

05

## **Классификация слабосвязанных ансамблей наночастиц методом определения наномеханических характеристик**

© Ю.И. Головин, Д.Ю. Головин, А.А. Самодуров,  
М.Ю. Тихомиров

НОЦ „Нанотехнологии и наноматериалы“ Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина

E-mail: golovin@tsu.tmb.ru

Поступило в Редакцию 22 февраля 2013 г.

Описан новый метод характеристики и экспресс-диагностики высокопористых, сыпучих и других слабосвязанных сред в насыпном виде, основанный на наномеханических испытаниях миллиграммовых образцов материалов. Продемонстрирована возможность идентификации различных по морфологии и структуре ансамблей углеродных наноматериалов, содержащих нанотрубки, и мембран из полимерных нановолокон.

Для определения физических характеристик наночастиц существует большой набор стандартных методов и аппаратуры, например: различные моды электронной микроскопии, дифракция электронов, нейтронов и рентгеновских лучей, рамановская спектроскопия и т.д. [1]. Однако они преимущественно нацелены на исследование свойств отдельных наночастиц, а не их ансамблей. Свойства последних сложным и неоднозначным образом зависят от свойств отдельных морфологических единиц. Это справедливо для всех насыпных и слабосвязанных сред, но особенно — для образованных объектами с большим аспектным соотношением: волокон, нанотрубок, наностержней и т.п.

Вместе с тем механические характеристики насыпных нанопорошков, слабосвязанных ансамблей наночастиц, высокопористых сред могут как быть источником информации о свойствах отдельных морфологических единиц, так и служить основой для новых способов определения качества сыпучего сырья, промежуточных и конечных высокопористых продуктов, отнесения их к определенным классам, типам, сортам и т.п.

В работах [2,3] описаны механические свойства нанотрубок, а в [4–7] — их агрегатов. Однако в них исследовали сильно упорядоченные ансамбли, в которых нанотрубки преимущественно располагались вдоль выделенного направления. В то же время механические свойства насыпных ансамблей углеродных нанотрубок (УНТ) после диспергирования мало изучены.

В работе описан новый подход, направленный на достижение двух основных целей: а) экспресс-контроля наномеханических характеристик насыпных слабосвязанных материалов низкой плотности, стабильности их качества на разных стадиях производства продукта и отклонений от эталонных образцов; б) идентификации материала в насыпном виде, т.е. отнесение его к одному из заранее известных или оговоренных (определенных количественно) классов, типов, сортов.

Оригинальная методика характеристики материала основана на деформировании микропробы ( $m \sim 1 \text{ mg}$ ) одноосным сжатием в квазиоднородных условиях с одновременной регистрацией нескольких параметров [8]. Стандартное оборудование для проведения подобных испытаний отсутствует. Разработанный программно-аппаратный комплекс включал в себя следующее: измерительно-силовую головку; тестовую ячейку на предметном столике; контроллер для управления, сбора и первичной обработки потоков данных; компьютер с программным обеспечением, организующим все циклы работы комплекса. Конструкция головки, выполненной по магнитоэлектрической схеме, содержит микронагружающее устройство и прецизионный оптический датчик смещения с реальным разрешением 20 нм. Подобные подходы используются при локальном зондовом тестировании, в частности методами атомно-силовой микроскопии и наноиндентирования [9–11]. Однако для тестирования высокопористых материалов с высокой податливостью необходимо обеспечить рабочий ход головки более 1 мм, обеспечив при этом высокое пространственное разрешение и силу, достаточную для больших относительных деформаций всего образца. Программное управление профилем задаваемой силы позволяет осуществлять разнообразные режимы тестирования образцов, в том числе и в виде сложных функций от времени или глубины. Разработанный метод базируется на анализе зависимости деформации материала от прикладываемой нагрузки при нескольких повторяющихся циклах нагружения–разгрузки.

Объектами исследований были агрегаты УНТ и маты из полимерных нановолокон. Испытано 7 типов УНТ диаметром 10–30 нм с насыпной

Характеристики УНТ

Тип УНТ	Диаметр			Длина $l, \mu\text{m}$	Насыпная плотность $\rho, \text{g/cm}^3$	Плотность при деформации $\rho^*, \text{g/cm}^3$	Коэффициент уплотнения $k$
	минимальный $d_{\text{min}}, \text{nm}$	максимальный $d_{\text{max}}, \text{nm}$	средний $d_{\text{av}}, \text{nm}$				
1	20.3	71.7	47.9	1–2	0.30	0.41	1.36
2	25.3	71.8	48.5	4–5	0.28	0.64	2.31
3	34	64	47.7	–	0.26	0.59	2.28
4	19	60	44.7	–	0.1	0.29	2.94
5	13.6	24.2	18.8	2–3	0.012	0.04	3.47
6	10.7	68	36.8	5–6	0.01	0.04	4.12
7	10.7	27.5	19.9	5–10	0.007	0.026	3.97

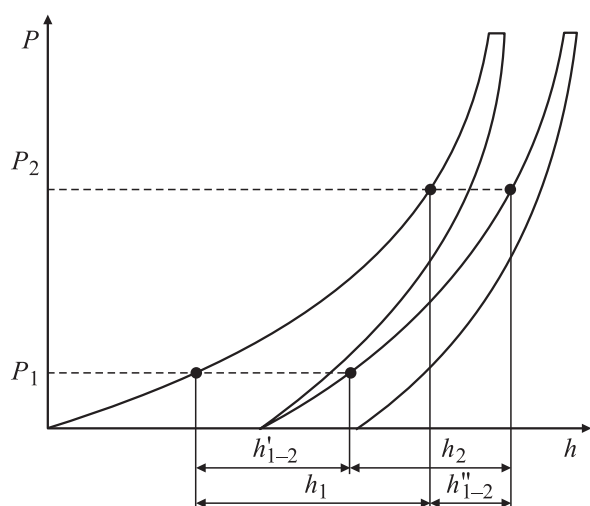
плотностью от 0.007 до 0.3 g/cm<sup>3</sup>, синтезированных при различных условиях методом газофазного химического осаждения в процессе каталитического пиролиза углеводородов.

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ Merlin, фирма Carl Zeiss, Германия) ансамбли нанотрубок имели паутиноподобную структуру с нерегулярно расположенными ячейками произвольной формы. Разные типы образцов различались средним диаметром, длиной и морфологией элементов наноструктуры, а также степенью хаотичности и плотности укладки. Насыпная плотность  $\rho$  УНТ определялась путем взвешивания фиксированного объема материала (несколько mm<sup>3</sup>) на аналитических весах с ценой деления 0.1 mg. Характеристики УНТ представлены в таблице.

Маты из полимерного нановолокна диаметром 100–600 nm были получены методом электроспиннингования из 3%-го раствора полиметилметакрилата (ПММА) или сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом, известного под торговой маркой фторопласт-42 (Ф42), в растворителе на основе ацетона.

По данным сканирующей электронной микроскопии ансамбли нанотрубок и нановолокон имели паутиноподобную структуру с нерегулярно расположенными ячейками произвольной формы. Разные типы образцов различались средним диаметром, длиной и морфологией элементов наноструктуры, а также степенью хаотичности и плотности укладки.

Микропроба изучаемого материала помещалась в ячейку диаметром 6 mm, глубиной 2.8 mm и подвергалась деформированию цилиндрическим штоком диаметром 4 mm с плоским торцом. Первичные данные регистрировались в виде зависимости абсолютной деформации  $h$  пробы от приложенной силы  $P$  (рис. 1). Для повышения информативности испытания образцы подвергали нескольким циклам нагружения–разгрузки с одинаковой максимальной силой. Из этих  $P$ – $h$ -диаграмм был определен коэффициент  $k$  — отношение плотности  $\rho^*$  при заданном давлении к исходной насыпной плотности  $\rho$  (см. таблицу). Для диаграмм нагружения был характерен нелинейный вид на всем исследованном диапазоне относительных деформаций (от 0 до 50%) как на ветви нагружения, так и на ветви разгрузки. Нелинейность и частичная обратимость деформации наблюдались как в первом цикле нагружения, так и в последующих. Такое поведение делает исследуемые материалы похожими на вязкоупругие среды.



**Рис. 1.** Зависимость нагрузка–деформация УНТ с характерными значениями  $P$  и  $h$ , используемыми для характеристики материала.

Наиболее сильно различающиеся по морфологии ансамбли УНТ демонстрировали существенно отличающиеся (качественно и количественно)  $P$ – $h$ -диаграммы. Так, максимальная деформация под одной и той же нагрузкой для них отличалась в несколько раз.

В качестве возможных идентификационных характеристик в дальнейшем рассматривали эффективный модуль упругости материала  $E_{eff}$  при заданном напряжении сжатия; механическую энергию  $W$ , поглощаемую образцом в одном цикле нагружения–разгрузки; коэффициент уплотнения  $k$  — отношение плотности  $\rho$  при заданном давлении к исходной насыпной плотности  $\rho_0$ . Величина  $E_{eff}$ , пропорциональная наклону кривой в координатах  $P$ – $h$  на начальной стадии разгрузки, а также  $W$  возрастали при увеличении максимального напряжения сжатия, что характерно для высокопористых сред.

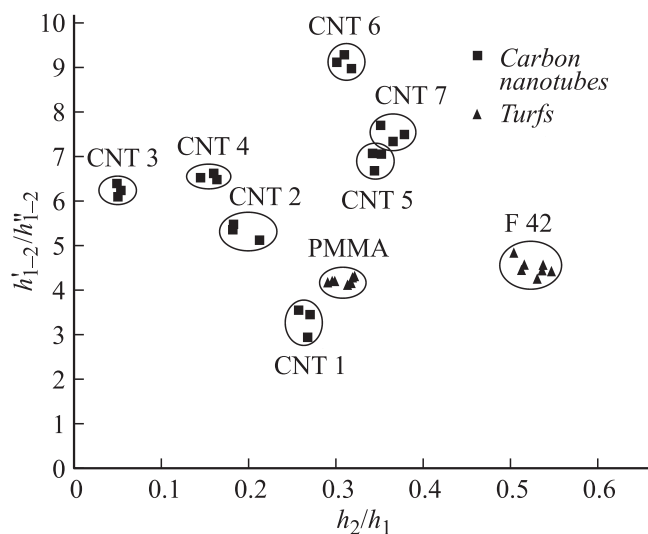
Экспериментальное исследование высокопористых образцов затруднялось тем, что разброс их свойств гораздо выше, чем у компактных твердых материалов. Кроме того, механические свойства наноматериалов, содержащих УНТ, сильно зависели не только от топологии ансам-

блей, но и от исходного состояния пробы, которое определялось в свою очередь качеством отмывки УНТ от катализатора, продолжительностью и условиями хранения и т. д., что приводило к большим статистическим погрешностям. Насыпная плотность, коэффициент уплотнения под нагрузкой, упругость на различных стадиях сжатия, поглощаемая энергия в цикле нагружения–разгрузки не проявили однозначной корреляции с известным типом исследуемого углеродного материала. В результате анализ таких характеристик, как  $\rho_0$ ,  $k$ ,  $E_{eff}$  и  $W$ , а также их комбинаций, не позволил однозначно распознать и классифицировать исследуемые образцы.

В целях идентификации высокопористых материалов и отнесения их к тем или иным структурным и морфологическим классам в работе были найдены эмпирические комбинации параметров  $P$ – $h$ -диаграмм, позволяющие проводить эти операции с большей достоверностью, чем традиционные способы извлечения информации из данных механических испытаний. Эти комбинации построены на основе четырех характеристических значений деформации при достижении нарастающей нагрузкой значений  $P_1$  и  $P_2$  при первом и втором циклах нагружения образца (рис. 1) и выглядят следующим образом:  $x = \Delta h_2 / \Delta h_1$ ;  $y = \Delta h'_{1-2} / \Delta h''_{1-2}$ . Параметры  $\Delta h_1$  и  $\Delta h_2$  характеризуют полную (упругую и пластическую) деформацию материала в первом и втором цикле нагружения при изменении нагрузки от  $P_1$  до  $P_2$ , а  $\Delta h'_{1-2}$  и  $\Delta h''_{1-2}$  — разность полной деформации материала в первом и втором цикле при достижении нагрузкой величин  $P_1$  и  $P_2$  соответственно. Для данной установки и геометрии образца были выбраны значения  $P_1 = 100$  мН и  $P_2 = 500$  мН. Такие комбинации параметров позволили разделять различные, в том числе близкие по структуре, типы УНТ с достаточной селективностью (рис. 2), чему способствовала низкая дисперсия значений  $x$  и  $y$  (в несколько раз меньшая, чем у традиционных характеристик). В результате схожие по морфологии и насыпной плотности образцы УНТ попадали в одни области пространства в выбранных координатах, а отличающиеся от них — в другие.

Предварительные результаты исследования матов из полимерных нановолокон нескольких типов показывают, что данный подход применим и к этому классу материалов. В частности, маты из волокон разного химического состава (Ф42 и ПММА) уверенно разделяются в плоскости предложенных координат (рис. 2).

Итак, в работе предложены удобные для лабораторной практики методы характеристики волокнистых наноматериалов в насыпном



**Рис. 2.** Двумерное представление диапазонов параметров, извлекаемых из диаграммы нагружения.

состоянии, основанные на анализе многоцикловых кривых нагружения–разгрузки. Преимущество таких методов состоит в оперативности получения результатов при существенно меньшей стоимости диагностической аппаратуры, простоте пробоподготовки и уменьшении влияния субъективных факторов на получаемый результат. Предложен подход к обработке результатов многоциклового нагружения, позволяющий создать методику, обладающую достаточной селективностью как для идентификации различных материалов (в том числе близких по морфологии и структуре видов УНТ), так и для экспресс-контроля стабильности характеристик синтезируемого продукта. Показана применимость метода к высокопористым матам из полимерных нановолокон.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 12-08-97575-р\_центр\_а.

Авторы выражают благодарность за помощь в разработке метода и оборудования Э.А. Бойцову и В.И. Иволгину.

**Список литературы**

- [1] *Belin T., Epron F.* // *Materials Science and Engineering*. В. 2005. V. 119. P. 105–118.
- [2] *Елецкий А.В.* // *УФН*. 2007. Т. 177. № 3. С. 233–274.
- [3] *Глухова О.Е., Колесникова А.С., Торгашев Г.В., Буянова З.И.* // *ФТТ*. 2010. Т. 52. № 6. С. 1240–1244.
- [4] *Misra A., Greer J.R., Daraio C.* // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 1–5.
- [5] *McCarter C.M., Richards R.F., Mesarovic S.Dj., Richards C.D., Bahr D.F., McClain D., Jiao J.* // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 7872–7878.
- [6] *Liehui Ge, Lijie Ci, Goyal A., Shi R., Mahadevan L., Ajayan P.M., Ali Dhinojwala* // *Nano Lett.* 2010. V. 10 (11). P. 4509–4513.
- [7] *Mesarovic S.Dj., McCarter C.M., Bahr D.F., Radhakrishnan H., Richards R.F., Richards C.D., McClain D. & Jiao J.* // *Scr. Mater.* 2007. V. 56. P. 157–160.
- [8] *Головин Ю.И., Головин Д.Ю., Самодуров А.А., Тихомиров М.Ю., Ткачев А.Г., Иволгин В.И.* Патент на изобретение РФ № 2010152162 от 20.12.2010.
- [9] *Головин Ю.И.* Индентирование и его возможности. М: Машиностроение, 2009. 311 с.
- [10] *Головин Ю.И.* // *ФТТ*. 2008. Т. 50. В. 2. С. 2113–2142.
- [11] *Oliver W.C., Pharr G.M.* // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. P. 3.