

M. M. Mikhnev, N. N. Ishenina, V. N. Nagovitsin

## DETERMINATION OF THE ADHESIVE-BONDED JOINT PARAMETERS DURING HONEYCOMB PANELS MANUFACTURING

*The paper covers the strength criteria of adhesive joint skin jacket – honeycomb filler.*

*The calculation of the theoretical height of the adhesive fillet which is necessary for the required strength of adhesive joint, based on structural peculiarities of manufactured honeycomb panels, is presented.*

*Keywords: honeycomb panel, adhesive-bonded joint, strength criteria.*

© Михнев М. М., Ишенина Н. Н., Наговицин В. Н., 2011

УДК 66.097.5

М. М. Симунин, С. В. Хартов, И. В. Немцев, А. В. Шиверский, А. С. Воронин

## МОРФОЛОГИЯ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ\*

*В качестве средства формирования субстрата для синтеза углеродных нанотрубок разработана экспериментальная технология модификации анодного оксида алюминия углеродными нанотрубками. Рассмотрена морфология пористого анодного оксида алюминия на промежуточном этапе формирования активного нановорсистого материала.*

*Ключевые слова: углеродные нанотрубки, пористый оксид алюминия, каталитические субстраты, наномембраны.*

Углеродные нанотрубки (УНТ) является весьма распространённым материалом в электронной технике [1]. Наибольших успехов в этом вопросе удалось достичь в эмиссионной технике [2]. К сожалению, плотный «лес» углеродных нанотрубок представляет собой однородную эмитирующую поверхность уже на сравнительно небольших расстояниях от концов нанотрубок, поэтому синтез направленных, удалённо отстоящих нанотрубок является актуальной научной задачей. Кроме того, получение направленных углеродных нанотрубок связано с рядом технологических затруднений, например, введения направляющего поля или прецизионного контроля скорости и однородности потока парогазовой смеси в процессе роста УНТ. Следует отметить, что получение массива раздельных вертикальных углеродных нанотрубок важно также для создания мембран нового типа – активных наномембран, в частности, НЭМС-мембран, в которых каждая нанопора содержит 2 независимых электрода (в случае НЭМС-мембран один из электродов способен контролируемо изменять своё механическое состояние). Данный подход является одним из приложений активного нановорсистого материала, концепция и технология которого развивается авторами [3].

Перспективным способом получения массива нанотрубок, удовлетворяющего выдвигаемым требованиям, является синтез направленных нанотрубок

в порах анодного оксида алюминия. В этом случае одновременно разрешаются обе вышеупомянутые проблемы. Таким образом, исследование морфологии пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), модифицированного нанотрубками, представляется актуальной научной задачей.

**Методика получения образцов.** Образцы 1-го типа представляют собой ПАОА с углеродными нанотрубками в порах и на поверхности. Их формирование производилось следующим методом. Фольга алюминия марки А0 подвергалась анодированию в щавелевом электролите в течение 40 мин, в гальваностатическом режиме при токе 70 мА. Анодирование приводило к образованию 15 мкм слоя пористого анодного оксида. Полученный ПАОА напитывался прекурсором катализатора роста углеродных нанотрубок [4], после чего производился их синтез методом каталитического пиролиза этанола [5].

Образцы 2-го типа представляют собой ПАОА только с углеродными нанотрубками в порах, которые были подтравлены жидкостным методом с целью обнажить УНТ. Образец получался методом, аналогичным 1 типу, однако после синтеза УНТ с поверхности ПАОА механически удалялись нанотрубки, таким образом, оставались только нанотрубки в порах, и затем проводилось травление ПАОА в  $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ -травителе.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

**Методика исследования образцов.** Морфология поверхности исследовалась методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме вторичных электронов на микроскопе Hitachi S5500 по методике [6]. В процессе пробоподготовки образцы проявили высокую механическую прочность и трибологическую стойкость, в связи с этим образцы готовились стандартными для электронной микроскопии методами механической обработки материалов.

**Результаты исследования.** РЭМ-исследования показали, что поверхность образцов 1 типа (рис. 1) представляет собой плотный сплетенный слой углеродных нанотрубок (рис. 1, *a*), который обусловлен остаточным катализатором, образовавшимся из прекурсора на поверхности ПАОА, но не попавшем в поры. На поверхности образца были найдены участки разрыва слоя углеродных нанотрубок (рис. 1, *б*), под которыми видны поры ПАОА с углеродными нанотрубками внутри.

Диаметр ячеек пор оксида алюминия составляет величину порядка 100 нм, в то же время диаметр самих пор в ячейках оксида алюминия составляет 30–50 нм. Диаметры пор в оксиде алюминия коррелируют с диаметрами углеродных нанотрубок, которые также находятся в диапазоне 30–50 нм. Очевидно, что диаметр пор определяет диаметр частицы катализатора, которая в ней формируется из прекурсора. В свою очередь, известно, что диаметра частиц катализатора определяет диаметр нанотрубок [7], таким образом, диаметр пор анодного оксида алюминия определяет диаметр нанотрубок.

Образцы 2 типа (рис. 2) представляют собой массив отдельностоящих углеродных нанотрубок, изолированных друг от друга стенками ячеек ПАОА (рис. 2, *a*). РЭМ-изображение хорошо указывает на то, что диаметр углеродных нанотрубок строго совпадает с диаметром пор, в которых они находятся и полностью их заполняют.

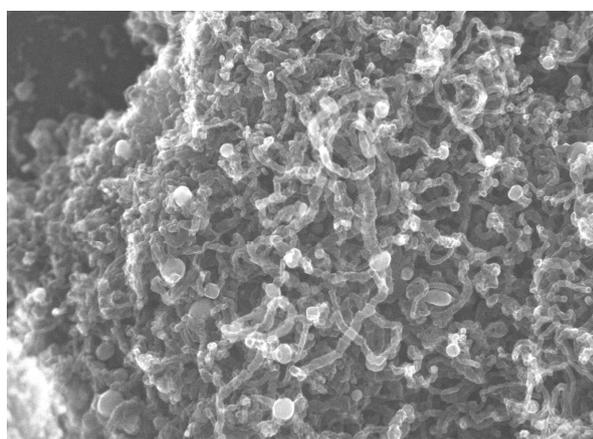
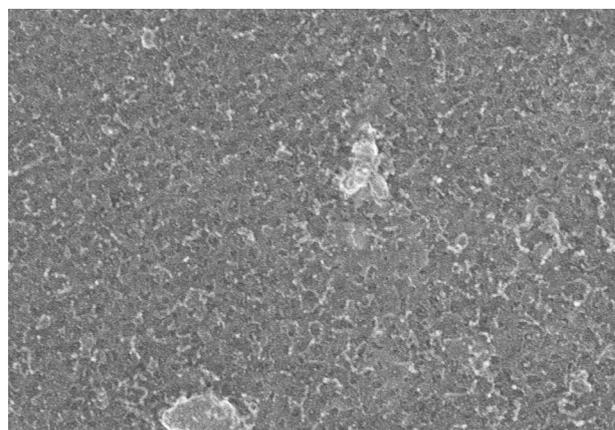
*a**б*

Рис. 1. Вид поверхности образца нановорсистого материала на промежуточном этапе формирования, РЭМ-изображения: *a* – сплетенный слой углеродных нанотрубок; *б* – углеродные нанотрубки с ячейками пор

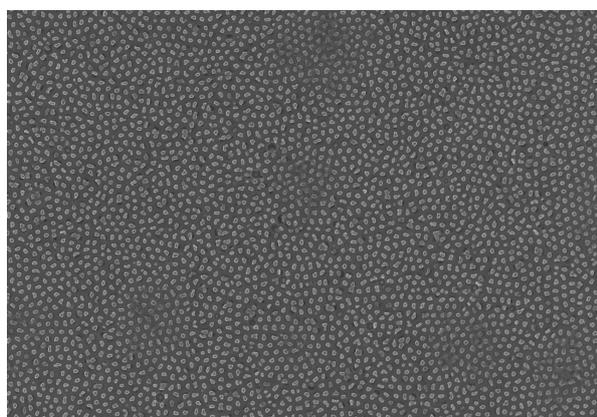
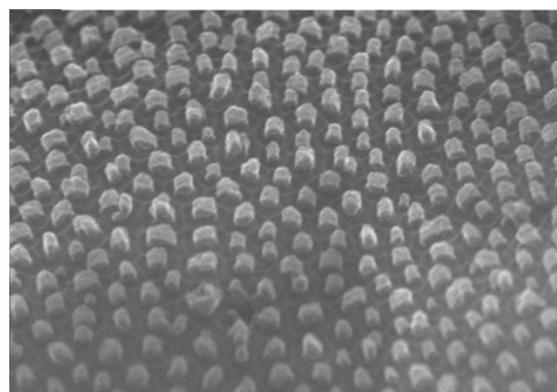
*a**б*

Рис. 2. Вид поверхности образца нановорсистого материала на промежуточном этапе формирования, РЭМ-изображения: *a* – вид сверху; *б* – под углом 30°

Жидкостное травление ПАОА привело к оголению УНТ, которые находились в порах (рис. 2, б). Аспектное соотношение полученных острий можно оценить величиной порядка единицы.

Дальнейшее травление с целью удлинения торчащих острий УНТ приводит к появлению каверн в материале ПАОА, что лишает его однородности, продемонстрированной на рис. 2.

Модификация ПАОА углеродными нанотрубками приводит к появлению их в каждой поре, что может быть использовано для формирования отдельностоящих одноострийных эмиттеров на основе углеродных нанотрубок. Касательно создания в рамках данного подхода мембран нового типа – активных наномембран, можно отметить следующее. Достигнутые результаты позволяют приступить к следующему этапу, предполагающему переход от несквозных НЭМС-пор к монослою сквозных НЭМС-пор.

Планируемые работы включают разработку технологической операции локального растрывания диэлектрической матрицы вдоль углеродных нанотрубок, реализацию метода саморегуляции диаметра выходных отверстий сквозных пор, разработку техпроцесса формирования несущей мембраны с микрометровыми порами, обеспечивающей механическую прочность монослоя НЭМС-пор. К настоящему моменту реализуемость эффектов, лежащих в основе указанных операций, подтверждена авторами экспериментально.

#### Библиографические ссылки

1. Anantram M. P. Leonard F. Physics of carbon nanotube electronic devices // Reports on progress in physics / Institute of Physics Publishing. 2006. № 69. P. 507–561.
2. Field deployment of a portable X-ray diffraction / X-ray fluorescence instrument on Mars analog terrain / P. Sarrazin [et al.] // Powder Diffraction. 2005. Vol. 20. P. 128–133.
3. Хартов С. В. Активный метаматериал на основе интегральных НЭМС-структур // Вестник СибГАУ. 2009. Вып. 4 (25). С. 49–53.
4. Комаров И. А., Симунин М. М. Формирование наночастиц катализатора для роста углеродных нанотрубок в задачах электроники // Микроэлектроника и Информатика : тез. докл. М. : МИЭТ, 2008. С. 11.
5. Бобринецкий И. И., Неволин В. К., Симунин М. М. Технология производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза из газовой фазы этанола // Химическая технология. 2007. № 2. С. 58–62.
6. Исследование углеродного наноматериала методами атомно-силовой и электронной микроскопии / И. И. Бобринецкий [и др.] // Известия вузов. Электроника. 2007. № 4. С. 3–6.
7. Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes / J. Gavillet [et al.] // Carbon. 2002. № 40. P. 1649–1663.

M. M. Simunin, S. V. Khartov, I. V. Nemtsev, A. V. Shiverskiy, A. S. Voronin

#### MORPHOLOGY OF POROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE MODIFIED BY CARBON NANO-TUBES

*The experimental technology of modification of anode oxide of aluminum by carbon nano-tubes is developed. The morphology of porous anode of aluminum oxide at the intermediate stage of formation of active nano-fiber material is considered.*

*Keywords: carbon nanotubes, porous aluminum oxide, catalytic substrates, nanomembranes.*

© Симунин М. М., Хартов С. В., Немцев И. В., Шиверский А. В., Воронин А. С., 2011