Функциональные наноматериалы на основе алюмосиликатной стеклокерамики

А. Чайникова, Л. Орлова, Н.Попович, Ц. Димитров

Functional nanomaterials based on aluminosilicate glassceramics: the possibility of the synthesis of composite materials based on high temperature Sr-anorthite glassceramics and multilayer carbon nanotubes or graphene is shown. The technological parameters of composit's synthesis by hot pressing, using ultrasound on the stage of mixing are developed. The physical and mechanical properties of the materials are investigated.

Keywords: strontium-aluminosilicate, glassceramic composite material

введение

В последнее время, как в России, так и за рубежом возрос интерес к стеклокерамическим материалам стронцийлюмосиликатных составов. Обзор научнотехнических и патентных данных [1–3] свидетельствует о перспективности применения этих видов ситаллов в качестве подложек для электроники, при изготовлении радиопрозрачных изделий, а также при создании сообжигаемых низкотемпературных керамических композиций (LTCC). Это обусловлено тем, что основная кристаллическая фаза, выделяющаяся в данной системе – моноклинный стронциевый анортит SrAl₂Si₂O₈, наряду с низкими значениями диэлектрических характеристик ε и tgδ, обладает высокой температурой плавления (1710 °C), хорошими механическими свойствами (E= 100 ГПа, $\sigma_{изг}$ = 100-120 МПа) и достаточно низким значением ТКЛР 26-48·10⁻⁷ K⁻¹ [4–6].

и все стеклокристаллические стронций-Однако. как материалы, алюмосиликатная стеклокерамика обладает существенным недостатком. ограничивающим область ее применения – хрупкостью. При воздействии различных видов нагрузок для стеклокерамики характерно хрупкое разрушение, обусловленное отсутствием реальных механизмов, препятствующих развитию в материале магистральной трещины. Характеристики трещиностойкости монолитной стеклокерамики могут быть значительно улучшены путем введения армирующей фазы при создании стеклокристаллических композиционных материалов (СККМ).

Повышение трещиностойкости СККМ по сравнению С исходной стеклокерамикой определяется диссипацией энергии при разрушении материала. обусловленной действием таких механизмов, как искривление фронта или отклонение плоскости трешины, отслоение наполнителя или его вырывание из матрицы, связывание трещины, а так же микрорастрескивание, вызванное наличием остаточных напряжений в композите. Последний механизм реализуется за счет различия коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя. Диссипация энергии обычно осуществляется за счет действия сразу нескольких механизмов, при этом один из них может быть доминирующим, что зависит, прежде всего, от размеров, морфологии и объемной доли наполнителя, прочности границы раздела фаз и свойств матрицы и наполнителя.

Среди наполнителей, армирующих стеклокристаллические матрицы, большой интерес представляют углеродные нанотрубки [7–10]. Так, например, в работе [7] было показано, что введение многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в количестве 10 об.% позволило повысить прочность и трещиностойкость барийалюмосиликатной стелокерамики в 2,9 и 2,4 раза, соответственно. Актуальным в последнее время также является использование и других нанодисперсных форм углерода – в частности графена. Следует отметить, что как МУНТ, так и графен, обладают развитой поверхностью, высокими значениями модуля упругости и механической прочности, а также уникальными электропроводящими свойствами,

что позволит создать композит не только с повышенным значением механических свойств, но и с регулируемым значением электросопротивления. Таким образом, введение данных наполнителей может улучшить функциональные свойства стеклокерамики и расширить область ее применения.

Цель данной работы заключалась в получении и изучении свойств композиционных материалов на основе стронцийалюмосиликатной стеклокерамики с использованием в качестве наполнителей углеродных нанотрубок и графена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Для синтеза стеклопорошка был выбран состав стекла, содержащий SrO 20, Al₂O₃ 30, SiO₂ 40 и TiO₂ 10 масс.% (SAS). Порошок получали традиционным способом – путем варки стекла, получения стеклогранулята и его измельчения до дисперсности 8 мкм. Данные лазерного дисперсионного анализа синтезированного порошка (рис. 1) показали, что форма частиц была далека от сферической. В качестве наполнителей использовали многослойные углеродные нанотрубки, функциальзированные присоединением – C(O)OH групп для удобства перевода их в водные или органические дисперсии, и графен, с содержанием 10 и 1 масс.%, соответственно. Порошки матрицы и наполнителя смешивали с помощью ультразвука и подвергали горячему прессованию в среде аргона.

В качестве основных методов исследования в работе использовали лазерную гранулометрию (Analysette 22 NanoTec, MicroTec, Fritsch), дифференциальную сканирующую калориметрию (STA 449 C Jupiter, Netzsch), рентгенофазовый анализ («Дрон-3М») и дилатометрический метод определения усадки во время нагрева (дилатометр DIL 402 PC, Netzsch). Пористость, плотность и водопоглощение обожженных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания. Анализ микроструктуры материалов проводили на микрозондовом комплексе на базе растрового (сканирующего) электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV». Обработка результатов произведена при помоши профессионального лицензионного обеспечения: Control программного «SEM User Interface». Измерение электросопротивления образцов осуществляли с помощью тераомметра Е6-13А.



Рис. 1 - Результаты дисперсионного анализа исходного порошка стекла: а – интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам, б – модель частицы порошка, отношение длины к диаметру – 2,155

В качестве основных показателей механических свойств материалов прочность использовали модуль упругости, при трехточечном изгибе, микротвердость И трешиностойкость. Определение модуля ипругости И микротвердости осуществляли по методу наноиндентирования с помощью прибора Nanohardness Tester. CSM Instruments (Швейцария). Для определения трещиностойкости материалов также использовали метод индентирования.

Расчет величины критического коэффициента интенсивности напряжений проводили по следующей формуле:

 $K_{1c} = k \cdot (E/H)^{1/2} \cdot (P/C^{3/2}),$

где k– безразмерная постоянная, зависящая только от геометрии индентора и для стандартной пирамиды Виккерса равная 0,016±0,004; Е – модуль упругости; Н – твердость; С – линейные размеры радиальных трещин, возникающих около отпечатка индентора и измеренные от угла отпечатка. Определение размеров трещин осуществляли с помощью микротвердомера DuraScan 50 с оптической приставкой, Emco-test (Австрия) после вдавливания пирамиды Виккерса при нагрузке 2-3 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ





Из сопоставления кривой ДСК стеклопорошка и кривых непрерывной усадки композитов в процессе нагрева (рис. 3) следует, что их спекание происходит в диапазоне температур 850-1070 °С и выше 1250 °С за счет вязкого течения стеклофазы. В интервале 1070-1250 °C vплотнение прекращается, что объясняется кристаллизацией стекла. Было установлено, что введение наполнителей не приводит смещению К температурного интервала спекания. однако вызывает снижение величины конечной усадки материалов вследствие повышения кажущейся вязкости системы. Исходя из полученных данных, для синтеза КМ был выбран режим горячего прессования с выдержкой при температуре 1200 °C и давлении 30 МПа.



Рис. 4 – Электронная микроскопия образца SAS/МУНТ

Исследование физико-химических происходяших процессов. при нагревании порошка стекла методами ДСК (рис. 2) и РФА показало, что при температуре 780 °C начинается его размягчение С последующим выделением кристаллических dba3 тиалита и моноклинного стронциевого анортита при температурах 918 °C и 1052 °С. соответственно. Выше 1300 °С начинается размягчение остаточной стеклофазы и растворение в ней выделившихся фаз.



Полученные материалы характеризовались значениями относительной плотности 94-98%. Электронная микроскопия образцов (рис. 4) показала, что все материалы тонкокристаллическую имели хаотичным структуру С распределением наполнителей R матрице отсутствием их и деградации в процессе обжига.

Изучение кривых зависимости приложения-снятия нагрузки образцов от глубины погружения индентора, полученных методом индентирования (рис. 5). показало, что композиты характеризуются большим разбросом значений упругих свойств по площади материала, что выражается в отклонении угла наклона кривых от средней величины в зависимости от места приложения нагрузки. Это может быть связано с присутствием нескольких фаз в материалах. Так, по данным рентгенофазового анализа в чистой стеклокерамике наблюдается наличие моноклинного стронциевого анортита, тиалита и остаточной стеклофазы. В зависимости от локации приложения нагрузки индентор может попадать в различные фазы, характеризующиеся определенными, отличными друг от друга значениями упругих свойств. Введение нанотрубок и графена приводит к появлению четвертой фазы. что вызывает увеличение разброса по сравнению С исходной стеклокерамикой.





Рис. 5 - Внешний вид кривых зависимости приложения-снятия нагрузки от глубины погружения индентора для образцов: a – SAS,б – SAS/графен

б

Рис. 6 – Оптическая микроскопия отпечатка пирамиды Виккерса для для образцов: а – SAS, б – SAS/графен

Определение длины радиальных трещин, распространяющихся от отпечатков пирамиды Виккерса (рис. 6), полученных методом индентирования, позволило вычислить величину критического коэффициента интенсивности напряжений образцов. Значения модуля упругости, микротвердости, критического коэффициента интенсивности напряжений, а также прочности при изгибе полученных материалов приведены в таблице 1. Сравнение механических свойств композитов со свойствами исходной стеклокерамики показало, что введение МУНТ и графена позволяет увеличить величину К_{1С} матрицы в 2,7 и 2,3 раза, что согласуется с литературными данными [7]. Это может быть связано с действием таких механизмов повышения вязкости разрушения композитов, как отклонение и связывание трещины. Необходимо отметить, что использование графена позволило достичь того же значения трещинностойкости материала, как и при введении нанотрубок, при значительно меньшей концентрации наполнителя. Однако низкое его содержание в матрице не привело к повышению прочности материала при изгибе. В случае МУНТ прирост предела прочности составил 80%. Анализ электросопротивления полученных образцов показал, что введение как углеродных нанотрубок, так и графена приводит к снижению электросопротивления диэлектрической матрицы на 10 и 3 порядка, соответственно. Это обусловлено природой наполнителей, а точнее их сверхпроводимостью.

Свойство	SAS	SAS/MYHT	SAS/графен
Относительная плотность, %	96	94	98
Модуль упругости, ГПа	79±8	80±70	85±11
Микротвердость, МПа	9200±1500	7460±1000	8500±1800
К _{IC} , МПа/м ^{1/2}	2,4	6,4	5,6
σ _{изг.} , МПа	100±10	180±10	90±10

Таблица 1 – Механические свойства материалов

выводы

В результате проделанной работы показана возможность синтеза композитов на основе Sr-анортитовой стеклокерамики с введением в качестве наполнителей МУНТ графена. Отработаны технологические параметры получения И высокоплотных композиционных наноматериалов на основе высокотемпературной стеклокристаллической матрицы методом горячего прессования с использованием ультразвука на стадии перемешивания. Изучены физико-механические свойства синтезированных образцов. Установлено, что армирование МУНТ и графеном приводит к повышению критического коэффициента интенсивности напряжений композитов по сравнению с исходной матрицей в 2,7 и 2,3 раза, соответственно. Использование нанотрубок увеличивает значение предела прочности при изгибе на 80%. Показано, что введение данных наполнителей в диэлектрическую матрицу позволяет в широких пределах варьировать сопротивление получаемых композитов и открывает новые возможности их применения в качестве радиопоглошающих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Beall G.H. «Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates», J. of the European Ceramic Society, 2009, №29, p. 1211-1219.

[2] Refractory glass ceramics. Patent 2009/0056380AI US. № 11/895847; filed 28.08.07; pub. date 05.03.09, 5 p.

[3] Zhou D.X., Sun R.G., Gong S.P., Hu Y.H. «Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of 3Z2B glass–Al₂O₃ composites», Ceramics International, 2011, №37, p. 2377-2382.

[4] Sung Y.M., Woo C.K. «Sintering and crystallization of (SrO·SiO₂)-(SrO·Al₂O₃·2SiO₂) glass-ceramics», J. of Materials Science, 1999, № 34, p. 5803-5809.

[5] Sung Y.M., Kim S. «Sintering and crystallization of off-stoichiometric SrO·Al₂O₃·2SiO₂ glasses», J. of Materials Science, 2000, № 35, p. 4293-4299.

[6] Sung Y.M. «Phase formation kinetics in SrO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glass», J. of Materials Science, 2002, V. 37, №4, p. 699-703.

[7] Ye F., Liu L., Wang Y., Zhou Y., Peng B., Meng Q. «Preparation and mechanical properties of carbon nanotube reinforced barium aluminosilicate glass–ceramic composites», Scripta Materialia, 2006, №55, p. 911-914.

[8] Boccaccini A.R., Acevedo D.R., Brusatinb G. Colombo P. «Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes», J. of the European Ceramic Society, 2005, №25, p. 1515-1523.

[9] Otieno G., Koos A.A., Dillon F., Wallwork A., Grobert N., Todd R.I. «Processing and properties of aligned multi-walled carbon nanotube/aluminoborosilicate glass composites made by sol–gel processing», Carbon, 2010, №48, p. 2212-2217. [10] Mukhopadhyay A., Otieno G., Chu B.T.T., Wallwork A., Green M.L.H., Todd R.I. «Thermal and electrical properties of aluminoborosilicate glass–ceramics containing multiwalled carbon nanotubes», Scripta Materialia, 2011, №65, p. 408-411.

Контакты:

К.т.н., проф. Л.А. Орлова, кафедра химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева – Москва, Россия; тел. +7(495)496-92-93, e-mail: orlova@rctu.ru;

А.С. Чайникова, кафедра химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева — Москва, Россия; тел. +7(495)496-92-93, e-mail: annachanikova@mail.ru;

К.х.н., доц. Н.В. Попович, кафедра химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева – Москва, Россия; тел. +7(495)496-92-78, e-mail: glassrctu@mail.ru.

Доклад был рецензирован.