

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НАНОКОМПОЗИТА Ni - 1 ВЕС.% Y₂O₃-92ZrO₂,
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

**В.Г. Конаков^{1,2,4}, О.Ю. Курапова^{1,2,4}, А.Р. Арутюнян^{1,3}, И.В. Ломакин^{1,3},
Е.Н. Соловьева⁴, Н.Н. Новик^{1,2,4}, И.А. Овидько^{1,3}**

¹Научно-исследовательская лаборатория «Механика новых наноматериалов»,
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Политехническая 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетский пр. 26, Старый Петергоф, 198504, Россия

³Математико-механический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетский пр. 28, Старый Петергоф, 198504, Россия

⁴ООО «НТЦ «Стекло и керамика», 9 линия В.О., д. 20, лит. А, пом. 2Н, Санкт-Петербург, 199004, Россия
*e-mail: glasscer@yandex.com

Аннотация. В работе методом порошковой металлургии с последующим спеканием при 1250 °С получен композит итогового состава Ni - 1 вес. % Y₂O₃-92ZrO₂ (YSZ). Наличие включений керамического нанопорошка и соответствие итогового состава композита исходному составу смеси было доказано методом энергодисперсионного анализа (EDX). Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована микроструктура композита и оценен размер зерен. Проведены испытания плоских образцов на растяжение и цилиндрических на сжатие. Предложены оптимальные методики дальнейших циклических испытаний образцов Ni + 1% YSZ в соответствие с ГОСТ 25.502-79.

1. Введение

В связи с высокой термической стабильностью, коррозионной стойкостью в окислительной атмосфере при высоких температурах и достаточной пластичностью, материалы на основе чистого никеля, а также его суперсплавов широко используются в авиакосмической промышленности [1] и автомобилестроении [2] для создания жаропрочных деталей (температура плавления чистого никеля – 1453°C). Никель также выступает основой производства различных аккумуляторных батарей и катодов для твердооксидных топливных элементов (ТТОЭ) [3]. Отмеченные высокие теплофизические и физико-химические характеристики делают его привлекательным для применения в высокотехнологичных процессах, имеющих место при повышенных температурах. Быстрые темпы роста указанных научноемких отраслей требуют создания материалов, обладающих высоким комплексом механических характеристик, включающим, в частности, прочность на сжатие и растяжение, как при кратковременных, так и длительных нагрузках.

Принятым методом повышения механических свойств никелевых материалов является создание интерметаллидных сплавов типа NiAl или NiCr [4]. Такие сплавы обладают высокой прочностью, вязкостью K_c , по меньшей мере 7 МПа/м, стойкостью к окислению порядка $5 \cdot 10^{-14} \text{ г}^2 \text{ см}^{-4}$ при температурах 1000-1200 °C. Так, например, известен ряд патентов [5-7], касающихся изготовления материала на основе NiAl, методом порошковой металлургии, обладающего пределом текучести при испытаниях на сжатие до 125 и 88 МПа при 1100 и 1200 °C соответственно. Жаропрочный сплав на основе алюминида никеля NiAl, предложенный в [6], содержит хром и тантал с суммарным содержанием до 12 ат. %, и, по меньшей мере, один элемент из группы, включающей железо, молибден, вольфрам, ниобий и гафний с общим содержанием до 3 ат. %. Сплав обладает прочностью более 90 МПа при 1000 °C и устойчивостью к тепловому удару. Однако, при более высоких рабочих температурах стойкость к окислению, длительная и кратковременная прочность интерметаллидных сплавов значительно снижается.

К настоящему моменту показано [8, 9], что создание композитов на основе никелевой матрицы с небольшой добавкой наноразмерных частиц различной природы (керамические оксиды, бориды, нитриды и пр.) является наиболее эффективным методом повышения термостабильности и механической прочности материалов на основе никеля. Среди используемых добавок наибольший интерес представляет использование наноразмерных порошков на основе кубических твердых растворов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ). Диоксид циркония и никель обладают практически одинаковым модулем упругости (200 ГПа), а различие коэффициентов термического расширения этих материалов составляет менее 5 % [10]. В работах авторов [11, 12] были проведены исследования, посвященные изучению влияния концентрации добавки наноразмерного порошка на основе кубического диоксида циркония на механические характеристики композитов на основе микро- и наноразмерной никелевой матрицы. Было показано, что в случае композитов на основе микроразмерного никеля, максимальная прочность на сжатие достигается при содержании YSZ не более 3 вес. % [12]. Для композитов на основе наноразмерного никеля, это значение составляет 5 вес. % [11]. В обоих случаях дальнейшее увеличение содержания керамической фазы приводило к значительному снижению прочностных свойств материала. То есть размер частиц матрицы никеля незначительно влияет на итоговые механические характеристики композита. Таким образом, для создания композитов, обладающих повышенной прочностью необходимо введение минимального количества добавки наноразмерного порошка YSZ в матрицу на основе микроразмерного никеля. Для проведения испытаний на длительную и кратковременную прочность необходима оптимизация параметров испытаний на сжатие и растяжение образцов различной геометрии. В связи с вышесказанным, целью данной работы явилась оптимизация режимов и параметров механических испытаний композита на основе микроразмерного никеля с добавкой 1 вес. % YSZ, полученного методом порошковой металлургии.

2. Техника и методика эксперимента

Подготовка исходных компонентов для изготовления композита. В качестве исходного материала для металлической матрицы создаваемого нанокомпозита использовали коммерчески доступный порошок мелкозернистого никеля (марка ПНЭ-1, масс. % Ni $\geq 99,8$, количество частиц с размером менее 20 мкм – 93 %). Для удаления крупной фракции, а также снижения размера агломератов исходный порошок дополнительно отсеивали на ситовом анализаторе Вибротехник А30 (Россия), после чего осуществлялся отбор фракции с размерами частиц менее 40 мкм. Полученный

порошок был проанализирован методом лазерного рассеяния (PSD-анализ на приборе Horiba LA-950). Кривая гранулометрического состава порошка Ni после просеивания представлена на Рис. 1.

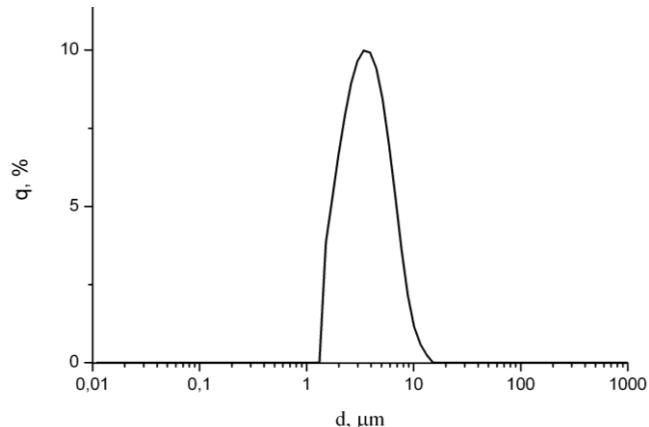


Рис. 1. Распределение частиц в порошке никеля после просеивания «по размерам» по данным PSD-анализа.

Из данных Рис. 1 видно, что распределение частиц в порошке «по размерам» является достаточно узким. В целом, размер частиц не превышает 15 мкм. Из полученных данных был получен средний размер частиц, который составил 3,7 мкм. Керамический нанопорошок итогового состава 92ZrO₂-8Y₂O₃ (далее, YSZ) получали методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения с последующей лиофильной сушкой (Labconco 11, США). Процесс соосаждения, сушки геля, а также последующей обработки порошка подробно описан в [13]. В работе показано, что структура полученного порошка является кубической флюоритоподобной, а средний размер агломератов составляет порядка 180 нм (по данным PSD-анализа).

Изготовление композита «никель-нанокерамика». Для изготовления композита на основе никеля использовали смесь мелкозернистого никеля и нанокерамического порошка-прекурсора с содержанием нанопорошка 1 % по весу (далее по тексту Ni-YSZ). Полученную смесь подвергали помолу с механоактивацией в планетарной мельнице «Pulverisette 6» (режим – 450 об/мин, реверс 3 минуты, продолжительность помола – 5 ч.). Для этого использовали агатовый стакан с агатовыми шарами. Механоактивированные порошки формировали в таблетки с диаметром 30 мм и высотой 15 мм (пресс Mega KSK-50A, 15 минут при 5 т/см²). В качестве связки, упрощающей компактификацию, использовали уайт-спирит, который впоследствии удалялся при сушке в сушильном шкафу в течение суток при температуре 110°C. Сформованные таким образом таблетки, обжигали в вакуумной печи при 1250°C, то есть при температуре, более низкой, чем температура плавления никеля, но достаточной для протекания процесса спекания.

Структура поверхности композита, а также его химический состав были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, электронный микроскоп Hitachi S-3400N). Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для проведения энергодисперсионного анализа (EDX) использовали приставку AzTec Energy 350. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Геомодель».

Определение прочностных характеристик композита Ni-YSZ. Для определения оптимальных режимов и параметров испытаний на циклическое нагружение композита итогового состава Ni-YSZ, были изготовлены плоские и круглые образцы определенной геометрии. С учетом размеров полученных заготовок и ГОСТ

25.502-79 “Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Методы испытаний на усталость”, была выбрана следующая геометрия плоских образцов для статических и циклических испытаний (см. Рис. 2).

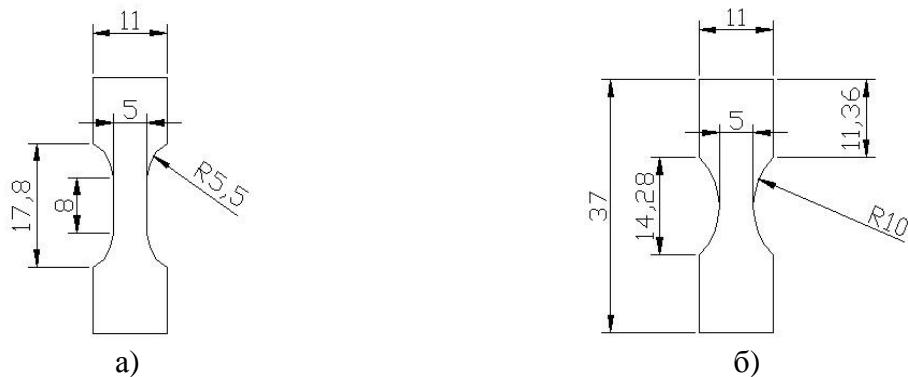


Рис. 2. Геометрия образцов для статических а) и циклических б) испытаний.

Для получения статистических данных было изготовлено 3 образца геометрии (а). Для испытаний на сжатие было также вырезано по 3 круглых цилиндрических образца диаметром 5 мм и высотами 10 и 5 мм, соответственно. Для удобства введена сквозная нумерация, которая представлена в таблице 1 совместно с данными о геометрии образцов.

Таблица 1. Нумерация образцов композита Ni-YSZ различной геометрии для проведения механических испытаний.

Номер образца	01, 02, 03	04, 05, 06	07, 08, 09	10
Тип геометрии	(а), толщина 1 мм	Круглые образцы диаметром 5 мм и высотой 10 мм	Круглые образцы диаметром 5 мм и высотой 5 мм	(б), толщина 1 мм
Тип мех. испытаний	Статические испытания на растяжение	Статические испытания на сжатие	Статические испытания на сжатие	Статические испытания на сжатие

3. Обсуждение результатов.

Микроструктура композита Ni-YSZ. На Рис. 3 представлены данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полученного композита. Отметим, что данные изображения получены при съемке в режиме детектирования рассеянных электронов (SE), поскольку такой подход дает возможность наиболее точно оценить равномерность распределения добавки керамической фазы в металлической матрице.

Из Рис. 3а (увеличение $\times 500$) видно, что полученный композит представляет собой микропористый металлический каркас на основе никеля, характеризующийся довольно развитой поверхностью. При дальнейшем увеличении ($\times 20000$, см. Рис. 3б) заметно, что этот металлический каркас построен из зерен размером $\sim 10-15 \mu\text{m}$, разделенных между собой отчетливыми границами зерен.

Как отмечалось выше, средний размер частиц в порошке никеля составляет $3,7 \mu\text{m}$, а их максимальный размер не превышает $15 \mu\text{m}$ (см. Рис. 1), то есть выдержка при 1250°C сопровождается незначительным укрупнением зерна за счет их спекания и выбранной температурной обработки вполне достаточно для получения прочного материала. На микрофотографиях при всех рассмотренных увеличениях не

наблюдаются включений керамических наночастиц на основе кубического твердого раствора диоксида циркония, что, по всей видимости, связано с очень низким содержанием добавки (1 вес.%). Проведенный EDX анализ подтвердил наличие добавки, отвечающей итоговому составу $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}92\text{ZrO}_2$ (мол.%). Как можно видеть из EDX спектра, представленного на Рис. 4, количество введенного нанопорошка на основе кубического диоксида циркония составляет ~ 1 вес.%. Присутствие пика, отвечающего углероду, в приведенном EDX спектре связано с карбонизацией образцов перед съемкой для обеспечения достаточной проводимости.

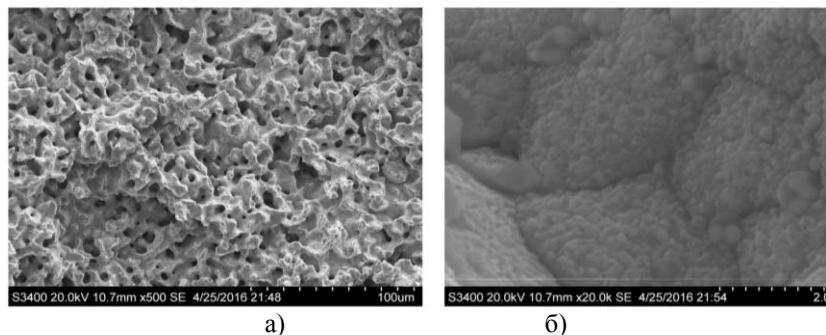


Рис. 3. Микроструктура композита при различном увеличении а) x500; б) x20000.

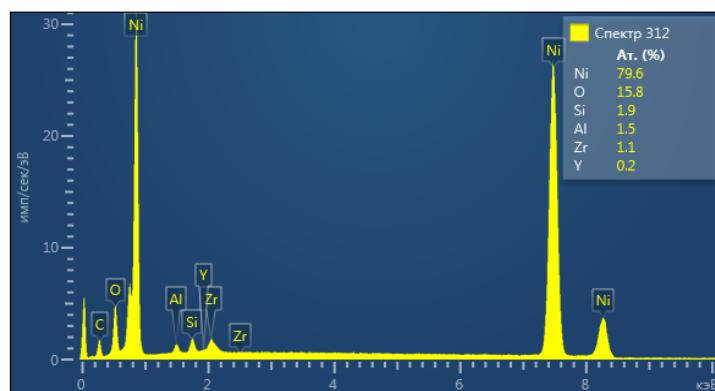


Рис. 4. EDX спектр композита Ni-YSZ.

Механические свойства композита. Механические испытания образцов композита Ni-YSZ были проведены на установке Shimadzu AGX-50 Plus. Испытания на растяжение проводили со скоростью деформирования 10^{-4} сек $^{-1}$. Характерные кривые напряжение-деформация для образцов № 01, 02, 03 (с геометрией типа а) и толщиной 1 мм приведены на Рис. 5.

Как можно видеть из Рис. 5, кривые напряжение-деформация для образцов композита Ni-YSZ, испытанных на растяжение близки. Значения максимально достижимых напряжений σ для всех образцов лежат в интервале $\sim 180\text{-}210$ МПа, что находится в пределах погрешности эксперимента.

Кривые напряжение-деформация при сжатии, полученные для цилиндрических образцов № 04-09 приведены на Рис. 6. Испытания проводились со скоростью деформирования 10^{-4} сек $^{-1}$. Из кривых видно, что материал проявляет высокую вязкость и способен деформироваться на сжатие пластиически с постоянным коэффициентом упрочнения вплоть до деформаций равных 75 %. В связи с вышесказанным на данном рисунке представлены только части диаграмм деформирования на сжатие. Наблюдаемая картина деформирования, по всей видимости, обусловлена сжатием пористого каркаса никелевой матрицы (см. Рис. 3а), схлопыванием микропор и удалением из нее остатков воздуха.

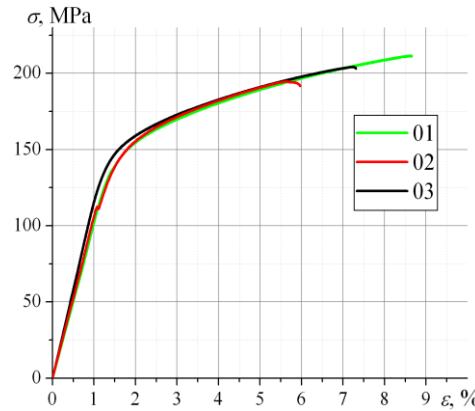


Рис. 5. Кривые напряжение-деформация при испытаниях на растяжение плоских образцов Ni-YSZ.

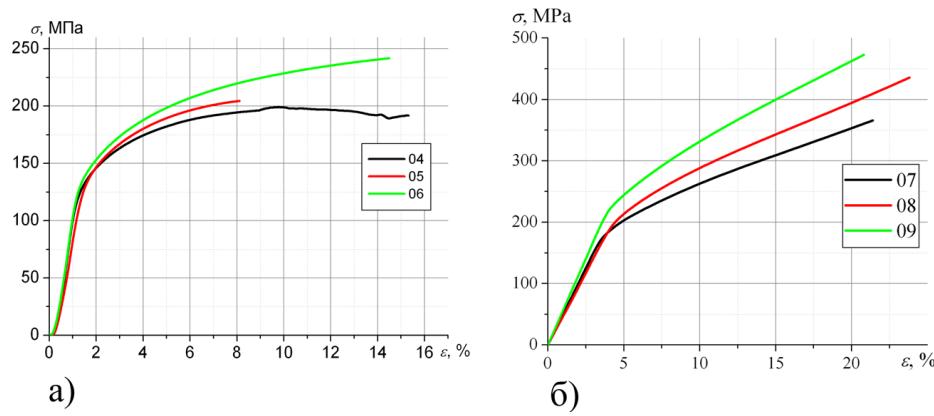


Рис. 6. Кривые напряжение-деформация при испытаниях на сжатие круглых цилиндрических образцов диаметром 5 мм и высотами а) 10 мм и б) 5 мм.

Дополнительно, для определения напряжений, при которых образец композита будет терять устойчивость, были проведены испытания на сжатие плоского образца № 10 (с геометрией типа б) и толщиной 1 мм при скорости деформирования 10^{-4} сек⁻¹. Результаты характерных испытаний представлены на Рис. 7, где точкой А отмечена точка потери устойчивости.

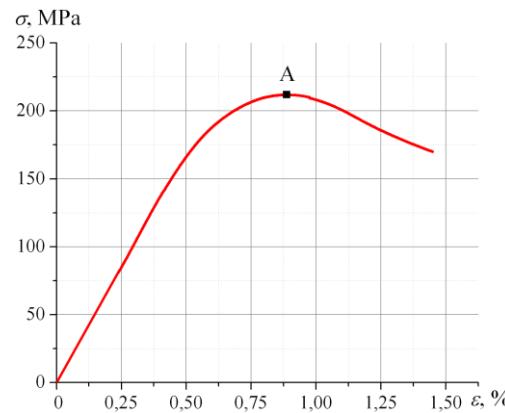


Рис. 7. Кривые напряжение-деформация при испытаниях на сжатие плоского образца с геометрией типа (б).

Из Рис. 7 видно, что потеря устойчивости материалом происходит при приложенных напряжениях выше ~ 210 МПа, что согласуется с приведенными выше

диаграммами деформирования плоских образцов на растяжение. По представленным результатам механических испытаний логично предположить, что при сжатии деформация может реализоваться по различным механизмам: как за счет сжатия пористого каркаса, так и скольжения дислокаций внутри структурных элементов или их одновременному вкладу в общую величину деформации. Данные, полученные при испытаниях на сжатие и растяжение, а также сделанных предположений относительно деформационного механизма, реализующегося в композите на основе никеля, позволяют предложить в качестве оптимальной программу дальнейших циклических испытаний по ГОСТ 25.502-79.

4. Выводы.

Методом порошковой металлургии получен композит состава Ni-YSZ, представляющий собой микропористый каркас, состоящий из зерен размером 10-15 μm , разделенных хорошо очерченными межзеренными границами. Композит характеризуется высокой вязкостью и способен деформироваться на сжатие пластиически с постоянным коэффициентом упрочнения вплоть до деформаций равных 75 %. По полученным данным предлагается следующая программа циклических испытаний: симметричное растяжение-сжатие и растяжение при частоте 100 Гц и максимальными напряжениями за цикл испытаний 180 МПа, 170 МПа, 160 МПа и т.д. с шагом 10 МПа. База испытаний 10^7 циклов.

Данное исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-29-00199).

Литература.

- [1] S. Lopez-Estebar, T. Rodriguez-Suarez, F. Esteban-Betegon, C. Pecharromán, J.S. Moya // *Journal of Materials Science* **41** (2006) 5194.
- [2] V. Provenzano, R. L. Holtz // *Materials Science & Engineering A* **204** (1995) 125.
- [3] T. Vilaro, C. Colin, J.D. Bartout, L. Naze, M. Sennour // *Materials Science & Engineering A* **534** (2012) 446.
- [4] R. Darolia // *JOM* **43** (1991) 44.
- [5] С.В. Пожаров, А.Е. Морозов, А.А. Дроздов, О.А. Скачков, К.Б. Поварова // *Патент RU 2371494* от 27.10.2009.
- [6] Г. Заутхофф, Б. Цоймер // *Патент RU 2148671* от 10.05.2000.
- [7] Ю.А. Щепочкина // *Патент RU 2360990* от 10.02.2008.
- [8] Y. Flow, R.J. Arsenault // *Materials Science & Engineering* **77** (1986) 191.
- [9] A. Mortensen, J.R. Cornie, M.C. Flemings // *JOM* **40** (1988) 12.
- [10] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite science and technology* (John Wiley&Sons, 2006).
- [11] В.Г. Конаков, И.А. Овидько, Е.Н. Соловьева, О.Ю. Курапова, Н.Н. Новик, М.М. Пивоваров // *Физика и Механика Материалов* **24** (2015) 331.
- [12] В.Г. Конаков, Е.Н. Соловьева, О.Ю. Курапова, Н.Н. Новик, М.М. Пивоваров, И.Ю. Арчаков // *Физика и Механика Материалов* **24** (2015) 340.
- [13] O.Yu. Kurapova, V.G. Konakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **36** (2014) 177.

STRUCTURE AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF Ni - 1 WT.% Y_2O_3 -92 ZrO_2 NANOCOMPOSITES FABRICATED BY POWDER METALLURGY METHOD

**V.G. Konakov^{1,2,4*}, O.Yu. Kurapova^{1,2}, A.R. Arutyunyan^{1,3}, I.V. Lomakin^{1,3},
E.N. Solovyeva⁴, N.N. Novik^{1,2,4}, I.A. Ovid'ko^{1,3}**

¹Research Laboratory for Mechanics of New Nanomaterials, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya 29, St. Petersburg 195251, Russia

²Institute of Chemistry, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504, Russia

³Department of Mechanics and Mathematics, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 28, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504, Russia

⁴Glass and Ceramics Ltd., 9 Linia V.O., 20, St. Petersburg, 199004, Russia

*e-mail: glasscer@yandex.com

Abstract. Ni - 1 wt.% Y_2O_3 -92 ZrO_2 (YSZ) composite is fabricated by powder metallurgy technique with subsequent annealing at 1250 °C. Both the presence of ceramic nanopowder inclusions in the composite and identity of the compositions specifying the final phase and the initial mixture are revealed by energy dispersive analysis. With scanning electron microscopy, the microstructure of the composite is examined, and its typical grain size is estimated. The mechanical tests of the composite are performed addressing both tension of flat specimens and compression of cylindrical specimens. The optimal techniques for the further cyclic tests of Ni - 1 wt.% YSZ are proposed according to the standardized tests (GOST 25.502-79).

Acknowledgement. This research was supported by the Russian Science Foundation (project 14-29-00199).

References

- [1] S. Lopez-Esteban, T. Rodriguez-Suarez, F. Esteban-Betegon, C. Pecharromán, J.S. Moya // *Journal of Materials Science* **41** (2006) 5194.
- [2] V. Provenzano, R. L. Holtz // *Materials Science & Engineering A* **204** (1995) 125.
- [3] T. Vilaro, C. Colin, J.D. Bartout, L. Naze, M. Sennour // *Materials Science & Engineering A* **534** (2012) 446.
- [4] R. Darolia // *JOM* **43** (1991) 44.
- [5] S.V. Pozharov, A.E. Morozov, A.A. Drozdov, O.A. Skachkov, K.B. Povarova // *Patent RU 2371494*, 27.10.2009.
- [6] G. Zauthoff, B. Tsoimer // *Patent RU 2148671*, 10.05.2000.
- [7] Yu.A. Schepochkina // *Patent RU 2360990*, 10.02.2008.
- [8] Y. Flow, R.J. Arsenault // *Materials Science & Engineering* **77** (1986) 191.
- [9] A. Mortensen, J.R. Cornie, M.C. Flemings // *JOM* **40** (1988) 12.
- [10] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite science and technology* (John Wiley&Sons, 2006).
- [11] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, E.N. Solovyeva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, M.M. Pivovarov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 331.
- [12] V.G. Konakov, E.N. Solovyeva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, M.M. Pivovarov, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 340.
- [13] O.Yu. Kurapova, V.G. Konakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **36** (2014) 177.