

Экспериментальные исследования

МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ И АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТОНКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ДЕТАЛИ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Б. МЫКТЫБЕКОВ*, канд. техн. наук,

М.Ж. ЖУМАБАЕВ**, д-р физ.-мат. наук,

И.В. АНОШКИН***, канд. хим. наук

* ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», (Москва, Россия),

** Южно-Казахстанский государственный педагогический институт (Казахстан),

*** РХТУ им. Д. Менделеева (Москва, Россия)

Московская обл., г. Люберцы, Октябрьский просп., 123, кор.3, кв.57; bahit@ciam.ru

Жамбылская область, г. Тараз, ул. Майкот акын, 18; jumabaev_m.j@mail.ru

129327, Москва, ул. Ленская, 12, кв. 16; anoshkin@gmail.com

Рассмотрены возможности создания задела в области двигателестроения за счет применения новых покрытий из тонких многослойных углеродных нанотрубок (УНТ). Разработанный метод синтеза углеродных нанотрубок позволяет получать образцы УНТ с диаметром от 2 до 5 нм и длиной превышающей несколько мкм. Использование эффекта капиллярной укладки УНТ приводит к получению покрытий с анизотропными свойствами, позволяющей управлять коэффициентом теплопроводности композиционного материала.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: многослойные нанотрубки, покрытие, композиционный материал, теплопроводность.

Ответственность и сложность задач, решаемых с помощью современных летательных аппаратов, жесткие условия их эксплуатации и все возрастающие требования улучшения их основных характеристик приводят к необходимости разработки и применения новых конструкционных материалов, которые превосходят традиционные по своим прочностным свойствам. Многочисленные исследования в этой области свидетельствуют о том, что увеличение ресурса и повышение надежности деталей газотурбинных двигателей (ГТД) может быть достигнуто применением специальных покрытий. Одним из таких перспективных покрытий является покрытие из тонких многослойных углеродных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки (УНТ), обладают малым размером, хорошей электро- и теплопроводностью, полупроводниковым или металлическим характером проводимости, высокой подвижностью носителей заряда, развитой удельной поверхностью, низкой плотностью, химической и электрохимической стойкостью, малым значением порога перколяции при введении в матрицы из диэлектриков, а также способностью к химической функционализации [1, 2].

По числу посвященных им публикаций УНТ занимают лидирующее положение среди наноматериалов, причем основное внимание сегодня уделяется их применению в виде композитов и пленок. Пленки из УНТ, функционализированных или декорированных УНТ, из полимеров с УНТ представляют большой интерес для создания теплозащитных, антистатических и антифрикционных покрытий.

Среди всех возможных видов УНТ особую нишу занимают тонкие многослойные УНТ (т-МУНТ), обладающие как ценными свойствами однослойных УНТ (высокими значениями тепло- и электропроводности, малым размером, позволяющим проявляться экзотическими эффектами), структурным совершенством, так и некоторыми преимуществами многослойных УНТ (термостабильность, высокие значения механической прочности, возможность неразрушающего строения УНТ химического модифицирования).

УНТ в антифрикционных покрытиях могут выполнять различные роли: эффективных наноразмерных заполнителей продольных трещин и царапин на контактирующих телах скольжения; теплоотводящих компонентов, распределяющих тепловую энергию, возникающую в результате трения; объемных модификаторов структуры конструкционных материалов, позволяющих повысить прочность и теплопроводность твердой матрицы. Способность углерода, как материала УНТ образовывать карбиды с различными металлами позволяет предположить возможность упрочнения межграницных областей в керамометаллических и полимерных композитах. Для антифрикционного использования УНТ, их необходимо доставить к «месту применения», то есть равномерно распределить на поверхности, заполнить пустоты или ввести в структуру конструкционного материала. Собственные свойства УНТ не позволяют эффективно распределять их на поверхности и в объеме, вследствие склонности к самоагрегации, вызванной силами Ван-дер-Ваальса между индивидуальными трубками. Для преодоления этих трудностей требуется химическое модифицирование поверхности УНТ, приводящее к появлению способности образовывать стабильные коллоидные растворы в чистых растворителях и в растворах, содержащих поверхностно-активные вещества.

Целью работы явилось разработка способа получения образцов т-МУНТ и предварительная экспериментальная проверка некоторых методов организации поверхностных структур с целью дальнейшего применения в качестве антифрикционной добавки.

Получение т-МУНТ

Образцы первичных т-МУНТ получали по разработанному ранее методу [3] с использованием несколько модифицированной установки. На конце кварцевого горизонтального трубчатого реактора помещали кварцевую лодочку, загруженную слоем порошкообразного катализатора. С другого конца реактора подавали смесь 20 об. % метана (бытовой газ) и 80 об. % водорода. Лодочку с катализатором при помощи толкателя вводили в зону пиролиза, расположенную в середине трубчатого реактора, при достижении в ней рабочей температуры 950°C. Лодочку с катализатором выдерживали в течение 30 мин., после чего при помощи толкателя выводили из зоны пиролиза и охлаждали. После разгрузки лодочки углеродный материал отделяли от катализатора путем растворения катализатора в разбавленной соляной кислоте. Катализаторы синтезировали методом «мокрого сжигания», восстанавливая гомогенизированную смесь расчетных количеств нитратов кобальта и магния глицином в присутствии парамолибдата аммония. Исходные образцы т-МУНТ - НТ1, НТ2 и НТ5 были получены на катализаторах состава Со-Мо/MgO, с содержанием соответственно 1, 2 и 5 мол. % активных компонентов. Соотношения активных компонентов и значения удельного выхода углерода, полученные на этих катализаторах, приведены в таб.1

Таблица 1. Характеристика катализаторов состава Со-Мо/MgO

Условное обозначение	Содержание активных компонентов в катализаторе, мол. %	Отношение Со : Мо в катализаторе	Удельный выход углерода, г _C /г _{кат}
НТ1	1	3:1	0.10-0.11
НТ2	2	3:1	0.20-0.25
НТ5	5	1:3	1.00-1.10

Величина удельной поверхности образца НТ1 – $S_{уд} = 1086 \text{ м}^2/\text{г}$, для образца НТ2 $S_{уд} = 750 \text{ м}^2/\text{г}$, для образца НТ5 $S_{уд} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$.

С помощью метода БЭТ определена пористость и характер пор образца НТ-2. Объем микропор составил - $0,556 \text{ см}^3/\text{г}$, причем средний размер микропор - 5,1 нм, мезопор - $0,857 \text{ см}^3/\text{г}$ со средним размером 505 нм. Вклад микропор в общую поверхность т-МУНТ образца НТ-2 – 72,4%. По данным просвечивающей электронной микроскопии в образце НТ1 содержал т-МУНТ диаметром от 1.5 до 8.0 нм, причем более 70% т-МУНТ имели диаметр 4.0 - 5.0 нм (рис. 1, 2).

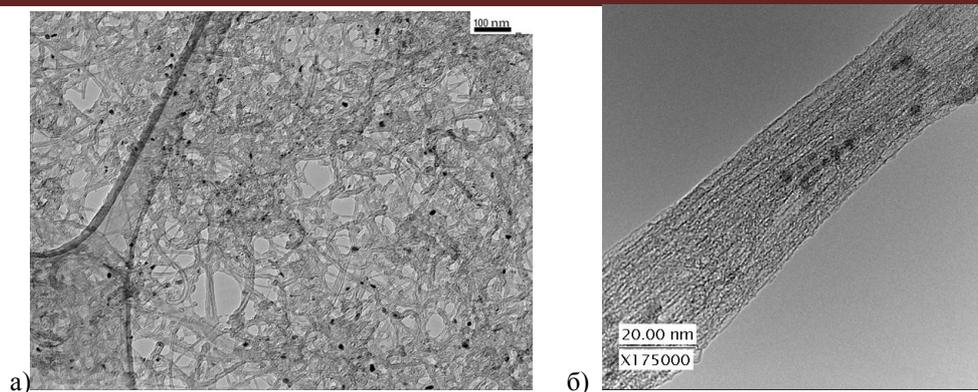


Рис. 1. Фото образца НТ1 полученный на JEOL JEM-100C(a) и Philips CM30(б).

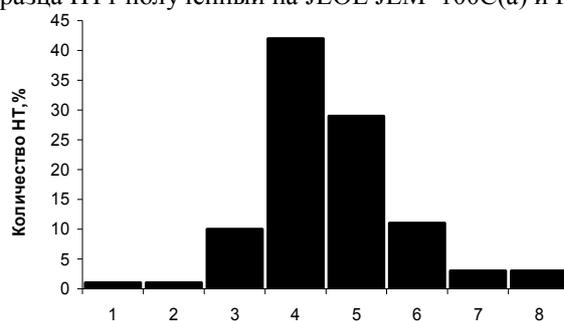


Рис. 2. Гистограмма распределения нанотрубок в образце НТ1 по диаметру (построена по результатам измерений 152 нанотрубок).

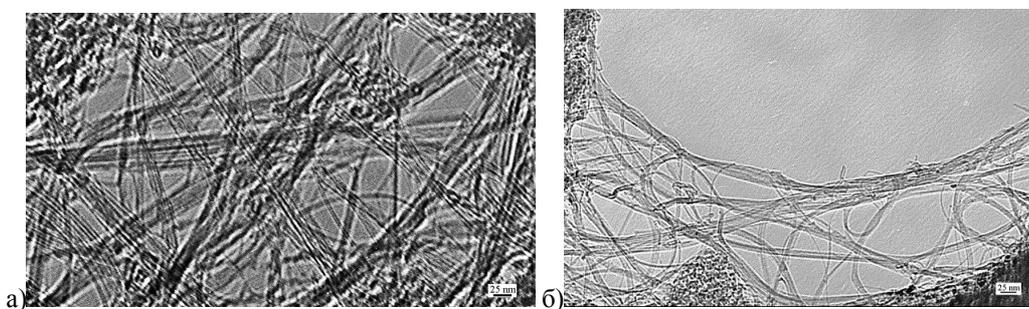


Рис. 3. Фото образца НТ2 полученный на JEOL JEM-100C(a) и Philips CM30(б)

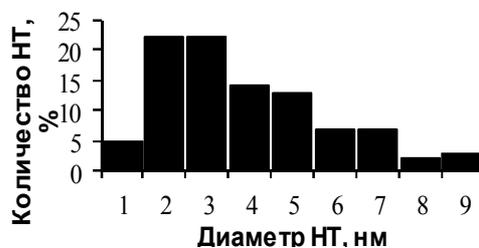


Рис. 4. Гистограмма распределения нанотрубок в образце НТ2 по внешнему диаметру (построена по результатам измерений 100 нанотрубок)

Образец НТ2 содержал т-МУНТ диаметром от 1.8 до 9.0 нм с преобладанием трубок диаметром от 1.8 до 5.0 нм (рис. 3, 4). Образец НТ5 имел самый широкий разброс нанотрубок по диаметрам среди других образцов – от 1.5 до 10.0 нм. Более 50% трубок от общего количества т-МУНТ имели диаметр от 2.0 до 5.0 нм (рис. 5, 6).

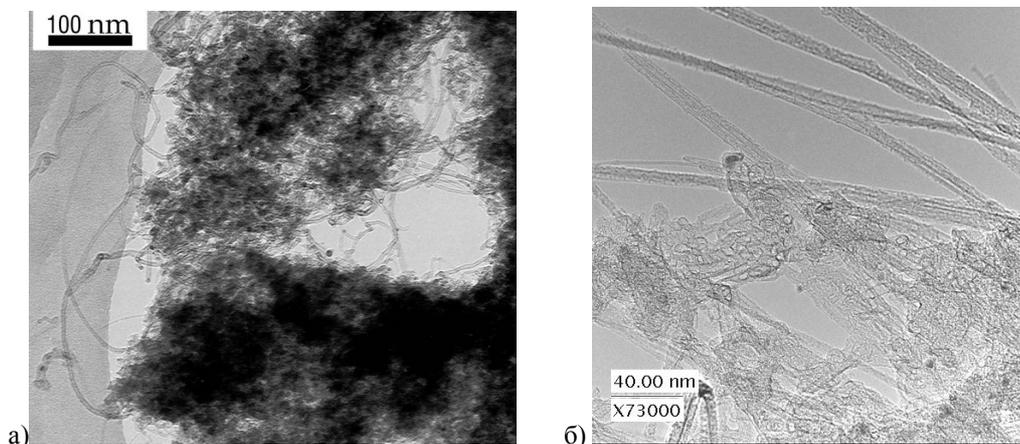


Рис. 5. Фото образца НТ5 полученный на JEOL JEM-100C(a) и Philips CM30(б).

Использованные методы анализа не позволяли определить количество примесей углеродных нановолокон, других нетрубчатых частиц углерода и аморфного углерода. Можно лишь предполагать, что содержание таких примесей возросло от образца НТ1 к образцу НТ5.

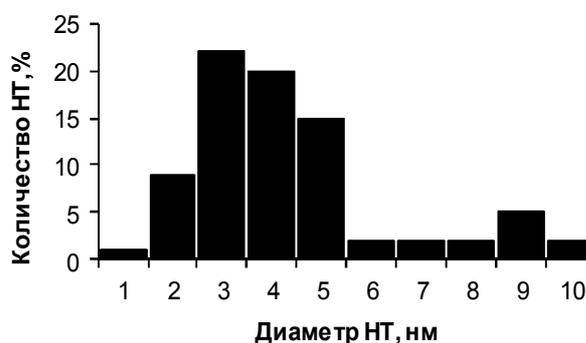


Рис. 6. Гистограмма распределения нанотрубок в образце НТ5 по диаметру (построена по результатам измерений 94 нанотрубок)

Пленки НТ

В работе были предприняты исследования возможности получения таких пленок из т-МНТ и функционализированных т-МНТ.

Медленным испарением раствора функционализированных НТ (ф-НТ) в воде, ДМФА и ДМАА концентрацией ~1 г/л получены полупрозрачные пленки НТ на лавсане и стекле. Светопропускание пленки на лавсане с поверхностным сопротивлением $500 \Omega/\square$, измеренное при длине волны 550 нм, составило 57%, в то время как у лавсана без покрытия – 84% (таким образом, пленка НТ пропускает 73 %, рис. 7). В литературе описан оптимизированный процесс получения пленки из ОНТ, обработанных SOCl_2 сопротивлением $\sim 160 \Omega/\square$ со светопропусканием 87 %. Это показывает возможный потенциал применения НТ для замены ИТО-покрытий ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$) в фотонике при развитии метода получения покрытий из НТ.

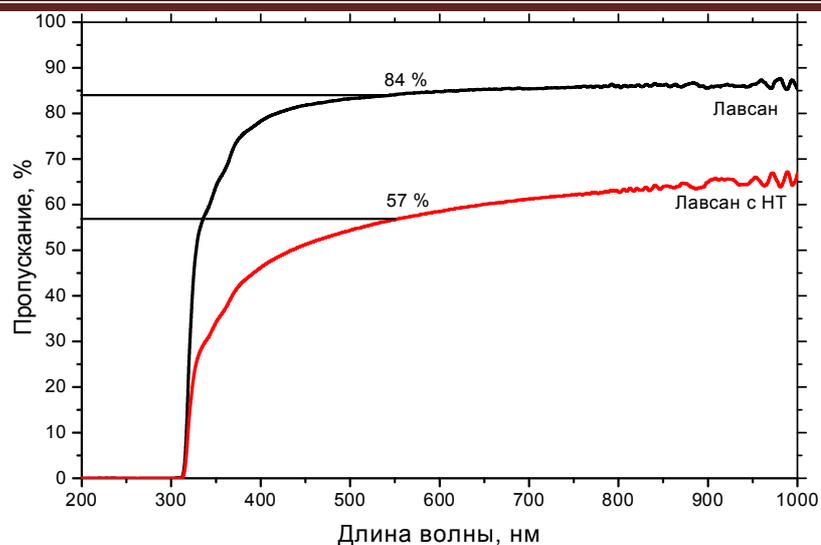


Рис. 7. Спектр пропускания лавсана и лавсана с нанесенными ф-НТ с поверхностным сопротивлением $\sim 500 \Omega/\square$

Исследование пленки на сканирующем электронном микроскопе показало значительное ориентирование НТ по направлению движения границы испаряющейся жидкости (рис. 8а), а участок, показанный на рис. 8б), позволяет предсказать механизм образования ориентированных пленок из дисперсии НТ при медленном испарении растворителя. Вероятно, процесс делится на две стадии, на первой, при длине границы жидкости много большей длины трубок, наблюдается параллельная укладка, при уменьшении размера капли или её участка до размеров, сопоставимых с длиной НТ, происходит инверсия направления укладки.

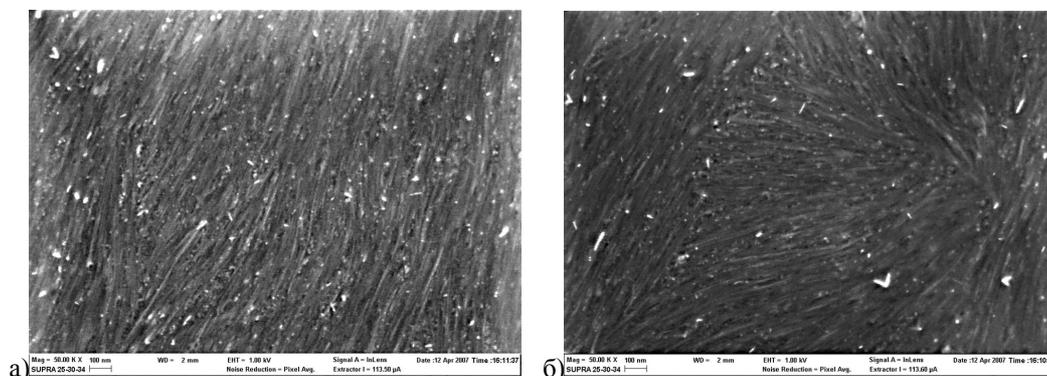


Рис. 8. СЭМ-изображение пленки из ф-НТ на поверхности стекла, покрытого слоем $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ (ITO-стекло, Carl Zeiss Supra 25)

Изменение характера укладки УНТ при испарении малых капель коллоидного раствора позволяет предположить возможность заполнения трещин и царапин на трущихся частях слоем УНТ при значительном снижении абразивного износа при дальнейшей эксплуатации.

Основная часть пленки при СЭМ-исследовании, непрерывна, однако путем механических воздействий можно вызвать повреждение пленки и увидеть её внутреннюю структуру. При нанесении УНТ методом испарения растворителя локальная толщина пленки может достигать нескольких сотен нм (рис. 9).

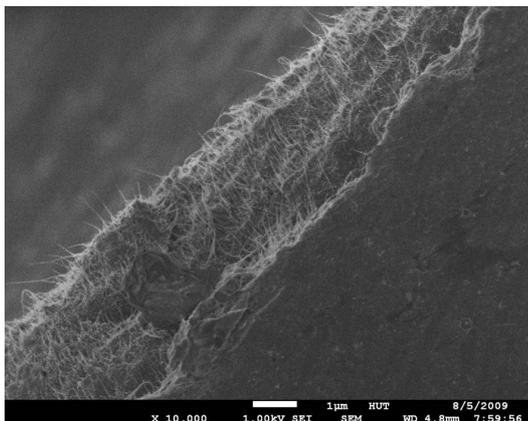


Рис. 9. СЭМ-изображение разлома в толстой пленке из ф-НТ

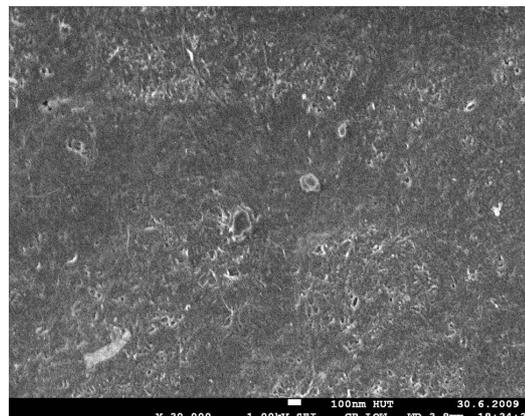


Рис. 10. СЭМ-изображение структуры поверхности т-МНТ на полимерной подложке, полученной методом испарения растворителя

Внешняя поверхность пленки, определенная СЭМ высокого разрешения очень гладкая (рис. 10), размер неоднородностей не превышает 200 нм. А упругие свойства УНТ на изгиб в сочетании с прочностью сцепления с поверхностью подложки, обеспечиваемой химическими связями, позволяют предположить возможность использования слоев УНТ в качестве самосмазывающихся элементов конструкции.

Напылением раствора ф-НТ на бумагу, керамику на основе Al_2O_3 или иные носители были получены проводящие структуры на поверхности, что показывает возможность применения полученных дисперсий НТ для наиболее технологичного способа создания покрытий.

Проведенные исследования показали, что выбранный метод синтеза углеродных нанотрубок позволяет получать образцы УНТ с диаметром от 2 до 5 нм и длиной превышающей несколько мкм. Функционализация УНТ смесью серной и азотной кислот приводит к появлению на поверхности УНТ кислородсодержащих групп, распутыванию сростков и появлению способности УНТ образовывать стабильные коллоидные растворы в воде и некоторых органических растворителях. Используя полученные дисперсии удастся сформировать гладкие и непрерывные пленки из УНТ на подложках, имеющих разную химическую природу простым испарением растворителя. Использование эффекта капиллярной укладки УНТ приводит к получению покрытий с анизотропными свойствами.

Л и т е р а т у р а

1. *Hirsch A.* Functionalization of single-walled carbon nanotubes// *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2002. - Vol. 41. - No. 11. - P. 1853–1859.
2. *Fischer J.E.* Carbon nanotubes: structure and properties. In: *Nanomaterial Handbook*. Ed. by Yu. Gogotsi. CRC. Taylor & Francis. Boca Raton, London, New York. 2006. - P. 69–103.
3. *Аношкин И.В.* Химическое модифицирование и фракционирование тонких многослойных углеродных нанотрубок. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва, 2008, 137 с.

R e f e r e n c e s

1. *Hirsch, A* (2002). Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, No. 11, p. 1853–1859.
2. *Fischer, JE* (2006). Carbon nanotubes: structure and properties. In: *Nanomaterial Handbook*. Ed. by Yu. Gogotsi. CRC. Taylor & Francis. Boca Raton, London, New York, p. 69–103.
3. *Anoshkin, IV* (2008). Himicheskoe modifitsirovanie i fraktsionirovanie tonkih mnogoslounih uglerodnih nanotrubok. Dissertacia na soiskanie uchenoi stepeni kandidata himicheskikh nauk, Moscow, 137 p.

**METHOD OF APPLYING ADVANCED THERMAL PROTECTION AND
ANTI-FRICTION COATING OF THE MULTILAYER CARBON NANOTUBES ON
THE PARTS OF GAS TURBINE ENGINES**

B. Myktybekov ^{*}, M.Z. Zhumabaev ^{**}, I.V. Anoshkin ^{***}

^{*}*FGUP «CIAM» of P.I. Baranova (Moscow, Russia)*

^{**}*The South Kazakhstan state pedagogical institute (Kazakhstan);* ^{***}*RHTU im. D.I. Mendeleeva*

In the paper we examine the possibility of establishing a reserve in the engine due to the use of new coatings of thin multi-walled carbon nanotubes (CNT). The developed method enables the synthesis of carbon nanotubes to obtain samples of CNT with a diameter of 2 to 5 nm and a length greater than a few microns. Using capillary effect stacking CNTs results in coatings with anisotropic properties, which allows controlling the coefficient of thermal conductivity of the composite material.

KEYWORDS: multilayer nanotubes, coating, composite material, thermal conductivity.

