит сдвиг максимума распределения по высоте неоднородности в сторону возрастания масштаба неоднородностей. Кроме того, обработка озоном в течение 60 минут приводит к увеличению вклада крупномасштабных неоднородностей поверхности ЯФ с размером от 3,5 до 4,0 нм (Рис. 2, д).

Аналогичный сдвиг был обнаружен при изучении АСМ-изображений (Рис. 2, а, г) участков поверхности образцов, не содержащих микропоры (выделены прямоугольной рамкой белого цвета). Сопоставляя распределения по высоте неоднородностей, приведённых на рисунках 2, б, в и 2, д, е, можно заключить, что вклад от неоднородностей поверхности, происхождение которых обусловлено наличием микропор на поверхности ЯФ, не является значительным. Более того, можно предполагать протекание процессов увеличения шероховатости поверхности также и на боковых стенках микропор, подвергнутых газофазному озонолизу, что в итоге может привести к увеличению диаметра микропор на ~10% при продолжительности обработки один час (как следует из Рис. 1, средний размер микропор в исследованных образцах ЯФ составляет ~0,3 мкм).

Следовательно, возможным механизмом увеличения шероховатости поверхности и разрушения образцов при обработке озоном в газовой фазе можно считать накопление и рост поверхностных дефектов, и последующее возникновение поверхностных трещин. Нельзя исключить, что, в результате увеличения размеров микропор в ходе газофазного озонолиза, может происходить перекрывание последних и разрушение образца ПЭТФ-ЯФ.

Тенденция к усилению неоднородности микрорельефа поверхности ПЭТФ-ЯФ с увеличением времени обработки наблюдается также и в случае проведения озонолиза в дистиллированной воде в течение 5 и 60 минут (Рис. 3). При этом максимум распределения по высоте неоднородностей на поверхности мембраны сдвигается от ~1,8 (рисунок 6, б) до ~2,5 нм (рисунок 6, д). Анализ микрошероховатости поверхности участков образцов ЯФ, не содержащих поры (рисунок 6 в, е) показывает, что наличие микропор не оказывает значительного влияния на изменение шероховатости поверхности ЯФ в случае жидкофазного озонолиза. По сравнению с рассмотренными выше результатами обработки озоном ЯФ-ПЭТФ в газовой фазе, можно отметить более низкую величину изменения микрошероховатости поверхности: при обработке в газовой фазе высота неоднородностей увеличилась на ~0,9 нм, в то время как жидкофазный озонолиз ПЭТФ-ЯФ приводит к сдвигу положения максимума распределения по высоте неоднородностей на ~0,7 нм. Кро-



Рис. 2. АСМ-изображение поверхности образцов ПЭТФ-ЯФ, подвергнутых газофазному озонолизу в течение 5 (а - в) и 60 (г - е) минут и гистограмма распределения по высоте поверхностных неоднородностей в целом по измеряемому участку поверхности (3×3 мкм) (б, д) и области без микропор (в, е) (показаны прямоугольной рамкой белого цвета на АСМ-изображениях (а, г), соответственно). Концентрация озона 4,8% (а – в) и 5,9% (г – е) (объём.)

AFM image of the surface of the PET-NF samples subjected to gas-phase ozonolysis for 5 (a - e) and 60 (z - e) minutes and the histogram of the height distribution of surface roughness of the measured surface area ($3 \times 3 \mu m$) in total (b, d) and selected area without micropores (e, e) (shown by rectangular white frame in the AFM images (a, z), respectively). The ozone concentration was 4.8% (a - e) and 5.9% (vol.) (z - e)

ме того, абсолютные значения максимумов распределений по высоте неоднородностей поверхности ПЭТФ-ЯФ в случае жидкофазного озонолиза оказываются ниже аналогичных значений, установленных для образцов ПЭТФ-ЯФ, обработанных озоном в газовой фазе.

Очевидно, пропускание потока озона сквозь водную среду приводит к растворению озона и развитию его реакций с молекулами воды, в результате которых происходит образование радикалов и ионов гидроксила [9, 10]. В свою очередь, вновь образованные активные частицы могут эффективно взаимодействовать с кислородсодержащими группами в мономерном звене ПЭТФ, приводя к деструкции полимера по механизму щелочного гидролиза [9].

Совокупность зарегистрированных методом ACM профилей поверхности может быть отнесена к классу фликкер-шумовых случайных процессов, спектральная мощность $S(\omega)$ которых имеет степенную зависимость от частоты: $S(\omega) \sim \omega^n$, причём показатель степени n = 2H + 1, где H – постоянная Харста [8]. Приведённые на Рис. 4, а, б зависимости показателя степени и постоянной Харста от времени газо-/жидкофазного озонолиза в целом отражают рассмотренную выше тенденцию к усилению шероховатости поверхности исследуемого материала. При этом необходимо отметить наличие линейной зависимости параметров n, H от времени обработки озоном в водной среде (Рис. 4, б).

Обнаружено, что поверхностные свойства (величина поверхностной энергии γ и контактного угла смачивания Θ по дистиллированной воде) изменяются в зависимости от режима обработки (Рис. 5, а, б). На



Puc. 3. ACM-изображение поверхности образцов ПЭТФ-ЯФ, подвергнутых озонолизу в дистиллированной воде в течение 5 (a - b) и 60 (z - e) минут и гистограмма распределения по высоте поверхностных неоднородностей в целом по измеряемому участку поверхности (3?3 мкм) (б, д) и области без микропор (в, е) (показаны прямоугольной рамкой белого цвета на ACM-изображениях (a, z), соответственно). Концентрация озона 16,0% (a – b) и 6,7% (объём) (z – e) AFM image of the surface of the PET-NF samples subjected to ozonolysis in distilled water for 5 (a - b) and 60 (z - e) minutes and the histogram of height distribution of surface roughness of the measured surface area (3×3 μ m) in total (б, д) and selected area without micropores (b, e) (shown by rectangular white frame in the AFM images (a, z), respectively). The ozone concentration was 16.0% (a - b) and 6.7% (vol.) (z - e)



Рис. 4. Результаты анализа числовых векторов ACM-профилей поверхности образцов ПЭТФ-ЯФ, подвергнутых газофазному (а) и жидкофазному (б) озонолизу, выполненные методом фликкер-шумовой спектроскопии: 1 - показатель степенной зависимости частоты от спектра мощности случайного процесса; 2 – постоянная Харста. Прямые линии построены методом наименьших квадратов (б)

Results of analysis the numerical vectors, describing the AFM surface profiles of the PET-NF samples subjected to gasphase (a) and liquid-phase (δ) the ozonolysis, conducted by the method of flicker-noise spectroscopy: 1 - exponent in a power-law dependence of the frequency on the power spectrum of the random process; 2 - Hurst constant. The lines are constructed by the least squares method (δ)



Рис. 5. Зависимости величины контактного угла смачивания $\Theta^{o}(1)$ и энергии поверхностного натяжения (2) по дистиллированной воде для ПЭТФ-ЯФ от времени обработки озоном в газовой (a) и водной (б) средах The dependences of the PET-NF contact angle of wetting (1) and energy surface tension (2) in distilled water on the time of ozone treatment in the gas (a) and water (б) environments

начальных стадиях газофазного озонолиза установлено возрастание значений Θ и снижение величины γ, что соответствует росту гидрофобности поверхности. Однако при временах обработки, предшествующих разрушению образца, характер зависимости изменяется (Рис. 5, а). Вероятно, гидрофобизация поверхности происходит в результате формирования деформационно-напряжённого состояния поверхности мембраны в результате протекания процессов окислительной деструкции [11].

Напротив, жидкофазный озонолиз сопровождается снижением величины Θ и ростом значений γ , что соответствует улучшению смачиваемости поверхности мембраны по дистиллированной воде, т.е. гидрофилизации ПЭТФ-ЯФ. Необходимо отметить линейный характер изменений поверхностных свойств в этом случае (Рис. 5, б). Линейная зависимость параметров Θ , γ от продолжительности жидкофазного озонолиза (Рис. 5, б) согласуется с аналогичными зависимостями показателя степени п и постоянной H, приведённых на Рис. 4, б, которые были рассчитаны методом ФШС в процессе анализа результатов АСМ-измерений.

Результаты изучения поверхности обработанных озоном образцов методом РФЭС показывают значительное увеличение содержания кислородсодержащих групп на поверхности мембраны, что приводит к доминированию кислородного максимума в обзорных спектрах РФЭС в обоих случаях (Рис. 6, а, г). Не обнаружено существенных различий в составе и концентрации кислородсодержащих групп для образцов, обработанных как в газовой, так и в водной среде (Рис. 6, в, е).

Независимо от режима обработки озоном, природа пика O1s (Рис. 6, в, е) определяется вкладом двух компонент с максимумами энергии связи при 531,59 – 531,77 эВ (O1), 533,10 – 533,31 эВ (O2). Согласно [12 – 14], происхождение максимумов O1 и O2 может быть связано с атомами кислорода в составе карбонильной группы и в главной полимерной цепи, а также фрагментов окислительной деструкции и щелочного гидролиза макромолекул, соответственно.

Форма пика C1s может быть аппроксимирована четырьмя гауссовыми кривыми с максимумами при 284,64 – 284,81 (C1), 286,25 – 286,39 (C2), 288,68 – 288,81 (C3), 291,02 – 291,17 эВ (C4), соответственно (Рис. 6, б, д). Как известно [2], структура мономерного звена ПЭТФ включает в себя группы атомов углерода из бензольной, гликолевой и двух карбонильных групп. Соответственно [12 – 14], происхождение компонента C1 пика C1s в спектрах РФЭС может быть связано с сигналом от шести атомов углерода бензольного кольца; пик C2 обусловлен двумя атомами углерода, содержащимися в гликолевой группе мономерного звена ПЭТФ; C3 – с двумя атомами углерода, участвующими в карбонильных группах. Природа компонента C4 может быть связана с т.н. «shape-up» $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами электронов в атомах углерода, расположенных в бензольном конце [12 – 14]. Можно отметить (Рис. 6, б, д), что обработка озоном, как в газовой, так и водной средах не приводит к появлению новых углеродсо-



Рис. 6. Обзорные спектры РФЭС образцов ПЭТФ-ЯФ, подвергнутых газо- и жидкофазному озонолизу в течение 40 (а) и 30 минут (г), соответственно, и фрагменты спектра РФЭС ПЭТФ-ЯФ в области максимумов углерода C1s (б, д) и кислорода O1s (в, е). Штриховыми линиями показаны результаты аппроксимации формы максимумов C1s и O1s набором гауссовых кривых (C1 – C4 и O1, O2, соответственно)

XPS survey spectra of the PET-NF samples subjected to gas- and liquid-phase ozone treatment within 40 (a) and 30 minutes (z), respectively. Fragments of the PET-NF XPS spectrum registered in the region of carbon C1s (δ , δ) and oxygen O1s (ϵ , e) peaks. Dashed lines show the results of approximation of the C1s and O1s peak form by set of Gaussian curves (C1 - C4 and O1, O2, respectively)

Таблица

Значения коэффициентов А и В уравнения регрессии Y = A + B·t, использованного
для аппроксимации методом наименьших квадратов временной зависимости изменения
поверхностной концентрации углерода и кислорода, измеренной методом РФЭС, в образцах
ПЭТФ-ЯФ, обработанных озоном в газовой и водной средах

Среда	Характеристика пика в спектрах РФЭС	А, % (ат.)	В, % (ат.)/мин
Озон-кислородная смесь	C1s	70,15±0,81	$-0,027\pm0,030$
	Ols	28,70±0,58	0,057±0,021
вода	C1s	70,81±2,27	-0,017±0,020
	Ols	28,91±0,69	0,011±0,006

держащих групп.

Установлена линейная зависимость изменения поверхностной концентрации углерода и кислорода (которую определяли в % (ат.) путём интегрирования площади под пиками C1s и O1s в спектрах РФЭС образцов, обработанных в озон-кислородной смеси и в воде) от времени (таблица). Данные таблицы позволяют сделать вывод о тенденции к уменьшению поверхностной концентрации углерода и увеличению содержания кислорода в поверхностных слоях образцов для обоих режимах обработки озоном.

Линейный характер зависимости поверхностной концентрации углерода и кислорода от времени обработки озоном, как в газовой, так и жидкой фазе, позволяет предположить, что процесс взаимодействия озона с описывается кинетическим уравнением нулевого порядка [9], т.е. реакция окисления локализована в поверхностных слоях ПЭТФ-ЯФ.

Как известно [6], высокая реакционная способность озона позволяет вступать ему в реакции с атомами бензольной и гликолевой групп мономерных звеньев ПЭТФ, в результате чего происходит образование кислородсодержащих групп различной природы, которые содержат связи -C-O-, -C(=O)-, как следует из спектров РФЭС (Рис. 6, в, е). Следовательно, эти процессы протекают на поверхности при проведении обработки озоном в газовой фазе.

Как следует из таблицы, константа скорости окисления ПЭТФ-ЯФ (коэффициентВ, в уравнении регрессии), в случае газофазной обработки озоном, в пять раз превышает аналогичное значение для обработки в водной среде. Обнаруженное различие может быть связано с ограниченной растворимостью озона в воде и протеканием побочных реакций озона с молекулами воды [10].

4. Выводы

Показано наличие взаимосвязи между процессами поверхностного окисления и деструкции ПЭТФ-ЯФ в результате обработки озоном, которые в итоге приводят к появлению крупномасштабных флуктуаций высоты неоднородности поверхности мембраны, и изменением макрохарактеристик поверхности – поверхностной энергии и контактного угла смачивания по дистиллированной воде. Возможной причиной разной направленности изменения поверхностных свойств в результате обработки в газовой и водной среде является различный механизм деструкции. В первом случае озон непосредственно взаимодействует с атомами бензольной и гликолевой групп мономерного звена, а во втором – развиваются процессы гидролитической деструкции макромолекул ПЭТФ, инициированные продуктами реакции озона с молекулами воды. Обнаруженный эффект гидрофобизации поверхности в результате газофазного озонолиза является неожиданным, противоречит традиционным представлени-ям о роли полярных групп атомов в изменении поверхностных свойств полимеров [6, 10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт от 12 марта 2012 г. № 11.519.11.6032) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-08-00437, 14-07-00025), с использованием оборудования ЦКП «Микроанализ» Технопарка Сколково. Авторы признательны Обвинцеву А.Ю. за помощь в проведении измерений поверхностных свойств образцов ПЭТФ-ЯФ.

Библиографический список

1. Гусев А.И., Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2009. - 414 с.

2 Флёров Г.Н., Барашенков В.С. Практические применения пучков тяжёлых ионов, *Успехи физ. наук*, 1974, Т. 114, № 2, С. 351 – 353.

3. Мчедлишвили Б.В., Виленский А.И., Олейников В.А., Васильев А.Б., Ядерные фильтры и структуры на их основе / в кн.: *Физическая кристаллография.* - М.: Наука, 1992. - С. 43 – 58.

4. Багдасарьян Х.С., Теория радикальной полимеризации. - М.: Наука, 1966. - 300 с.

5. Ясуда Х., Полимеризация в плазме. - М.: Мир, 1988. - 376 с.

6. Hong Bin Gu, Surface modification of selected polymer films by ozonation, *A thesis presented to Ryerson* University in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science in the program of chemical engineering. - Toronto, Ontario, Canada, 2008. - 137 p.

7. Потапова Г.Ф., Иким М.И., Корнейчук С.А., Смолянский А.С., Текстура и химия поверхности электрохимически модифицированных катодов на основе углеволокна «Вискум», *Композиты и наноструктуры*, 2013, № 4, С. 23 – 32.

8. Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Review of Flicker noise spectroscopy in electrochemistry, *Fluctuation and Noise Letters*, 2007, vol. 7, no 2, pp. R15 – R47.

9. Моисеев Ю.В., Маркин В.С., Заиков Г.Е., Химическая деструкция полимеров в агрессивных жидких средах, *Успехи химии*, 1976, Т. 45, № 3, С. 510 – 547.

10. Аристова Н.А., Пискарев И.М., Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически активных частиц, в кн.: Энциклопедическая серия «Энциклопедия низкотемпературной плазмы». Серия Б «Справочные приложения, базы и банки данных». Тематический том XI-5 Прикладная химия плазмы / под ред. В.Е. Фортова, М: Наука, 2000, С. 308 – 342.

11. Бегишев В.П., Сметанников О.Ю., Труфанов Н.А., Шардаков И.Н., Численный и экспериментальный анализ остаточных напряжений в полимерных изделиях в условиях сложного напряжённого состояния, *Пластические массы*, 1997, № 8, С. 29 – 33.

12. Cui Nai-Yi, Upadhyay Deepesh J., Anderson Colin A., Meenan Brian J., Brown Norman M.D., Surface oxidation of a Melinex 800 PET polymer material modified by an atmospheric dielectric barrier discharge studied using X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement, *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, pp. 3865 – 3871.

13. Nie Min, Patel Pragnesh, Sun Kai, Meng Dennis Desheng, Superhydrophilic Anti-Fog Polyester Film by Oxygen Plasma Treatment, in: *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2009. NEMS 2009. 4th IEEE International Conference*, 2009, pp. 1017 – 1020.

14. Edy Riyanto, Huang Xiaojiang, Guo Ying, Zhang Jing, Shi Jianjun, Influence of argon plasma on the deposition of Al_2O_3 film onto the PET surfaces by atomic layer deposition, *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8:79 DOI:10.1186/1556-276X-8-79 Available at: http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/79 (accessed 15.02.2013).

References

1. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostructury, nanotechnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 414 p.

2. Flerov G.N., Barashenkov V.S. Practical application of the heavy ion beams. *Ucpekhi physichescikh nauk* - *Advances in physical sciences*, 1974, vol. 114, no 2, pp. 351 – 353 (in Russian).

3. Mchedlishvili B.V., Vilenskii A.I., Oleynikov V.A., Vasil'ev A.B. Nuclear filters and structures on their basis. in: *Physicheskaya cristallographiya* [Physical crystallography], Moscow, Nauka Publ., 1992. pp. 43 – 58.

4. Bagdasar'yan Kh.S. *Teoriya radikal'noii polimerizatsii* [The theory of radical polymerization], Moscow, Nauka Publ., 1966. 300 p.

5. Yasuda Kh. Polimerizatsiya v plasma [Plasma polymerization], Moscow, Mir Publ., 1988. 376 p.

6. Hong Bin Gu, Surface modification of selected polymer films by ozonation, A thesis presented to Ryerson University in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science in the program of chemical engineering. - Toronto, Ontario, Canada, 2008. - 137 p.

7. Potapova G.F., Ikim M.I., Korneychuk S.A., Smolyanskii A.S. Texture and chemistry of surfaces electrochemically modified cathodes based carbon fiber. «Viscum». *Komposity i nanostructury - Composites and nanostructures*, 2013, no 4, pp. 23 – 32 (in Russian).

8. Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Review of Flicker noise spectroscopy in electrochemistry, *Fluctuation and Noise Letters*, 2007, vol. 7, no 2, pp. R15 – R47.

9. Moiseev Yu.V., Markin V.S., Zaikov G.E. Chemical destruction of polymers in aggressive liquid media. *Uspekhi khimii – Advances in chemistry*, 1976, vol. 45, no 3. pp. 510 – 547 (in Russian).

10. Aristova N.A., Piskarev I.M. Flare corona electric discharge as source of chemical active particles. in: *Eytsiklopedicheskaya seriya «Entsyklopedia nizkotemperaturnoii plasmy. Seriya B. «Spravochnye prilozheniya, basy I banki dannykh». Tematicheskii tom XI-5. Prikladnaya khimiya plasmy. Pod red. V.E. Fortova.* [Encyclopedic series «Encyclopedia of low-temperature plasma». Series B «Reference applications, databases and data banks». Thematic volume XI-5 Applied chemistry of plasma. ed. by V.E. Fortov]. Moscow. Nauka Publ., 2000. pp. 308 - 342.

11. Begishev V.P., Smetannikov O.Yu., Trufanov N.A., Shardakov I.N. Numerical and experimental analysis of residual stresses in polymer products in conditions of complex stress state. *Plasticheskiue Massy – Plastics*, 1997, no 8, pp. 29 – 33 (in Russian).

12. Cui Nai-Yi, Upadhyay Deepesh J., Anderson Colin A., Meenan Brian J., Brown Norman M.D., Surface oxidation of a Melinex 800 PET polymer material modified by an atmospheric dielectric barrier discharge studied using X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement, *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, pp. 3865 – 3871.

13. Nie Min, Patel Pragnesh, Sun Kai, Meng Dennis Desheng, Superhydrophilic Anti-Fog Polyester Film by Oxygen Plasma Treatment, in: *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2009. NEMS 2009. 4th IEEE International Conference*, 2009, pp. 1017 – 1020.

14. Edy Riyanto, Huang Xiaojiang, Guo Ying, Zhang Jing, Shi Jianjun, Influence of argon plasma on the deposition of Al_2O_3 film onto the PET surfaces by atomic layer deposition, *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8:79 DOI:10.1186/1556-276X-8-79 Available at: http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/79(accessed 15.02.2013).

Сведения об авторах

А.С. Смолянский*: канд. хим. наук, вед. научный сотрудник ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, assa@nifhi.ru, тел. +7(495) 916-12-09;

М.И. Иким: научный сотрудник ИХФ им. Н.Н. Семёнова, Москва, Россия, ikim1104@rambler.ru, тел. +7 (495) 916-12-09;

А.В. Желтова: студент МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; zheltova12@rambler.ru, тел. +7 (495) 917-35-90;

С.А. Корнейчук: вед. специалист ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва, Россия, тел. +7 (903) 234-03-85;

С.М. Рындя: мл. научный сотрудник ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, тел. +7 (495) 916-12-09

Л.И. Трахтенберг: д-р физ. мат. наук, проф., зав. лабораторией ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия, litrakh@gmail.com, тел. +7 (495) 916-12-09

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(поступила в редакцию – 28.07.2014, переработанный вариант -04.12.2014, принята в печать – 07.12.2014)

Крючков В.А.¹, Крючков М.В.², Выморков Н.В.³, Портнова Я.М.³, Бушанский Н.В.⁴, Бушанский С.Н.⁴

¹⁾ Институт проблем нефти и газа РАН
²⁾ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
³⁾ ОАО ОНПП «Технология»
⁴⁾ООО «Композит-ПРО»

Описан способ получения полимерных нанокомпозитных материалов с использованием гранулированных углеродных многослойных нанотрубок (МУНТ). На примере двухслойных МУНТ, выращенных каталитическим пиролизом метана, описана технология получения гранул и нанокомпозитов на их основе. Представлены результаты исследования свойств МУНТ, гранул из них, а также нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Показано, что использование гранулированных МУНТ для получения нанокомпозитов позволяет по сравнительно простой технологии получать материалы с высокими механическими характеристиками.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, нанокомпозитные материалы, нанокомпозиты, каталитичес-кий пиролиз.

PREPARATION OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES BY USING GRANULATED MULTILAYER CARBON NANOTUBES

Krychkov V.A.¹, Krychkov M.V.² Vymorkov N.V.³, Portnova Y.M.³, Bushansky N.V.⁴, Bushansky S.N.⁴

¹⁾Oil and gas research institute Russian Academy of Sciences ²⁾ N. D. Zelinsky institute of organic chemistry (ZIOC RAS) ³⁾ JSC ORPE «Technologiya» ⁴⁾ LTD «Compozit-pro»

A method for preparing polymeric nanocomposite materials by using granulated multi-walled nanotubes (MWCNT) is described. A fabrication technology of the granules and granules-based nanocomposites is disclosed by using as an example two-layered nanotubes. Properties of MWCNT's, their granules, and nanocomposites with epoxy resin ED-20 are described. It is shown that the use of granulated MWCNT in nanocomposites yields a relatively simple technology of materials with high mechanical characteristics.

Keywords: carbon nanotubes, nanocomposites, nanocomposite material, catalytic pyrolysis.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в научных исследованиях для получения полимерных нанокомпозитов. Добавление УНТ в количестве не более 5 масс.% заметно улучшают механические свойства полимера. В последнее время основное внимание уделено использованию многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Они значительно дешевле однослойных УНТ и многие технологические операции можно осуществлять с ними легче и более качественно. Получают их достаточно простыми методами каталитического пиролиза углеродосодержащего сырья. Технология производства МУНТ постоянно совершенствуется, что приводит как к снижению их стоимости, так и улучшению их функциональных характеристик. Основные проблемы применения МУНТ связаны с проблемами их распределения в полимере, функционализации и ориентации. МУНТ уже на стадии производства всегда получаются в агломерированном виде. Размер агломератов может достигать десятки и сотни микрометров. Прочность агломератов МУНТ, которые образовались на этапе их производства, настолько велика, что механические методы диспергирования не дают ожидаемых результатов. К тому же из-за высокой удельной поверхностной энергии МУНТ они даже после диспергирования склонны к агломерированию в полимерной матрице. В этом случае эффект механического упрочнения и армирования матрицы не достигается. Для решения проблемы распределения с самого начала применяются разнообразные методы ультразвукового диспергирования (см., например, [1]). Функционализация необходима, чтобы обеспечить когезию полимера к МУНТ. Без хорошего сцепления МУНТ с полимером они будут представлять собой только дефекты в структуре матрицы. Сложность проблемы функционализации состоит в том, что функционализированные МУНТ уже в концентрациях не более 0,1 масс.% существенно меняют структуру полимерных матриц [2-3]. Необходимо выбрать оптимальную технологию функционализации, чтобы не ухудшить физико-механические нанокомпозита. Наиболее сложна проблема ориентации МУНТ в полимерной матрице. Оптимальной технологии получения ориентированных УНТ в нанокомпозитах не существует. К настоящему времени исследуются методы ориентации УНТ различными воздействиями:

- внешним однородным электрическим поле, внешним магнитным полем; неоднородным электрическим полем, индуцирующим диэлектро-форетические силы на нанотрубки, экструзионными способами [4]. Все эти методы очень мало подходят для промышленного масштабирования.

Из сказанного выше можно сделать вывод о том, что современные технологические подходы в конструировании нанокомпозитных материалов очень сложные и в ближайшей перспективе очень трудно ожидать их массового применения в промышленности. В данной работе излагается новый подход в получении нанокомпозитов – гранульный. Под гранульным подходом понимается использование гранулированных МУНТ определенного размера и структуры. В первую очередь гранулы должны быть достаточно дисперсные и хорошо пропитываться смолой. Такие гранулы не идентичны исходным, полученным при производстве УНТ. Свойства последних очень сложно контролировать, они совершенно разные у всех производителей, а введение их в полимерную матрицу не гарантирует улучшение физико-механических свойств полимерной композиции. Первые результаты по гранульному способу получения нанокомпозитных материалов и модифицированных углепластиковых композитных материалов получены еще в 2007 году [5]. Целью данной работы является подробное описание технологических процедур получения гранул МУНТ и нанокомпозитов на их основе, а также свойств полученных материалов.

2. Материалы и экспериментальные процедуры

В качестве модельного материала выбрана эпоксидная смола ЭД 22 с отвердителем триэтилентетрамин (ТЭТА). МУНТ были получены каталитическим пиролизом метана на никелевом катализаторе. Процесс проводился на трубчатом многополочном реакторе. Диаметр реактора равен 50 мм, а длина рабочей зоны-500 мм. Перегородки реакторы сделаны в виде перфорированных диафрагм. МУНТ выращивались на никелевом катализаторе с использованием в качестве носителя γ -Al₂O₃. Предварительно осаждались частицы гидроокиси никеля из водного раствора азотнокислого никеля, чтобы получить однородное распределение по размерам частиц никеля в катализаторной композиции. Гидроксид никеля тщательно промывался дистиллированной водой, высушивался при 105 °C и затем смешивался с помолотым порошком γ -Al₂O₃. В процессе смешивания в систему добавлялась аморфная золь окиси алюминия с концентрацией окиси алюминия в растворе ~10 масс.%. Концентрация никеля в синтезируемом катализаторе - 8,5 масс.%. Небольшая концентрация никеля в катализаторной системе выбрана, чтобы предотвратить рост плотных агрегатных структур МУНТ. Полученная паста катализатора наносилась тонким слоем (~0,2 - 0,5 мм) на очищенную от загрязнений поверхность диафрагм с обоих сторон. Диафрагмы с нанесенным катализатором сушились на воздухе в течении 24 часов и затем в сушильном шкафу с медленным подъемом температуры (~10°С/час) до 105°С. После выдержки при 105 °С в течении 12 часов дальнейшую термическую обработку и восстановление катализатора водородом осуществляли непосредственно в реакторе. Конечная температура восстановления катализатора составляла 550 °С. Каталитический пиролиз проводился в потоке метана при температуре 550 °С до получения МУНТ в количестве ~ 35 г/г. кат. Общий выход МУНТ составляла ~150 г. Очистка МУНТ от никеля осуществлялась 10%-м раствором соляной кислоты. После промывки дистиллированной водой и обезвоживания ацетоном МУНТ подвергались функционализации обработкой 10% раствором азотной кислоты в соответствии с методикой, описанной в работе [6] и затем промывались дистиллированной водой, сушились и мололись на шаровой мельнице в ацетоне.

В процессе помола добавлялся 1 масс.% ТЭТА. После помола МУНТ высушивались при 70 °С и протирались через сита 050. Гранулы МУНТ добавлялись в подогретую до 60 °С эпоксидную смолу и перемешивались на мешалке в течение 10 минут. Ультразвуковое диспергирование не использовалось. Эпоксидная смола с МУНТ прогревалась до 100°С с выдержкой при этой температуре ~ 1 часа, чтобы удалить следы ацетона. В дальнейшем все технологические операции по получению образцов из смеси МУНТ с эпоксидной смолой и из чистой эпоксидной смолы с отвердителем ТЭТА были стандартными и одинаковыми. Содержание ТЭТА в композиции составляло 14 масс.% в пересчете на смолу. Отверждение проводилось при комнатной температуре. Помимо образцов из чистой смолы были получены и исследованы композиции с 5, 10, 15, 25 и 45 масс.% МУНТ.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

Золь окиси алюминия использовалась в приготовлении катализатора как связующее в создании катализаторного покрытия. Помимо этого, ее использование позволило решить несколько других проблем. Вопервых, снизить фактор наследования размера частиц никеля размера микропор в носителе. При обычной пропитке раствором солей носителя (γ -Al₂O₃) размеры частиц никеля определяются как внешними, так и внутренними микропорами носителя. Кроме того, в носителе присутствуют в больших количествах крупные межгранульные поры (мезапоры). В мезапорах формируются агрегированные структуры катализируемого компонента. В случае использования золи окиси алюминия катализаторный компонент (Ni) распределяется на внешней поверхности гранул носителя без заметного проникновения внутрь носителя (Рис. 1). Во-вторых, частицы золи окиси алюминия препятствуют агрегации и росту катализаторного компонента в процессе термической обработки катализатора. Получается однородная по размеру частиц микроструктура катализаторного покрытия (Рис. 2). В-третьих, в процессе роста МУНТ происходит вынос катализаторного компонента вместе с МУНТ из катализаторного покрытия и отделение МУНТ от катализаторного покрытия происходит практически без загрязнения их частицами носителя.

Данные РФА (Сu_a, ДРОН-4) показали, что полученные МУНТ имеют d₀₀₂ = 3,338 нм и на рентгенограмме отсутствует гало в области малых углов, которое соответствует аморфному углероду. После грануляции размер гранул не превышал 50 мкм (Рис. 3). Внутренняя структура МУНТ в гранулах рыхлая, а ориентация трубок хаотичная в виде свернутых в клубок нитей (Рис.4). По этой причине длина МУНТ не является определяющим параметром в получении гранул и нанокомпозитов на их основе. МУНТ, полученные по описанной выше технологии, в основном являются двухслойными. Концы нанотрубок открытые, а на их поверхности и в объеме гранул наблюдаются скопления мелкозернистой фазы (Рис. 5). Очевидно, что эти скопления вызваны мелкими частицами углерода с ТЭТА. Мелкие углеродные частицы образовались в результате помола МУНТ. Помол существенно не влиял на параметры отдельных нанотрубок, но приводил к разрушению агрегированных структур и концов нанотрубок.

Смесь МУНТ с эпоксидной смолой была устойчива к седиментационным процессам при комнатной температуре в течении времени не менее 1 суток.

Микроструктура полимерных нанокомпозитов характеризуется высокой степенью однородности и малым содержанием микропор вплоть до концентраций 15 масс.%. При более высоком содержании МУНТ



SEM HV: 30.00 kV Vac: HiVac LIIII VEGAII TESCAN SEM MAG: 170 x View field: 2.34 mm 500 μm Det: SE Detector RSMA Group IEM RAS

Рис. 1. Микроструктура немолотых гранул носителя (γ Al₂O₃) с нанесенным катализатором SEM - graphs of unmilled granules of the carrier (γ Al₂O₃) coated with a catalyst



Puc. 2. Микроструктура катализаторного покрытия The microstructure of the catalyst coating



Puc. 3. Внешний вид гранул МУНТ The appearance of granules of MWCNTs



Puc. 4. Микроструктура МУНТ в грануле Microstructure of MWCNTs in a granule



Puc. 5. Электронная микроскопия МУНТ на просвет. Transmission electron microscope micrograph of MWCNTs

повышается количество микро- и макропор (Рис. 6). На изломе разрушения образцов нет явных выходов МУНТ на поверхность, но они хорошо видны в порах и кавернах излома. Очевидно, что разрушение образцов нанокомпозитов происходит по межгранульному пространству, где ориентация МУНТ параллельна поверхности излома.

Механические характеристики нанокомпозитов существенно зависят от количества добавленных гранул МУНТ. При добавлении 5 масс.% гранул МУНТ прочностные показатели остались неизменными в пределах погрешности измерения (Таблица 1). Очевидно, что при малых концентрациях гранул МУНТ, они образуют локальные включения, окруженные связующим и не формируют пространственную сетку сопряженных узлов. Как и любые локальные включения гранулы МУНТ в этом случае не оказывают влияния на всю матрицу. То, что нет заметного снижения прочностных показателей, указывает на хорошую пропитку гранул смолой. В этом случае отсутствует отрицательный фактор концентрации напряжения в области локального включения. С увеличением концентрации гранул МУНТ в первую очередь наблюдается резкий рост модулей упругости. При концентрации гранул МУНТ 15 масс.% модули упругости на растяжение и на изгиб выросли соответственно в 4,17 и 1,73 раза. При этой концентрации выросли и прочностные показатели. Прочность на изгиб увеличилась на 20,3%, а на растяжение почти на 6%. С дальнейшим увеличением концентрации гранул МУНТ понижаются величины модулей упругости и прочностные данные. Такое поведение связано не только с усилением межгранульного молекулярного взаимодействия полимерной матрицы с МУНТ и ростом локальных напряжений между гранулами, но и с сильным увеличением пористости образцов. О характере изменения пористости материалов косвенно можно судить по изменению их плотности (Рис. 7). Начиная с концентраций МУНТ около 15 масс.% рост плотности нанокомпозитов резко замедляется. Проблемы здесь те же, что и при введении в смолу обычных порошковых наполнителей. Применение вакуумирования, ультразвуковой обработки наномодифицированной смолы, правильный выбор температурного режима формования и полимеризации несомненно позволят повысить характеристики нанокомпозитов с большими концентрациями гранул МУНТ. Основная область их применения – материалы с повышенными электрическими и тепловыми свойствами. Для улучшения свойств полимерных композиционных материалов, армированными высокомодульными материалами, уже достигнутый уровень наномодифицированной смолы с концентрацией около 15 масс.% МУНТ является довольно высоким и перспективным для применения. Гранульный способ получения нанокомпозитов не требует какого-то специфического оборудования помимо применяемого в производстве композиционных материалов, особых требований к технологам и рабочим на производстве. Он легко масштабируется. Совершенствование технологии синтеза МУНТ несомненно приведет в будущем к резкому снижению их стоимости и этот фактор является определяющим для промышленного масштабирования данной технологии.



Puc. 6. Поверхность разрушения образцов: (a) - 15 масс.% МУНТ,(b) - 25 масс.%МУНТ SEM. Fracture surfaces of the samples: (a) - 15 wt.% MWCNTs, (b)- 25 wt.% MWCNTs

Механические свойства нанокомпозитов							
Состав	Прочность	Модуль	Прочность на	Модуль			
эпоксинанокомпозитов	на изгиб, МПа	упругости на	растяжение, МПа	упругости на			
		изгиб, ГПа		растяжение, ГПа			
Чистая смола ЭД-20	84	2,75	51	2,62			
Эд-20 + 5 масс.%	83.5	2 75	51	2.61			
МУНТ	85,5	2,75	51	2,01			
ЭД-20+10 масс.%	54 1	3 51	50.5	3 37			
МУНТ	54,1	5,51	50,5	5,52			
ЭД-20+15масс. МУНТ	101	4,76	54	10,94			
ЭД-20+25 масс.%	86.6	4.03	34	5 3 1 5			
МУНТ	80,0	4,03	54	5,545			
ЭД-20+45 масс.%	16	4.0	27	5 42			
MVHT	40	4,0	<i>∠1</i>	5,42			

Таблица 1



Puc. 7. Зависимость плотности нанокомпозитных образцов от концентрации МУНТ The density of nanocomposite samples versus concentration of MWCNTs

Библиографический список

1. Koshio, A., Yudasaka, M., Zhang, M., Iijima, S. (2001): A Simple Way to Chemically React Single-Wall Crabon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication; *in Nano Letters*, Vol. 1, No. 7, 2001, p. 361-363.

2. Fiedler B., Goiny M, et al., Fundumental aspects of nanj-rainfored composites, *Comp/ Sci. Techn.*, v. **66**, p. 3115-3125.

3. А.Н. Акантенков, В. Н. Алексашин и др., Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиции, *Деформация и разрушение*, №11, 2011

4. З. З. Латыпов, Анизотропное усиление свойств нанокомпозитов методом ориентации наночастиц в матрице, *Научное приборостроение*, , т.**21**, №1, с. 50-52, 2011

5. Выморков Н.В., Крючков В.А., Портнова Я.М., Эффективность наномодифицирования эпоксидных матриц, Сборник докладов 1V научно-практической конференции «Нанотехнологии-производству 2007» 28-30 ноября 2007г.).

6. Н. А. Глебова, А. А. Нечитайлов, Функционализация поверхности углеродных нанотрубок, *Письма в* ЖТФ, том **36**, вып. 19, с.8-15.

References

1. Koshio, A., Yudasaka, M., Zhang, M., Iijima, S. (2001): A Simple Way to Chemically React Single-Wall Crabon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication; in *Nano Letters*, Vol. **1**, No. 7, 2001, p. 361-363.

2. Fiedler B., Goiny M, et al., Fundumental aspects of nanj-rainfored composites, *Comp/ Sci. Techn.*, v. **66**, p. 3115-3125.

3. A. N. Akatenkov, V. N. Aleksashin and others, Influence small quantities of nanotubes on physicochemical properties and structure of composite epoxy materials, *Deformation and destruction*, 2011, №11.

4. Z. Z. Latypov. Anisotropic enhancement of nanocomposites properties by orientation technique into the matrix, *Scientific instrumentation*, 2011, v.21, №1, p. 50-52.

5. Vymorkov N. V., Krychkov V. A., Portnova Y. M., Nanomodification efficiency of epoxies' matrix, *Collection* of reports of the IV research-to-practice conference «Nanotechnology for manufacturing 2007» 28-30 November 2007).

6. N.V. Glebova F. V., A. A. Nechitylov, Functionalization of carbon nanotubes surface, *Technical Physics Letters*. T. 36, v. **19**, p, 8-15, 2010.

Сведения об авторах

В.А. Крючков¹ : ст. научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН, e-mail: kruchkov06@mail.ru, тел. +7 910 5459759

М.В. Крючков: Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, научный сотрудник, e-mail: mail-mk@mail.ru, тел. +7 916 9598575

Н.В. Бушанский: Директор ООО «Композит-ПРО», e-mail: compozit-pro@mail.ru, 8 (48439) 6-72-73, +7 910-914-23-76

С.Т, Бушанский: Главный технолог ООО «Композит-ПРО», e-mail: compozit-pro@mail.ru, тел. 8 (48439) 6-72-73

Н.В. Выморков: Главный технолог НПК «Композит» ОАО ОНПП «Технология», e-mail: vymorkov@mail.ru, тел. 8 (48439) 4-23-95, +7910-913-62-90

Я.М. Портнова: Ведущий инженер - технолог НПК «Композит» ОАО ОНПП «Технология», e-mail: kiam63@mail.ru, 8 (48439) 7-05-55, +7 910-540-72-14

¹ Контактное лицо

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С ДВУОКИСЬЮ СВИНЦА

*Матнишян А.А., **Хачатрян Т.Т., *Ахназарян Т.Л., **Минасян Г.Г.

(получена редакцией 16.06.2014, переработанный вариант – 08.12.2014, принята в печать – 15.12.2014)

*Кафедра ЮНЕСКО - Медико-биологический международный центр послевузовского образования, Ереван, Армения;

**Институт органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии, Ереван, Армения

Исследованы закономерности окисления анилина персульфатом аммония в кислых водных средах в присутствии PbO_2 . Изучено влияние PbO_2 на скорость реакции, особенности поликонденсации анилина и молекулярную массу образующегося полимера. Впервые получены электропроводные композиты полианилина с двуокисью свинца. Поликонденсация анилина и синтез его композитов с PbO_2 совмещены в одном реакторе. Метод позволяет получить композиты с ядром из PbO_2 и оболочкой из полианилина, а также регулировать содержание PbO_2 в композитах. Показано, что скорость поликонденсации анилина растёт пропорционально количеству PbO_2 в реакционной среде, а индукционный период реакции и молекулярная масса полианилина уменьшаются. Определены состав и свойства полученных продуктов.

Ключевые слова: полианилин, электропроводные композиты, свинец двуокись.

SYNTHESIS OF LEAD DIOXIDE/POLYANILINE COMPOSITES

*Matnishyan H.A., **Khachatryan T.T., *Hakhnazaryan T.L., **Minasyan G.H.

*UNESCO chair - Life sciences international postgraduate educational center, Yerevan, Armenia; **Institute of Organic Chemistry of Scientific - Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry, Yerevan, Armenia;

A study of oxidation of aniline by ammonium persulfate in acidic aqueous media in the presence of PbO_2 was carried out. An effect of PbO_2 on the reaction rate, features of polycondensation of aniline and molecular weight of a resulting polymer was studied. Polyaniline - lead dioxide composites were obtained for the first time. Polycondensation of aniline and synthesis of its composites with PbO_2 combined in a single reactor. The method allows obtaining composites with a core of PbO_2 and polyaniline shell, as well as regulating the content of PbO_2 in composites. It was shown that the rate of the polycondensation of aniline increases in proportion of PbO_2 in the reaction medium, and the induction period of the reaction and the molecular weight of polyaniline decreases. Compositions and properties of the obtained products are determined.

Keywords: polyaniline, conductive composites, lead dioxide

1. Введение

Гибридные материалы и нанокомпозиты, состоящие из полимерных полупроводников и неорганических компонентов, особенно востребованы в микроэлектронике [1-5]. Композиты полианилина (PAni) с неорганическими наполнителями уже нашли применение в электронике и электротехнике. В частности, нанокомпозиты PAni с TiO₂ используются для изготовления фотоэлектрических преобразователей, различного типа датчиков, пьезоэлектрических материалов [2, 3, 5], нанокомпозиты SnO₂ с PAni являются хорошими катализаторами окисления метанола и в конденсаторах [4]. Композиты PAni с Bi₂O₃ имеют перспективные фотоэлектрические свойства, применяются в суперконденсаторах [6, 7]. Композиты PAni с PbO и PbO₂ перспективны для эффективного поглощения высокочастотного излучения, экранирования

от электромагнитного излучения, модификации свинцовых аккумуляторов [5, 8, 9], a PtO, с PAni применяются в качестве катализаторов [10] и сенсоров для водорода [11]. Ранее нами была показана возможность образования нанокомпозитов как с ядром из различных окислов металлов (TiO₂, SnO₂, Nd₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃) и оболочкой из PAni, так и с ядром из PAni и оболочкой из Nd₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃ [12-13]. Особенность нанокомпозитов PAni и других электропроводных полимеров с системой сопряженных связей, в том, что как частицы наполнителя, так и самого полимера могут быть нано размерными, поэтому свойства композита зависит не только от размера наполнителя, как принято традиционно, но также морфологии полимера, которая формируется в процессе синтеза и очень зависит от условий реакции. Например, изменением скорости полимеризации или концентрации анилина можно получать пластинки, гранулы микросферы, нановолокна РАпі различного размера [5]. Если учесть, что процесс синтеза осуществляется в присутствии сильных кислот, окислителей и восстановителей, которые могут взаимодействовать с наполнителями, менять их поверхностные характеристики, становится понятно столь большое разнообразие свойств таких композитов. Несмотря на перспективность использования композитов PAni в электронике и электротехнике, методы синтеза и особенно состав, структура и свойства их недостаточно исследованы. Возможно поэтому, приведенные в литературе результаты часто противоречивы или не воспроизводятся. В частности, в случае окислов свинца, описанные в работах [8, 9] составы полученных композитов PAni с PbO в кислых средах неоднозначны, т.к. PbO взаимодействует с реакционной средой с образованием нерастворимых солей, о наличии которых не упоминается. В работе по применению PbO, в качестве окислителя для получения PAni [14] не обсуждается наличие окислов и солей свинца в полученных продуктах и не подтверждается образование полимера, хотя известно, что при этом в основном образуются анилиды и низшие олигомеры.

В данной работе исследованы закономерности получения высокопроводящих композитов PAni с PbO₂ и некоторые кинетические особенности их синтеза, изучены состав и свойства полученных материалов.

2. Эксперименты

Анилин (Ani) квалификации «ЧДА» перед синтезом перегонялся при пониженном давлении ($n_D^{25} = 1,583$), свинец двуокись квалификации «ЧДА», аммоний надсернокислый (APS) квалификации «ХЧ», серная кислота и аммиак водный марки «Ч» использовались без дополнительной очистки.

Методика приготовления композитов:

Синтез композитов проводился в стеклянной пятигорлой колбе, снабженной платиновым и стеклянным электродами, присоединенными к потенциометру. Скорость окисления Ani контролировалась по изменению потенциала открытой цепи [15]. Готовился раствор 2,5 г (0,011 моля) APS в 30 мл 0,5М или 6 М H₂SO₄, через 5 мин при интенсивном перемешивании прибавлялось рассчитанное количество мелкодисперсного порошка PbO₂ (со средними размерами 300 мкм), охлаждалось до 0 °С и к полученной суспензии прибавлялось 1 мл (0,011 моль) Ani в 60 мл 0,5 М или 6 М H₂SO₄. Через час после достижения потенциала открытой цепи, платинового электрода относительно стеклянного электрода сравнения, 400 мВ, полученная суспензия в форме эмеральдиновой соли (EMS) отфильтровывалось, отжималось под вакуумом, промывалось исходной кислотой 2 часа, затем водой до нейтральной реакции фильтрата (порядка 3 часа) и сушилось при температуре 50 °C. Для приготовления композита эмеральдинового основания (EM) полученная влажная паста обрабатывалась 10 кратным избытком 1M NH, 24 часа, осадок фильтровался, промывался водой и сушился, как описано выше. Средняя скорость поликонденсации определялась по уравнению W=[Ani] / t, где [Ani] - исходная концентрация Ani, t - время полного расходования окислителя. Объёмная электропроводность композита формы EMS измерялось на таблетках с площадью 0,4 см² и толщиной 0,1 см, полученных прессованием порошков при давлении 600 МПа. ИК-спектры продуктов синтеза снимались в таблетках с KBr на Фурье-спектрометре «Perkin Elmer 1600» методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR), на приборе «Nicolet/NEXUS». Приведённая вязкость 0,9% растворов композитов в H₂SO₄ измерялось вискозиметром Оствальда.

3. Результаты и обсуждение

Исследования показали, что скорость окисления Ani персульфатом аммония в кислых средах резко возрастает в присутствии PbO₂, а индукционный период и вязкость полимера уменьшаются пропорционально количеству окисла в реакционной системе (Puc.1).



Puc.1. Зависимость скорости окисления Ani персульфатом аммония от содержания PbO₂ Dependence of oxidation rate of Ani by ammonium persulphate on PbO₂ content

Увеличение скорости окислительной поликонденсации Ani в присутствии различных добавок, в том числе окислов металлов, неоднократно обсуждался в литературе [5, 16, 17]. Предполагалось, что катализ связан с адсорбцией мономера и начальных олигомеров на поверхности добавок, что облегчает окисление с образованием катион-радикалов. Это явление объяснено в работах [13, 18], где показано, что процесс образования полимера происходит присоединением мономера к хинониминным группам. Начальным продуктом, который по существу является центром роста PAni, является димер Ani, точнее - N-фенилен-1,4бензохинондиимин. Возрастание скорости окисления Ani в присутствии окислов можно объяснить ускорением реакции гетерогенного окисления Ani до димера на поверхности наполнителя. В случае PbO, резкое увеличение скорости окисления Ani происходит не только из-за адсорбции Ani на поверхности окисла, как это наблюдается для других окислов, например для А1,О, [19], но и из-за высокого значения окислительновосстановительного потенциала PbO₃, которая способствует быстрому окислению Ani до димера и образованию низкомолекулярных продуктов окисления, содержащих хинониминные группы. Подтверждением этого является то, что окислением Ani в водных средах и в уксусной кислоте, в том числе и двуокисью свинца, выделены различные семидины и низшие олигомеры-анилиды [20, 21]. Уменьшение приведенной вязкости полимера от 6,5 для чистого PAni до 1 наиболее выражено для композита, содержащего около 65% PbO₂, вероятно связано с увеличением количества центров роста цепей. Учитывая плохую растворимость PbO₃, мы предполагаем, что вязкость композита в основном определяется молекулярной массой PAni. Уменьшение молекулярной массы PAni с увеличением содержания димера при синтезе отмечалось ранее в ряде работ [18, 22].

Обнаружено также, что скорость реакции и выход продуктов в 6 М H_2SO_4 , при умеренном содержании PbO₂, уменьшаются по сравнению с 0,5 М. Такое явление нами наблюдалось ранее при исследовании закономерностей синтеза PAni от концентрации H_2SO_4 и объяснялось увеличением растворимости олиго-

мерных продуктов конденсации Ani в реакционной среде [23]. Условия синтеза, выход и некоторые свойства полученных продуктов приведены в таблице.

№ синтеза	Исходное количество PbO ₂ в композите, г	Скорость реакции, моль/л-мин-10 ⁻³	Выход композита EMS/EM, г	Содержание РbO ₂ в композите, г/%	Степень допирования, %	Электропроводность (ом.см) ⁻¹
1	-	2,68	0,94/0,75	-	21	2,5.10-2
2	0,1	5,4	1/0,77	0,02/2,6	23	4,3.10-2
3	0,25	6,76	1,1/0,91	0,16/17,6	17	10-2
4	0,75	7,39	1,59/1,43	0,68/47,6	10	7,5.10-4
5	2,25	8,63	3,23/3	2,25/75	7	$1,1.10^{-6}$
6	-	1,04	0,6/0,45	-	25	9,4.10-3
7	0,25	4,57	0,88/0,74	0,29/39,2	16	6,9.10-4
8	0,75	6,28	1,29/1,21	0,76/62,8	6	$4,1.10^{-6}$

Параметры синтеза, выход и некоторые свойства полученных продуктов

*Синтезы 1-5 проведены в 0,5 М $\rm H_2SO_4,$ а 6-8 - в 6 М $\rm H_2SO_4$

При высоком содержании PbO_2 (в 6 М H_2SO_4 , синтезы 7 и 8) наблюдается увеличение выхода композита сверх теоретически рассчитанного значения, что связано с образованием $PbSO_4$ из PbO (по данным анализов содержание сульфатов менее 5% см табл.), последний, в свою очередь, образуется при восстановлении PbO₂ анилином.

Избыток окислителя, в том числе PbO₂, приводит к преимущественному образованию пернигранилина, продуктов дальнейшего окисления полимера и гидролиза, что подтверждается уменьшением электропроводности композита от 10^{-2} до 10^{-6} (Ом•см)⁻¹ (табл.) (рис. 2) и результатами ИК спектроскопии. В ИК спектрах композитов наблюдается увеличение пика хиноидных групп в области 1590 см⁻¹ по сравнению с бензоидными-1490 см⁻¹ и поглощению области 1630 см⁻¹ (С = О), что связано с гидролизом пернигранилина. Уменьшение проводимости композита при увеличении содержания окислителя (на примере CeO₂) в литературе объясняется также возможным блокированием путей проводимости частицами окисла, встроенных в матрицу PAni [24].

Исходя из проведенных ранее исследований, было показано, что при использовании методики синтезе композитов PAni, когда полимер растет в суспензии наполнителя, композит состоит из ядра наполнителя, на поверхности которого адсорбированы наноразмерные частицы PAni [12,13, 25-29]. Таким образом, структура композита определяется методом его синтеза. Нами показано, что в случае PbO_2 размер его частиц в процессе синтеза не меняется, а размеры наночастиц гранулярного PAni в этих условиях синтеза находятся в пределах 100-200 нм.

4. Заключение

Таким образом, получены композиты PbO₂ с PAni с ядром из окисла свинца и оболочкой из PAni. Обнаружено увеличение скорости образования PAni, уменьшение его молекулярной массы и индукционного



*Puc. 2. Зависимость электропроводности композита от содержания PbO*₂ *Electrical conductivity of the composite versus PbO*, *content*

периода реакции от количества PbO₂. Объяснено влияние PbO₂ на параметры синтеза и свойства композита исходя из механизма реакции-полиприсоединения Ani к хинониминным фрагментам. Исследованы некоторые свойства полученных композитов в зависимости от содержания оксида (электропроводность, структурные особенности, относительная вязкость).

Библиографический список

1. Ramirez A. P., Oxide Electronics Emerge, Science, 2007, 315, № 5817, pp. 1377-1378.

2. Luoa J., Huang H. G., Zhang H. P., Wu L. L., Lin Z. H., Hepel M., Studies on photoelectrochemistry of nanoparticulate TiO2/PANI film on Au electrodes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, **3**, № 3, pp. 249-252.

3. Zang X., Yan G., Ding H., Shan Y., Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled PANI/TiO2 nanocomposite ultrathin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **102**, № 2-3, pp. 249-252.

4. Pang H., Huang C., Chen J., Liu B., Kuang Y., Zhang X., Preparation of polyaniline-tin dioxide composites and their application in methanol electrooxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, \mathbb{N} 2, pp. 169-174.

5. Huang J., Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.*, 2006, Vol. 78, No. 1, pp. 15–27.

6. Mahmoud W. E. and Al-Ghamdi A. A., Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties, *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, pp. 877–881

7. Ganesh T., Ham D., Chang J., Cai G., Kil B. H., Min S. K., Mane R. S. and Han S. H., pH Dependent Morphological Evolution of β -Bi2O3/PANI Composite for Supercapacitor Applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, **Vol. 11**, No. 1, pp. 589–592.

8. Patil S., Lagshetty A., Kalyane S., Microwave Absorption Studies on Conducting Polymer (Pani-Pbo) Composites, *International Journal of Engineering and Science*, 2012, Vol. 1, Issue 10, pp. 65-67

9. Parveen A., Dashpande R., Ahmed S., Roy A. S., Synthesis, characterization, and DC conductivity of polyaniline–lead oxide composites, *Chemical Papers*, 2012.

10.Klasovsky F., Hohmeyer J., Bru⁻ckner A., Bonifer M., Arras J., Steffan M., Lucas M., Radnik J., Roth C., and Claus P., Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO2 Nanoparticles: A Combined in situ/operando EPR, DRIFTS, and EXAFS Study, *J. Phys. Chem.*, C. 2008, **112**, *pp*. 19555–19559.

11. Conn C., Sestak S., Baker A. T. and Unsworth J., A Polyaniline-Based Selective Hydrogen Sensor, *Electroanalysis* 1998, **10**, No. 16, pp. 1137-1141.

12. Абагян Г. В., Бадалян Г. Р., Матнишян А. А., Хачатрян Т. Т., Исследование нанокомпозитов полианилина с оксидами редкоземельных элементов, полученных разными методами синтеза, *Композиты и наноструктуры*, 2013, №2, С. 16.

13. Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л., Абагян Г. В., Бадалян Г. Р., Петросян С. И., Кравцова В. Д., Синтез и исследование нанокомпозитов полианилина с оксидами металлов, *Физика Твердого Тела*, 2011, № 8, 53, с. 1640-1644.

14. Ballav N., High-conducting polyaniline via oxidative polymerization of aniline by MnO2, PbO2 and NH4VO3, *Materials Letters*, 2004, **58,pp.** 3257–3260.

15. Wei Y., Hsueh K. F., W.-Jang G., Monitoring the chemical polymerization of aniline by open circuit-potential measurements, *Polymer*, 1994, **35**, № 16, pp. 3572-3575.

16.Зубов В. П., Капустин Д. В., Синтез многоцелевых фторполимер- и полианилин-содержащих нанокомпозитов и их применение в биосепарации, биоанализе и диагностике, *Вестник МИТХТ*, 2011, **т. 6**, № 5.

17.Stejskal J., Sapurina I., Trchová M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, p. 1420.

18.Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л. и Хачатрян Т. Т., Механизм образования полианилина, *Химический журнал Армении*, 2013, **Т.66**, №3, с. 495-511.

19.Zhang D. H., Preparation of Core–Shell Structured Alumina–Polyaniline Particles and Their Application for Corrosion Protection, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 101, pp. 4372–4377.

20. Матнишян А. А., Варданян А. О., Ахназарян Т. Л., Хачатрян С. Д., Арцруни Г. В., Амирджанян Р. С., Абагян Г. В., Петросян С. И. и Амбарцумян Г. В., Образование структурных неоднородностей и разветвлений при синтезе полианилина и формировании пленок, *Химический журнал Армении*, 2008, **Т. 61**, №1, с. 119-128.

21.Goldschmidt S., Oxidation of Aniline, Ber, 1922, 55 B, pp. 3220-3227.

22. Trchova M., Moravkova Z., Blaha M., Stejskal J., Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films, *Electrochimica Acta*, 2014, **122**, pp. 28–38.

23. Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л., Егикян М. Г., Амбарцумян Г. В., Закономерности синтеза полианилина при высоких концентрациях кислот, *Химический Журнал Армении*, 2011, **том 64**, №4, с. 583.

24.Su S. J.; Kuramoto N., Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on conductivity, *Synth. Met.* 2000, **114**, p.147.

25. Stejskal J., Trchova M., Brožova L., Prokeš J., Reduction of silver nitrate by polyaniline nanotubes to produce silver–polyaniline composites, *Chemical Papers*, 2009, **63** (1), pp. 77–83.

26.Sapurina I., Stejskal J., Ternary composites of multi-wall carbon nanotubes, polyaniline, and noble-metal nanoparticles for potential applications in electrocatalysis, *Chemical Papers*, 2009, **63** (**5**), pp. 579–585.

27.Somani P. R., Marimuthu R., Mulik U.P., Sainkar S. R. & Amalnerkar D.P., High piezoresistivity and its origin in conducting polyaniline/TiO2 composites, *Synthetic Metals*, 1999, **106**, 1, pp. 45-52.

28. Somani P. R., Marimuthu R. & Mandale A. B., Synthesis, characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/V2O5 composites, *Polymer 2001*, **42**, 7, pp. 2991-3001.

29. Surwade S. P., Manohar N. and Manohar S. K., Origin of Bulk Nanoscale Morphology in Conducting Polymers, *Macromolecules*, 2009, **42**, pp. 1792-1795.

References

1. Ramirez A. P., Oxide Electronics Emerge, *Science*, 2007, **315**, № 5817, pp. 1377-1378.

2. Luoa J., Huang H. G., Zhang H. P., Wu L. L., Lin Z. H., Hepel M., Studies on photoelectrochemistry of nanoparticulate TiO2/PANI film on Au electrodes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, **3**, № 3, pp. 249-252.

3. Zang X., Yan G., Ding H., Shan Y., Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled PANI/TiO2 nanocomposite ultrathin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **102**, № 2-3, pp. 249-252.

4. Pang H., Huang C., Chen J., Liu B., Kuang Y., Zhang X., Preparation of polyaniline-tin dioxide composites and their application in methanol electrooxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, № 2, pp. 169-174.

5. Huang J., Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.*, 2006, Vol. 78, No. 1, pp. 15–27.

6. Mahmoud W. E. and Al-Ghamdi A. A., Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties, *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, pp. 877–881.

7. Ganesh T., Ham D., Chang J., Cai G., Kil B. H., Min S. K., Mane R. S. and Han S. H., pH Dependent Morphological Evolution of B-Bi2O3/PANI Composite for Supercapacitor Applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, Vol. 11, No. 1, pp. 589–592

8. Patil S., Lagshetty A., Kalyane S., Microwave Absorption Studies on Conducting Polymer (Pani-Pbo) Composites, *International Journal of Engineering and Science*, 2012, Vol. 1, Issue 10, pp. 65-67.

9. Parveen A., Dashpande R., Ahmed S., Roy A. S., Synthesis, characterization, and DC conductivity of polyaniline– lead oxide composites, *Chemical Papers*, 2012.

10. Klasovsky F., Hohmeyer J., BruËckner A., Bonifer M., Arras J., Steffan M., Lucas M., Radnik J., Roth C., and Claus P., Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO2 Nanoparticles: A Combined in situ/operando EPR, DRIFTS, and EXAFS Study, *J. Phys. Chem.*, C. 2008, **112**, *pp*. 19555–19559.

11. Conn C., Sestak S., Baker A. T. and Unsworth J., A Polyaniline-Based Selective Hydrogen Sensor, *Electroanalysis* 1998, **10**, No. 16, pp. 1137-1141

12. Abaghyan G. V., Badalyan G. R., Matnishyan H. A., Khachatryan T. T., Investigations nanocomposites of polyaniline with oxides of rare-earth elements obtained by different methods of synthesis, *Composites and nanostructures*, 2013, №2, p.16.

13. Matnishyan A. A., Akhnazaryan T. L., Abagyan G. V., Badalyan G. R., Petrosyan S. I. and Kravtsova V. D., Synthesis and Study of Polyaniline Nanocomposites with Metal Oxides, *Physics of the Solid State*, 2011, Vol. 53, No. 8, pp. 1727–1731.

14. Ballav N., High-conducting polyaniline via oxidative polymerization of aniline by MnO2, PbO2 and NH4VO3, *Materials Letters*, 2004, **58**, **pp**. 3257–3260.

15. Wei Y., Hsueh K. F., W.-Jang G., Monitoring the chemical polymerization of aniline by open circuit-potential measurements, *Polymer*, 1994, **35**, № 16, pp. 3572-3575.

16. Zubov V. P., Kapustin D. V., Synthesis of multifunctional fluoropolymer- and polyaniline- containing nanocomposites and their use in bioseparation, bioanalysis and diagnostics, *Vestnik MITHT- Fine Chemical Technologies*, 2011, **6**, № 5, pp. 2146.

17. Stejskal J., Sapurina I., Trchov6 M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, p.1420.

18. Matnishyan H. A., Hakhnazaryan T. L. and Khachatryan T. T., The mechanism of polyaniline formation, *Chem. J. of Armenia*, 2013, **66**, №3, pp. 495-511.

19. Zhang D. H., Preparation of Core–Shell Structured Alumina–Polyaniline Particles and Their Application for Corrosion Protection, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 101, pp. 4372–4377.

20. Matnishyan H. A., Vardanyan A. O., Hakhnazaryan T. L., Khachatryan S. D., Artsruni G. V., Amirganyan R. S., Abaghyan G. V., Petrosyan S. L., Hambartsumyan G. Y., Formation of structural inhomogenities and branchings

at synthesis of polyaniline and film creation., Chem. J. of Armenia, 2008, 61, №1, pp. 119-128.

21. Goldschmidt S., Oxidation of Aniline, Ber, 1922, 55 B, pp. 3220-3227.

22. Trchova M., Moravkova Z., Blaha M., Stejskal J., Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films, *Electrochimica Acta*, 2014, **122**, pp. 28–38.

23. Matnishyan H. A., Hakhnazaryan T. L., Egikyan M. G., Hambartsumyan G. V., Regularities of synthesis of polyaniline at high concentration of acids., *Chem. J. of Armenia*, 2011, **64**, №4, p. 583.

24. Su S. J.; Kuramoto N., Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on conductivity, *Synth. Met.* 2000, **114**, p.147.

25. Stejskal J., Trchova M., Broħova L., Prokeљ J., Reduction of silver nitrate by polyaniline nanotubes to produce silver–polyaniline composites, Chemical Papers, 2009, **63** (1), pp. 77–83.

26. Sapurina I., Stejskal J., Ternary composites of multi-wall carbon nanotubes, polyaniline, and noble-metal nanoparticles for potential applications in electrocatalysis, Chemical Papers, 2009, **63** (5), pp. 579–585.

27. Somani P. R., Marimuthu R., Mulik U.P., Sainkar S. R. & Amalnerkar D.P., High piezoresistivity and its origin in conducting polyaniline/TiO2 composites, Synthetic Metals, 1999, **106**, 1, pp. 45-52.

28. Somani P. R., Marimuthu R. & Mandale A. B., Synthesis, characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/V2O5 composites, Polymer 2001, **42**, 7, pp. 2991-3001.

29. Surwade S. P., Manohar N. and Manohar S. K., Origin of Bulk Nanoscale Morphology in Conducting Polymers, Macromolecules, 2009, **42**, pp. 1792-1795.

Сведения об авторах

А. А. Матнишян: д-р хим. наук, зав. лаб. на Кафедре ЮНЕСКО - Медико-биологическом международном центре послевузовского образования, hakobm@rambler.ru, тел. +374 10 24 14 39.

Т. Т. Хачатрян: магистр, мл. научный сотрудник в Институте органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии, taronjachatrian@yandex.ru, тел. +374 60 54 91 44

Т. Л. Ахназарян: ст. научный сотрудник на Кафедре ЮНЕСКО - Медико-биологическом международном центре послевузовского образования, tanyahakh@rambler.ru, тел. +374 10 24 14 39,

Г. Г. Минасян: канд. хим. наук, ст. научный сотрудник в Институте органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии, тел. +374 10 22 51 16

Контактное лицо: А. А. Матнишян, e-mail: hakobm@rambler.ru

УДК 620.186.14

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ РЕЗА НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ВИДЕОИЗОБРАЖЕНИЙ

(поступила в редакцию 11.08.2014, переработанный вариант – 15.12.2014, принята в печать – 17.12.2014)

Исходжанова И.В., Быценко О.А., Антюфеева Н.В., Столянков Ю.В.

ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»

При изучении влияния технологии реза образцов из полимерных композиционных материалов (ПКМ)на качество поверхности обнаружено, что, помимо известного вида дефектов (трещины), на обработанной поверхности присутствуют дефекты в виде сколов, которые также являются факторами, определяющими качество поверхности после механической обработки. Определены количественные параметры, характеризующие обнаруженный вид дефектов и предложена методика его оценки.

Представлен метод оценки качества реза из ПКМ после обработки резанием при использовании различных типов отрезного оборудования методом оптической микроскопии и количественного анализа видеоизображений с использованием программ «Image Expert Sequencer 4» и «Image Expert Pro 3x».

Ключевые слова: ПКМ, углепластики, дефекты реза ПКМ, сколы и трещины, количественный анализ видеоизображений.

ASSESSMENT OF EFFECT OF CUTTING ON THE SURFACE QUALITY OF FIBRE REIN-FORCED POLYMER SPECIMENS BY USING QUANTITATIVE ANALYSIS OF VIDEO IMAGES

Iskhodzhanova I.V., Bytcenko O.A., Antyufeeva N.V., Stolyankov Y.V.

ALL-RUSSIAN SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF AVIATION MATERIALS

When studying effect of cutting technology on quality of surface in the cutting zone, it is found that, in addition to a known type of the defects being flaws and cracks, on the surface there are chipping clearage which also defines surface quality after cutting. Quantitative parameters characterizing the discovered type of defects are determined by a proposed technique of their assessment.

The method of the machine PCM cut quality assessment after processing by cutting when using different types of cutting and cutoff devices by optical microscopy and quantitative analysis of video images using Image Expert Sequencer 4 and Image Expert Pro 3x program packages.

Key words: fibre reinforced polymers, CRFP, PCM, carbon composites, quality of machine cut, cracks, chipping clearage, quantitative analysis of video images.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается постоянный рост использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкциях самолетов, обусловленный повышенными прочностными свойствами ПКМ и значительным снижением их стоимости. Качество и эксплуатационная надежность изделий из композиционных материалов зависит от свойств препрегов и углепластиков, используемых для их изготовления [1]. Наиболее важными характеристиками, ответственными за эксплуатационные свойства деталей из слоистых ПКМ, являются прочность при межслоевом сдвиге, в том числе после воздействия

на материал эксплуатационных жидкостей [2]. Для разработки методик «Определение прочности углепластика при межслоевом сдвиге в исходном состоянии и после насыщения эксплуатационными жидкостями» и «Определение плотности и толщины монослоя» были проанализированы международные стандарты [3], согласно которым для оценки прочности углепластика на торце образцов (резе) не должно быть более пяти трещин на один дюйм длины. Однако, кроме трещин, в рамках настоящей работы обнаружен еще один вид дефектов, влияющий на качество реза – сколы на поверхности образцов углепластиков. Этому фактору поставлены в соответствие количественные параметры, которые изменяются в зависимости от вида обработки.

С целью определения основных типов дефектов и их морфологии на оптическом микроскопе проведено исследование торцевой поверхности реза углепластиков на различных типах отрезного оборудования.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование качества поверхности реза образцов из углепластиков проведено методом оптической микроскопии. Образцы для исследования получены с помощью различных технологических приемов: отрезного диска с охлаждением (Алмаз – А), резки образцов на роботизированном фрезерном станке типа «CharlyRobot» (Робот – Фр) и резки алмазным диском (Алмаз-Ал). В первом случае резка производилась с подачей смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ). Способы резки отличались также величиной линейной скорости режущей кромки инструмента. В случае дискового отрезного оборудования, в том числе стандартного, линейная скорость составляла 35-37 м/с, в то время как при использовании роботизированного станка линейная скорость не превышала 3 м/с. В этой связи для данного способа подбор режимов резания производился в диапазоне наименьших возможных величин подачи. При резке на отрезном оборудовании подача материала на режущий инструмент осуществлялась вручную. Условное обозначение исследуемых образцов представлено в Таблице 1.

Таблица 1

No	Тип отрезного оборудования,	Линейная	Скорость подачи,	
образиа	условное обозначение	скорость режущей	V под, мм/мин	
ооризци	yesiobilee ooosiid leinie	кромки,		
		V лин., м/с		
	Отрезной диск с	27	ручная подача	
	охлаждением – Охл	37		
	Обработка резанием на фрезерном		0.05	
2	роботизированном станке – Фр	2,5	0,25	
2		25	Скорость	
3	Отрезной алмазный диск – Ал	35	подачи – 5мм/мин.	

Условное обозначение исследуемых образцов в зависимости от вида резания и типа станка

На подготовительном этапе работы разрез образцов из углепластика проводился как в продольном, так и в поперечном направлениях относительно поверхностных волокон. Так как в поперечном направлении качество поверхности реза оказалось значительно хуже продольного, было решено сравнивать качество обработки резанием на образцах, вырезанных в поперечном направлении.

Исследование поперечных резов проводилось на оптическом микроскопе «Leica DM IRM» при увеличении x100. Съемка изображений велась цифровой камерой VEC-335 (3 мегапиксела), панорамные

снимки с двух противоположных сторон образца получены при помощи компьютерной программы «Image Expert Sequencer 4» при x100, а подготовка изображений к количественному анализу и математическая обработка выполнялась при помощи компьютерной программы «Image Expert Pro 3x» [4].

На панорамных снимках на графическом планшете Wacom Intios² была измерена общая длина реза *L* в мкм, при этом места панорамных снимков, на которых по разным причинам (например, наличие какоголибо постороннего предмета) невозможно было зафиксировать наличие трещин, не включалась в общую длину реза. Затем вручную контрастным цветом были прорисованы дефекты, образовавшиеся после резки образцов углепластиков.

Для корректной оценки качества реза было решено разделить дефекты на 2 типа: трещины и сколы.

<u>Трещины</u> – дефекты поверхности, имеющие в направлении *у* (перпендикулярно плоскости реза) значительно больший размер по сравнению с *x* – измерением (вдоль реза) – см. Рис. 1.



Puc. 1. Трещины после резания в поверхностном слое образца из углепластика The flaws after cutting in the surface layer of the sample of carbon fiber

Трещины анализировались по следующим параметрам:

- количество трещин на единицу длины реза *N/L*, шт/мм;
- общая площадь трещин S_{r} на панорамном снимке, мкм²;
- объемная доля трещин в % от площади единичного снимка x100;
- площадь трещин на единицу длины реза, S_{m}/L мм²/мм;
- максимальная глубина трещины, мкм;
- средняя глубина трещины, мкм;
- средняя вытянутость трещины.

Трещины могут быть связаны как с растрескиванием материала в процессе резки, так и с дефектами (например, царапинами) на поверхности образца (Рис.1).

<u>Сколы</u> – это отколовшиеся участки материала, как правило, с поверхности образца, имеющие в двух направлениях – *x* и *y* однопорядковые размеры. Для корректной оценки глубины сколов сплошные участки сколов условно разделены на отдельные «моносколы», относящиеся к каждой единичной «вершине» сколов (Рис. 2).



Puc. 2. Сколы после резания на поверхности образца из углепластика The chips after cutting in the surface layer of the sample of carbon fiber

Сколы анализировались по следующим параметрам:

- общая суммарная площадь сколов на панорамном снимке, S_c мкм²;
- объемная доля сколов в % от площади единичного снимка при x100;
- площадь сколов на единицу длины реза *S*/*L*, мкм²/мкм;
- максимальная измеренная глубина скола, мкм;
- средняя глубина скола, мкм.

Как правило, оба типа дефектов присутствуют в одном месте на поверхности реза, однако в разных соотношениях для разных видов обработки резанием и типов оборудования (Рис. 3a). На Рис. 3б показано то же изображение, подготовленное к количественному анализу - белам цветом прорисованы сколы, а черными извилистыми линиями обозначены трещены.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис. 4–6 представлены фрагменты панорамных снимков поверхности образцов из углепластика после обработка отрезным диском с охлаждением (Рис. 4), роботизированного фрезерного станка (Рис. 5) и обработка отрезным алмазным диском (Рис. 6).





Рис. 3. Фрагмент панорамы поверхности образца из углепластика после операции резания на роботизированном фрезерном станке (образец Φp): a - ucxodhoe изображение; b - to же, подготовленное к количественному анализу The fragment of the panorama sample surface of carbon fiber after cutting operation on the Robotic Milling Machine (sample Mill): a - the original image; b - the same image, prepared to quantitative analysis

При сравнении фрагментов панорамных снимков видно, что наименьшее воздействие на поверхность реза оказывает обработка на отрезном станке с помощью абразивного круга с охлаждением, а наибольшее воздействие оказывает процесс фрезерования образцов на роботизированном станке.



Рис. 4. Фрагмент панорамного снимка поверхности реза образца из углепластика после операции резания отрезным диском с охлаждением (образец Ал)

The fragment of the panoramic photo of the cut surface of the sample of carbon fiber after cutting operation on the Cutting *-off-obrasivewheel with lubricating coolingagent (sample Cool)*



Рис. 5. Фрагмент панорамного снимка поверхности реза образца из углепластика после операции резания на роботизированном фрезерном станке (образец Фр)

The fragment of the panoramic photo of the cut surface of the sample of carbon fiber after cutting operation on the Robotic Milling Machine (sample Mill)



*Рис. 6. Фрагмент панорамного снимка поверхности реза образца из углепластика после операции резания отрез*ным алмазным диском (образец Ал)

The fragment of the panoramic photo of the cut surface of the sample of carbon fiber after cutting -off diamond obrasive wheel (sample Dmd)

Результаты определения объемной доли и размеров трещин и сколов приведены в Таблицах 2 и 3 соответственно.

Таблица 2

	в зависимости от различных видов резания и типов осорудования							
N⁰	Тип образца	Исследо-	Общая	Площадь	Максим.	Средняя	Средняя	
п/п		ванная	площадь	трещин на	глубина	глубина	вытянутость	
		длина	трещин	единицу	трещины,	трещины,	трещины	
		реза L,	$\mathbf{S}_{\mathrm{t},}$ мкм 2	длины реза,	МКМ	МКМ		
		МКМ		St/L,				
				мм²/мм				
1	Отрезной	31 236	22 640	0,725	174,4	49,6±2,6	6,6±0,3	
	диск с охлажлением							
2	Роботизирова нный фрезерный станок	27 534	64 925	2,358	674,3	103,7±6,2	10,6±0,3	
3	Фрезер	24 372	40 948	1,680	161,2	88,3±2,7	12,7±0,5	
	трещины							

Геометрические параметры и объемная доля трещин на поверхности реза образцов из углепластика в зависимости от различных вилов резания и типов оборулования

Таблица 3

Геометрические параметры и объемная доля сколов на поверхности реза образцов из углепластика в зависимости от различных видов резания и типов оборудования

№ п/п	Тип образца	Исследо -ванная длина реза L, мкм	Общая площадь сколов S _{с,} мкм ²	Объемная доля сколов %, (разброс при x100)	Площадь сколов на единицу длины реза S _c /L, мкм ² /мкм	Макс. глубина скола, мкм	Средняя глубина скола, мкм
1	Отрезной диск с ожлаждением	31 236	480520	1,48 (1,23-1,75)	15,38	101,8	35,3±1,0
2	Роботизирован- ный фрезерный станок	27 534	1612335	6,28 (5,39-7,15)	58,56	224,4	82,3±2,5
3	Отрезной алмазный диск	24 372	1103457	4,08 (2,67-5,03)	45,28	408,8	54,9±2,9

Приведённые данные показывают, что минимальное количество дефектов, а, следовательно, и наилучшее качество поверхности реза имеют образцы после механической обработки на отрезном станке с помощью отрезного круга с охлаждением. Наибольшие значения этих параметров и, соответственно, худшее качество поверхности реза обнаружены после обработки на роботизированном фрезерном станке.

Следует заметить, что сильно отличающееся качество поверхности образцов в зоне реза после применения различных способов резания и оборудования, может быть связано с недостаточной отработкой режимов резания для данного материала на роботизированном станке и с помощью отрезного алмазного диска, а применение СОЖ при обработке резанием на отрезном станке с помощью алмазного круга позволило повысить качество обработанной поверхности и нивелировать возможные негативные последствия плохо подобранного режима резания [5]. Заметим, что результаты по определению прочности образцов углепластиков при межслоевом сдвиге, полученные по разработанным методикам во ФГУП ВИАМ, не отличаются от результатов испытаний, проведенных по международным стандартам.

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что наилучшее качество обработанной поверхности образцов из углепластика получается после реза на отрезном станке с охлаждением, а самое низкое качество обработанной поверхности – после фрезерования на роботизированном станке. Использование описанной в статье методики позволило отбраковывать некачественные образцы углепластиков перед проведением последующих испытаний.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы //Вестник РАН. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.

2. Черепанов Г.П. Механика разрушения композиционных материалов. М.: Наука. 1983. С. 32–37.

3. ASTM D5687M-95 (2002): Standard Guide for Preparation of Flat Composite Panels with Processing Guidelines for Specimen Preparation.

4. Чабина Е.Б., Алексеев А.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материала //Труды ВИАМ. 2013. №5. Ст. 06 (viam-works.ru).

5. Столянков Ю.В., Исходжанова И.В., Антюфеева Н.В. К вопросу о дефектах образцов для испытаний углепластиков //Труды ВИАМ. 2014. №10. Ст. 10 (viam-works.ru).

1. Kablov E.N. Aviation materials science: results and prospects. Herald of the Russian Academy of Sciences. 2002. V. 72. №1. pp. 3–12.

2. Cherepanov G.P. Fracture mechanics of the composite materials. Moscow. Nauka. 1983. pp. 32-37.

3. ASTM D5687M-95 (2002 r.): Standard Guide for Preparation of Flat Composite Panels with Processing Guidelines for Specimen Preparation.

4. Chabina E.B., Alekseev A.A., Filonova E.V., Lukina E.A. Analytical microscopy and the X-ray structural analysis methods application for the research of the material structure and phase condition. Trudy VIAM. 2013. №4. Art.06 (viam-works.ru).

5. Stolyankov Yury V., Ishodjanova Irina V., Antufeeva Natalya V. On the question of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) test specimen flaws.Trudy VIAM. 2014. №10. Art.10 (viam-works.ru).

Сведения об авторах:

Исходжанова Ирина Васильевна, научный сотрудник, т. 499-263-89-29, irina.iskh@gmail.com)

Быценко Оксана Анатольевна, канд.техн. наук, и.о. начальника лаборатории, т. 499-263-88-80, oksiwear@yandex.ru

Антюфеева Наталия Викторовна, канд.техн. наук, ст. науч. сотрудник, т. 499-263-89-82, ant2361@mail.ru

Столянков Юрий Владиславович, канд.техн. наук, ст. науч. сотрудник, т. 495-366-67-88, Stolyankov@mail.ru)