



ANALYSIS OF THE INTERACTION OF COMPONENTS OF CERAMIC COMPOSITES WITH MODIFIED CARBON NANOSTRUCTURES АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ З МОДИФІКОВАНИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Shamsutdinov Bakhodir/Шамсутдинов Баходир

Associated professor/к.т.н, доцент

ORCID: 0000-0002-6540-3551

Ферганський політехнічний інститут,

150107, Киргилі, Ферганская область, Узбекистан

Fergana Polytechnic Institute, 150107, Kirgil, Fergana region, Uzbekistan.

Анотація. У статті представлено процес взаємодії компонентів керамічної матриці з модифікованими багатошаровими вуглецевими нанотрубками (МВНТ). Розглянуто процеси функціоналізації та декорування нанотрубок з метою покращення їх інтеграції в керамічну матрицю та запобігання утворенню карбідів, які можуть знижувати механічні властивості матеріалу. Отримані результати свідчать, що процеси карбідизації основних компонентів матриці при цих температурах не відбуваються, що підтверджує ефективність запропонованих евтектичних добавок. Матеріали на основі цього композиту можуть бути використані у військовій та авіаційній промисловості завдяки високим показникам міцності та хімічної стійкості.

Ключові слова: карбідизація, композитні матеріали, хімічне модифікування, наноконструкти, евтектичні добавки.

Вступ.

Конструкційна кераміка в системі $Al_2O_3 - ZrO_2$ – евтектична добавка – багатошарові вуглецеві нанотрубки (далі – БВНТ) є перспективним матеріалом через свої механічні, хімічні та теплофізичні властивості. Особливість цього композита – застосування методів хімічного модифікування, таких як функціоналізація і декорування. Під процесом функціоналізації розуміється хімічна обробка окислювачами (наприклад, азотною кислотою) поверхні БВНТ з метою прив'язування полярних органічних груп (карбоксильних, гідроксильних тощо), а також більш глибокого очищення від каталізатора, який залишився після попередньої стадії синтезу вихідного матеріалу. Другий етап модифікації – декорування БВНТ. У процесі здійснюється хімічне зв'язування функціоналізованих БВНТ з оксидами та іншими неорганічними матеріалами. Зв'язуючись на поверхні нанотрубок, оксидний компонент утворює захисну оболонку, що сприяє подальшій інтеграції структури в керамічну матрицю.

Основний текст.

Під час проведення дослідження були приготовані зразки в системі $Al_2O_3 - ZrO_2$ – БВНТ – евтектична добавка. Можливість взаємодії компонентів матриці керамічного композита з вуглецем оцінювалася за допомогою розрахунку енергії Гіббса в інтервалі температур 1500–1800 °С. Цей температурний інтервал обумовлений температурою проведення спікання вихідних зразків, яка, в свою чергу, становить 1500–1600 °С. Розрахунок необхідний для оцінки ймовірності утворення карбідів на межі розділу фаз, що призводить до зниження міцнісних характеристик отриманого матеріалу. Розглянуті хімічні реакції взаємодії оксидів, що входять до складу корундової кераміки, з вуглецем.



Ці процеси можна описати наступними хімічними рівняннями

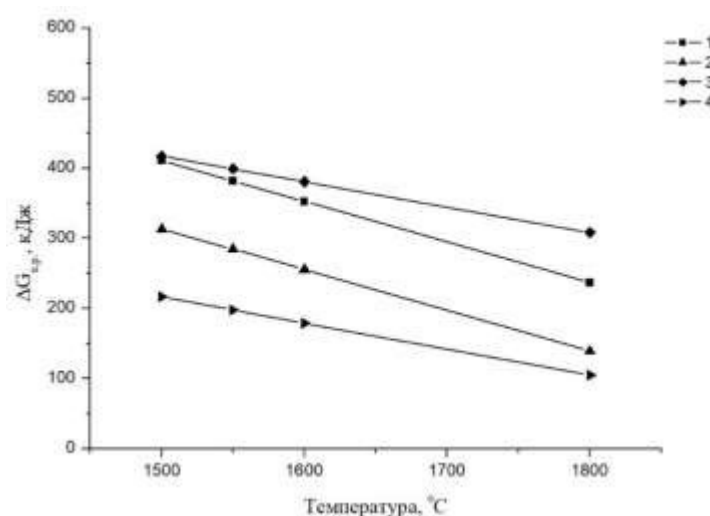
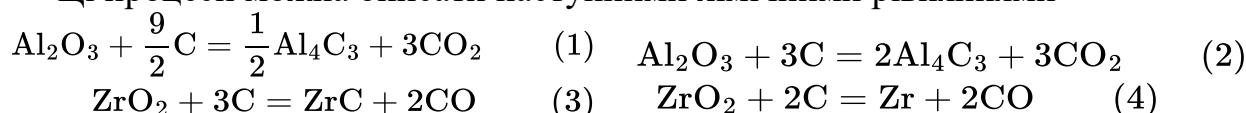


Рисунок 1. Графік зміни вільної енергії від температури для реакцій взаємодії оксиду алюмінію (1, 2), оксиду цирконію (3, 4) з вуглецем.

На графіку відображені значення вільної енергії для кожної реакції в залежності від температури, що дозволяє оцінити термодинамічну сприятливість цих реакцій в заданому температурному діапазоні.

Реакція 1 (окислення алюмінію):

Вільна енергія при різних температурах показує тенденцію до зменшення, що свідчить про можливість протікання реакції.

Реакція 2 (окислення алюмінію):

Аналогічно, вільна енергія для цієї реакції також показує зниження з підвищенням температури.

Реакція 3 (окислення цирконію):

Графік демонструє поведінку вільної енергії для реакції взаємодії оксиду цирконію з вуглецем.

Реакція 4 (окислення цирконію):

Динаміка вільної енергії цієї реакції показує, чи є вона термодинамічно вигідною в різних температурних умовах.

Розрахунок показує, що в температурному інтервалі спікання образів 1500–1600°C енергія Гіббса для оксиду алюмінію та цирконію, які є основними компонентами матриці, дає значення від 200–400 кДж, $\Delta G > 0$ – процес, таким чином, не відбувається (Рисунок 1).

В якості евтектичної добавки був взятий склад у системі $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (CZAS). Введення евтектичної суміші дозволяє знизити температуру спікання, тим самим можна досягти значного зменшення витрат на електроенергію, здійснюючи процес температурної обробки композитного складу при температурах на 300–400°C нижче, ніж при виробництві традиційної корундової кераміки [1,6].



Хімічні реакції взаємодії оксиду кремнію (IV) та оксиду кальцію можна записати наступними рівняннями:

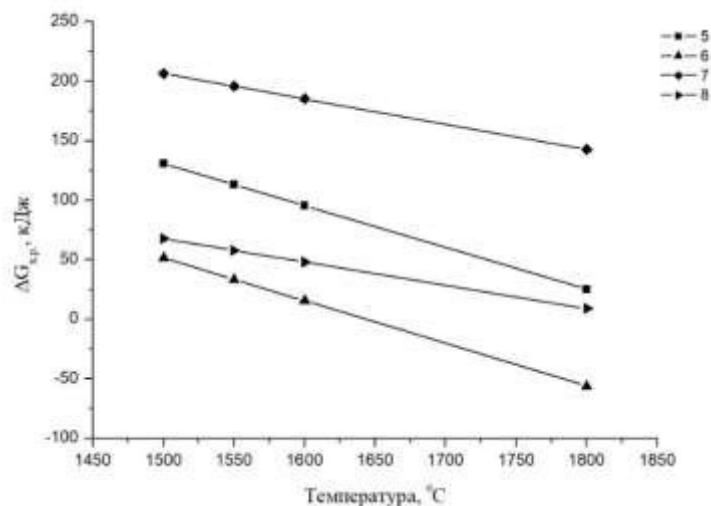
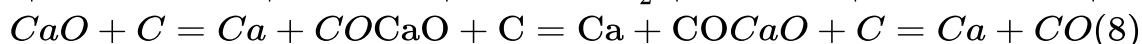
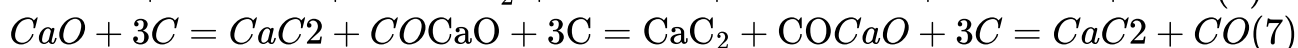
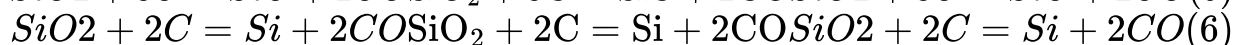
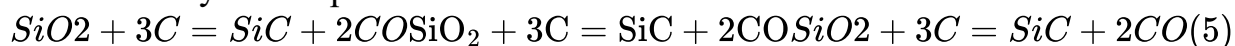


Рисунок 2. Графік зміни вільної енергії від температури для реакцій взаємодії оксиду кремнію (5, 6), оксиду кальцію (7, 8) з вуглецем.

Розрахунок показує, що в температурному інтервалі спікання зразків 1500–1600°C енергія Гіббса для оксиду кремнію (IV) та оксиду кальцію, які є компонентами евтектичної добавки, знаходиться в інтервалі значень від 50 до 200 кДж, $\Delta G > 0$ – процес відновлення не відбувається (Рисунок 2).

Варто зазначити, що оксид цинку здатен реагувати з вуглецем. Розрахункові значення енергії Гіббса складають (-80) – (-100) кДж, $\Delta G < 0$ – процес можливий. Тим не менш, враховуючи невеликий вміст евтектичної добавки (в ході роботи запропонований склад, що містить 6 мас. %), вміст оксиду цинку в якій складає 27,9 мас. %, реакції оксидів цинку та алюмінію з утворенням шпінелі, а також проведення процесу модифікації багат шарових вуглецевих нанотрубок дозволяють досягти хороших результатів у показниках міцності на вигин.

Функціоналізація, як попередній етап модифікації [2], МВНТ проводилася шляхом їх обробки в розчині азотної кислоти. Можливість функціоналізації можна оцінити за допомогою ІЧ-спектроскопії, згідно з літературними даними: для –ОН групи (1160 – 1200 см⁻¹; 2500 – 3620 см⁻¹), –COOH групи (1120 – 1200 см⁻¹; 1665 – 1760 см⁻¹; 2500 – 3300 см⁻¹), С – О (1000 – 1300 см⁻¹), С- Н (2600 – 3000 см⁻¹), спирти (1049 – 1276 см⁻¹; 3200 – 3640 см⁻¹), карбонати/карбоксил-карбонати (1100 – 1500 см⁻¹; 1590 – 1600 см⁻¹). Приклад спектра з характеристичними піками наведений на рисунку 3.

Фінальний етап модифікування – декорування. Як було зазначено, основною ідеєю цього етапу є покриття МВНТ неорганічними частинками з метою запобігання небажаній карбідизації, а також для більш ефективної інтеграції наноструктур з керамічною матрицею [3].



Рисунок 3. Спектри пропускання функціоналізованих МВНТ після кип'ятіння в розчині азотної кислоти (з масовою часткою 38%), час витримки 30 хв.

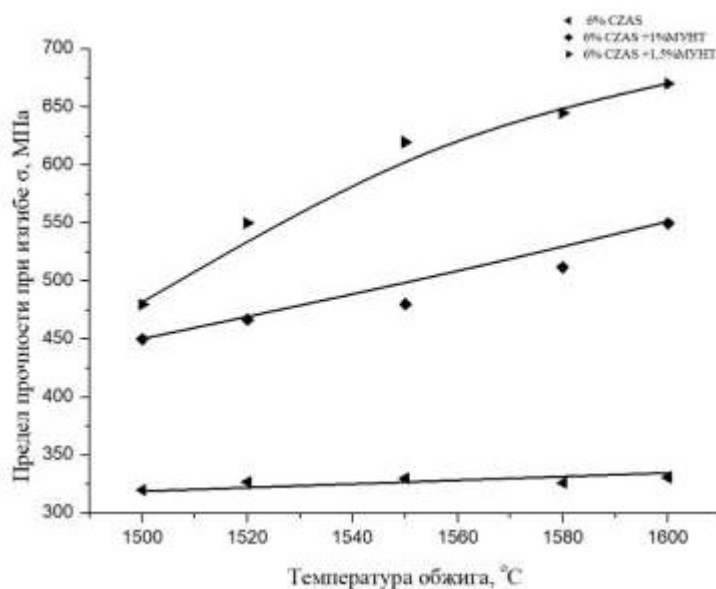


Рисунок 4. Вплив температури випалу на межу міцності при згині для 6 мас.% CZAS без МВНТ, з додаванням 1 мас. % та 1,5 мас. % МВНТ за витримки 3 години.

Під час роботи були підготовлені зразки в системі $Al_2O_3 - ZrO_2 - CZAS$ без МВНТ, а також з введенням 1 і 1,5 мас. % модифікованих наночастинок. На рисунку 4 представлені залежності, з яких випливає, що за вмісту декорованих МВНТ 1,5 мас. %, їх межа міцності на вигин склала 650 ± 40 МПа. при температурі витримки $1600^\circ C$.

Висновки.

Таким чином, можна зробити висновок, що термодинамічний розрахунок допомагає оцінити ймовірність протікання реакцій між модифікованими вуглецевими нанотрубками та компонентами, що входять до складу корундової кераміки з евтектичними добавками, а також дозволяє здійснити підбір евтектичних добавок для подальшої розробки складів. Такий тип композиційних матеріалів буде викликати значний інтерес у військовій сфері, авіапромисловості



та інших галузях, де потрібні матеріали з високими показниками міцності та хімічної стійкості.

Список використаних джерел:

1. Alemdag Y, Beder M. Effects of mn content on microstructure, mechanical and dry sliding wear properties of eutectic Al–Si–Cu alloy[J]. Metals and Materials International, 2020, 26(12): 1811-1819.
2. Boyko V. Characterization of the structure and precipitation process in Al–MgSi and Al–Mg–Ge casting alloys[M]. Technische Universitaet Berlin (Germany), 2015.
3. Walsh F. C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology / F. C. Walsh, C. Ponce de Leon // The International Journal of Surface Engineering and Coatings. – 2014. – V. 92. – P. 83–98.
4. Hou F. Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni–ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings / F. Hou, W. Wang, H. Guo // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252. – P. 3812–3817.
5. Rammelt U. On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes / U. Rammelt, G. Reinhard // Electrochimica Acta. – 1990. – Vol. 35. – P. 1045–1049.
6. Kareem M. A. Phosphonium–Based Ionic Liquids Analogues and Their Physical Properties / M. A. Kareem, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. Al Nashef // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2010. – Vol. 11. – P. 4632–4637.
7. Budai I. A New Class of Engineering Materials: Particle Stabilized Metallic Emulsions and Monotectic Alloys / I. Budai, G. Kaptay // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2009. – Vol. 40, – №. 7. – P. 1524-1528. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9857-6>.
8. Zhai W. Liquid phase separation and monotectic structure evolution of ternary Al_{62.6}Sn_{28.5}Cu_{8.9} immiscible alloy within ultrasonic field / W. Zhai, H. M. Liu, B. Wei // Materials Letters. – 2015. Vol. 144, – № 15. – P. 221-224. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.087>
9. Лисиця, А. В., Мороз, М. В., Нечипорук, Б. Д., Рудик, Б. П., & Шамсутдинов, Б. Ф. (2021). Фізичні властивості нанокристалів сполук цинку, отриманих електролітичним методом. *Фізика і хімія твердого тіла*, 22(1), 160-167.

Annotation. The article presents the process of interaction of ceramic matrix components with modified multi-layered carbon nanotubes (CNTs). The processes of functionalization and decoration of nanotubes were considered in order to improve their integration into the ceramic matrix and prevent the formation of carbides, which can reduce the mechanical properties of the material. The obtained results indicate that the processes of carbidization of the main components of the matrix do not occur at these temperatures, which confirms the effectiveness of the proposed eutectic additives. Materials based on this composite can be used in the military and aviation industry due to high strength and chemical resistance.

Key words: carbidization, composite materials, chemical modification, nanostructures, eutectic additives.