

# СИНТЕЗ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ «НАНОНИКЕЛЬ-НАНОКЕРАМИКА»

В.Г. Конаков<sup>1,2\*</sup>, И.А. Овидько<sup>1,3,4</sup>, Е.Н. Соловьева<sup>5</sup>, О.Ю. Курапова<sup>1,2</sup>,

Н.Н. Новик<sup>1,2</sup>, М.М. Пивоваров<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательская лаборатория «Механика новых наноматериалов», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Политехническая 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

<sup>2</sup>Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,

Университетский пр. 26, Старый Петергоф, 198504, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем машиноведения РАН, Большой пр. ВО 61, Санкт-Петербург, 199178, Россия

<sup>4</sup>Математико-механический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,

Университетский пр. 28, Старый Петергоф, 198504, Россия

<sup>5</sup>Научно-технический центр «Стекло и керамика», 9 линия В.О. д. 20, 199004, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: glasscer@yandex.com

**Аннотация.** В настоящей работе проведен синтез объемных нанокомпозитов из наноразмерных порошков никеля и нанокерамической фазы – диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия. Экспериментально выявлены характеристики фазового состава композита “нанометалл-нанокерамика” и его микроструктуры в зависимости от содержания нанокерамической фазы. Экспериментально получены и проанализированы данные о механических характеристиках материала. На основании полученных экспериментальных данных сформулирован вывод о сохранении достаточно высоких прочностных свойств композита в достаточно широком концентрационном интервале составов.

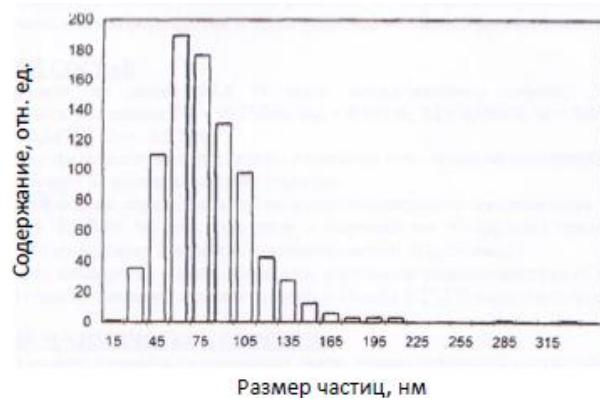
## 1. Введение

Системы «никель-наноразмерный кубический диоксид циркония» и «наноникель-наноразмерный кубический диоксид циркония» представляют большой интерес для изучения в связи с возможностью использования таких композитов для изготовления нового поколения твердооксидных топливных элементов (ТТОЭ) с ресурсом более 40000 часов [1], а также материалов с улучшенными механическими характеристиками для высокотехнологичных инженерных приложений (эффективных газовых турбин, аэрокосмического материаловедения, автомобилестроения) [2]. Показано, что добавление второго компонента, такого как наночастицы оксидов [3], нанотрубки и нанопроволоки [4, 5], а также графен [6] в металлическую матрицу (вольфрам, молибден, медь, никель, железо) позволяет решить такие проблемы как ползучесть металла, его деградация при высоких температурах, усталость металла и его термостойкость при сохранении основных свойств металлов: ковкости, пластичности и электропроводности. Как отмечено в предыдущей работе авторов [7], введение достаточно прочных и химически инертных наноразмерных частиц  $ZrO_2$  в пластичную

металлическую матрицу приводит к значительному росту предела прочности на сжатие итоговых материалов по сравнению с чистым металлом. Высокие механические характеристики композитов «никель-нанокерамика» определяются, в первую очередь, близкими значениями коэффициентов термического расширения  $ZrO_2$  и Ni (различие составляет менее 5 %), а также практически одинаковым модулем упругости (200 ГПа), что обуславливает минимальные величины остаточных термических напряжения в данном материале. Отметим, что рост зерен стабилизированного диоксида циркония в процессе спекания композитов незначителен, что минимизирует огрубление металла при обработке. Модель, рассматривающая процессы упрочнения в композитах Ni- $ZrO_2$ , предложена в [8]. Особый интерес в данной связи представляет случай, когда обе фазы (как матрица, так и керамическая фаза) являются наноразмерными. В случае таких нанокомпозитов удается достичь получения наиболее однородной микроструктуры с высоким вкладом межзеренных границ, а также возможностью образования мостиков между частицами металлов, их переколяции и интегрирования друг в друга [9]. При этом вклад примесей и их сегрегаций, кластеров вакансий, а также дислокаций на фазовых границах снижается [10]. Все это позволяет добиться проявления новых свойств итоговых нанокомпозитов, таких как, например, суперпластичность. В связи с вышесказанным, целью данной работы явилось получение нанокомпозитов «наноникель-нанокерамика» и изучение их механических характеристик.

## 2. Методика эксперимента

**Подготовка исходных компонентов для изготовления композита.** В качестве матрицы для синтеза образцов объемных композитов «нанометалл-нанокерамика» использовали коммерчески доступный порошок наноникеля (производство ООО «Передовые порошковые технологии», Россия, по ТУ1791-003-36280340-2008, содержание Ni  $\geq 99,758$  вес.-%), нанокерамической добавкой был наноразмерный порошок-прекурсор на основе кубического диоксида циркония итогового состава 92 $ZrO_2$ -8 $Y_2O_3$  (мол.-%). Распределение частиц в нанопорошке никеля «по размеру» представлено на Рис. 1. Из приведенных данных видно, что средний размер частиц в порошке составляет 70-80 нм.



**Рис. 1.** Распределение частиц «по размеру» в порошке наноникеля.

Наноразмерный порошок прекурсор диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия итогового состава 92 $ZrO_2$ -8 $Y_2O_3$  (далее, по тексту - YSZ) получали криохимическим методом, разработанным в [11]. Для синтеза использовали следующие реагенты:  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  (Acros Organics),  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Acros Organics), водный раствор аммиака марки х.ч. Децимолярный раствор смеси солей добавляли к 1М раствору  $NH_4OH$  со скоростью 2 мл/мин при непрерывном перемешивании реакционной смеси многолопастной механической мешалкой. Синтез проводили на ледяной бане

при 1-2 °С при постоянном значении pH реакционной среды, равном 9-10 единиц. Образующийся гель отфильтровывали и промывали до нейтральной реакции промывных вод. Полученный осадок гидроксидов подвергали лиофильной сушке в течение 24 часов при давлении 0,018-0,020 атм на лабораторной установке Labconco 1L chamber (USA). Предварительную заморозку геля осуществляли при -50 °С. Полученный таким образом порошок прокаливали при 600 °С в течение 3 часов для получения стабильного флюоритоподобного твердого раствора. Температура прокаливания выбрана на основании данных синхронного термического анализа, см. [12]. Фазовый состав наноразмерного порошка прекурсора устанавливали методом РФА, который проводили с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-600 с использованием Cu-K $\alpha$  излучения ( $\lambda=1,54$  Å) при комнатной температуре. Для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошков РМН PDF [13]. Для оценки среднего размера агломератов в наноразмерном порошке использовали метод лазерной седиментографии (седиментограф Horiba LA-950, Япония).

**Изготовление композитов «металл-нанокерамика».** Для изготовления объемных композитов «наноникель-нанокерамика» использовали смеси порошков наноникеля и YSZ, описанные выше. Состав использованных для синтеза композитов смесей порошков (масс.%) приведен в таблице 1.

Таблица 1. Составы смесей, использованных при изготовлении композита NI-YSZ.

Массовая доля наноНi, %	Массовая доля YSZ, %	Наименование состава
99	1	I
98	2	II
97	3	III
95	5	IV
90	10	V
80	20	VI

Смеси составов I-VI подвергали помолу с механоактивацией в планетарной мельнице «Pulverisette 6» в следующем режиме: 450 оборотов в минуту, реверс 3 минуты атмосфере азота. Это связано с риском протекания интенсивной реакции порошка с кислородом воздуха в процессе нагрева смеси при помоле и механоактивации. Помол осуществляли в агатовом стакане с использованием агатовых шаров в течение 5 часов. Порошки механоактивированных смесей формировали с помощью гидравлического пресса Mega KSK-50A в течение 15 минут с давлением прессования 5 т/см<sup>2</sup> в таблетки с диаметром 30 мм и высотой 15 мм. Таблетки обжигали в вакуумной печи при температуре 1250 °С (температура плавления Ni составляет 1453 °С, температура обжига была выбрана ниже температуры плавления, но достаточная для спекания) и остаточном давлении менее 0,003 атм.

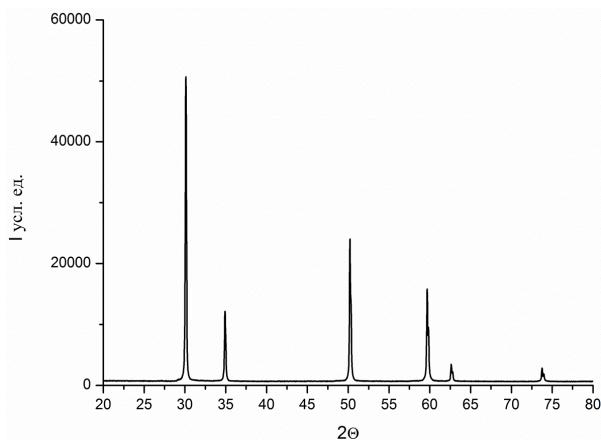
**Исследование структуры композитов.** Фазовый состав полученных композитов определяли методом рентгенофазового анализа. Структура поверхности композитов, а также их химический состав была изучена методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой для EDX анализа AzTec Energy 350. Значение ускоряющего напряжения составило 20 кВ. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Геомодель».

**Определение прочностных характеристик композитов нано-Ni-YSZ.** Испытания образцов на сжатие были проведены с использованием образцового

динамометра ДОСМ 3-5 по ГОСТ 25.503-97. Образцы помещались в специально сконструированную измерительную ячейку, после чего измерялось изменение линейных размеров в зависимости от усилия.

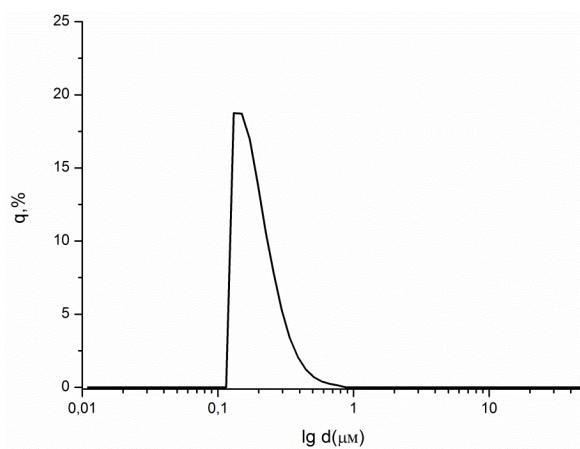
### 3. Обсуждение результатов

**Физико-химические свойства наноразмерного порошка YSZ.** Для исследования пригодности полученного порошка прекурсора для дальнейшего изготовления композита «нанометалл-нанокерамика» был установлен его фазовый, а также гранулометрический состав. Результаты рентгенофазового анализа приведены на Рис. 2.



**Рис. 2.** Дифрактограмма наноразмерного порошка YSZ после прокаливания при 600 °C.

Как можно видеть из рисунка, в результате криохимического синтеза и прокаливания при 600 °C был получен кубический твердый раствор на основе диоксида циркония без примесей низкосимметричных модификаций. Довольно узкие и интенсивные рефлексы на дифрактограмме позволяют судить о достаточной степени кристалличности порошка. С использованием метода лазерной седиметографии (PSD анализ) было также получено распределение агломератов в порошке YSZ «по размерам» (т.е. доли, занимаемой частицами данного размера к общему числу частиц), которое представлено на Рис. 3.

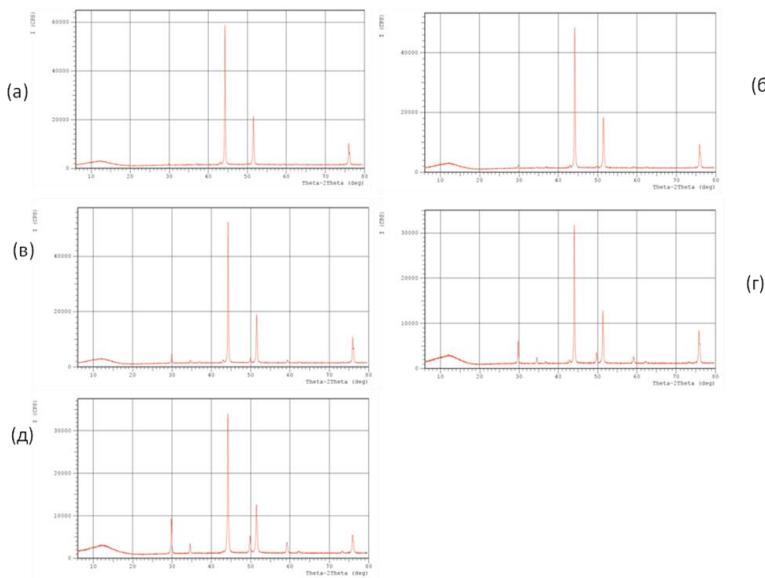


**Рис. 3.** Распределение агломератов в порошке YSZ «по размерам».

Было получено узкое и достаточно симметричное распределение агломератов «по размеру», что говорит о небольшом разбросе агломератов в порошке. На основании полученных данных вычислен средний размер агломератов, который составил 180 нм.

Таким образом, был получен порошок диоксида циркония требуемой кубической модификации, состоящий из наноразмерных агломератов со средним размером 180 нм.

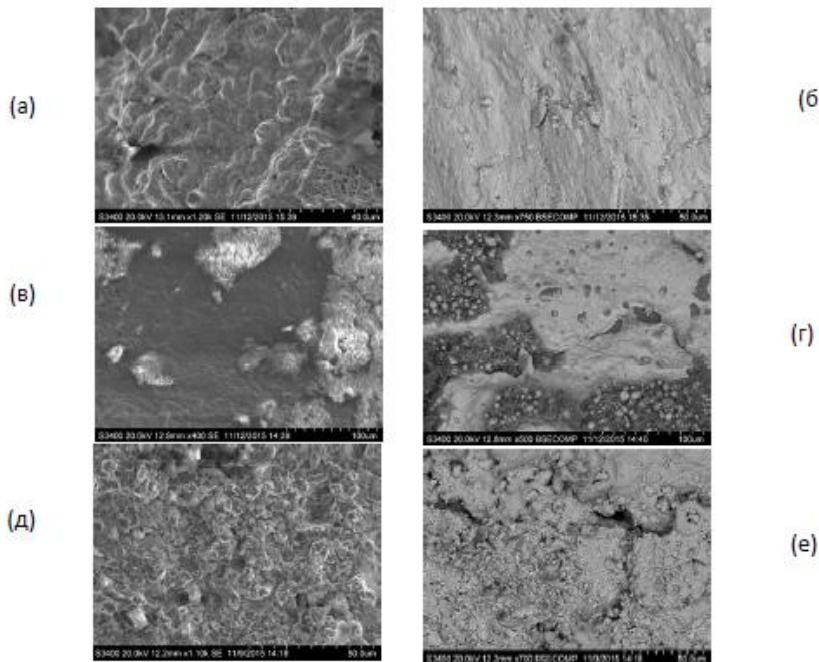
**Фазовый состав композитов «наноникель-нанокерамика».** Для всех исследованных составов композитов получены данные РФА, которые представлены на Рис. 4.



**Рис. 4.** Дифрактограммы композитов «наноникель-нанокерамика», составов (а) I, (б) – II, (в) – IV, (г) – V, (д) – VI.

Для всех исследованных образцов (Рис. 4) можно выделить следующие группы рефлексов: рефлексы в области  $2\Theta = 10-15^\circ$  отвечают аморфному материалу крепления образца, набор пиков при  $2\Theta = 30, 50$  и  $59^\circ$  – кубическому твердому раствору YSZ. Остальные рефлексы относятся к металлической матрице композита. Дополнительных рефлексов, связанных с образованием каких-либо сторонних фаз (соединений компонентов YSZ с никелем или оксидов никеля в результате окисления нанопорошка) не зафиксировано. Пропорциональный рост интенсивности рефлексов при  $2\Theta = 30^\circ$  на дифрактограммах композитов с добавкой 1, 2, 5, 10 и 20 вес.% указывает на то, что соотношение массовых долей в исходной смеси порошков устойчиво воспроизводится в итоговом композите. Из сопоставления дифрактограмм порошка кубического диоксида циркония (Рис. 2) и композита (Рис. 4) видно, что: процедура синтеза обеспечивает вхождение YSZ в матрицу композита в виде исходного кубического твердого раствора. Интересно также сравнить полученные данные РФА с данными работы [7], посвященной получению и исследованию механических свойств композитов «никель-нанокерамика». В случае микро- и наноразмерной матрицы никеля были получены сходные результаты. Различие состоит только в интенсивности рефлексов, относящихся к фазе металла.

**Структура композитов «наноникель-нанокерамика».** Некоторые выводы о структуре композитов и их составе можно сделать из изучения данных SEM поверхности композитов составов (см. Рис. 5). Стоит отметить, что микрофотографии были получены в двух режимах: SE – на вторичных электронах и BSE – на отраженных электронах (левая и правая колонка микрофотографий на Рис. 5, соответственно). Съемка на отраженных электронах позволяет оценить фазовый состав и однородность фазы, однако дает более размытую картину. Детали же структуры можно увидеть при использовании SE режима.



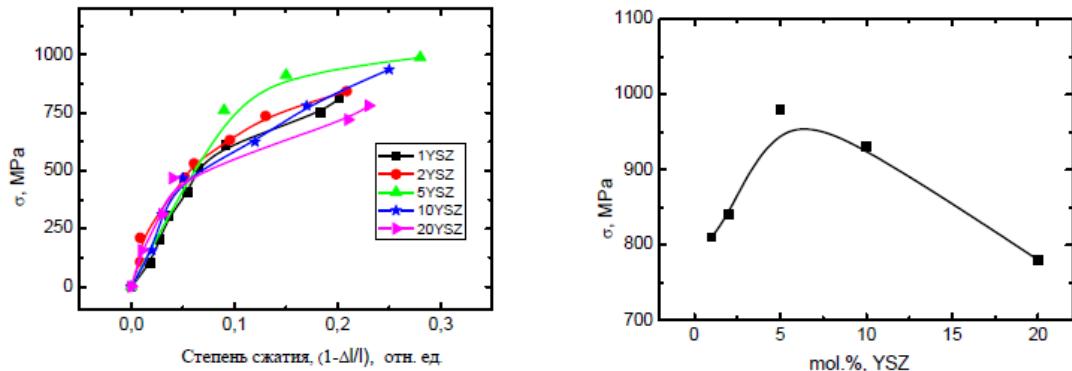
**Рис. 5.** Данные SEM для нанокомпозитов «наноникель-нанокерамика» составов (а) и (б) – I, (в) и (г) – IV, (д) и (е) – VI наноникеля; рисунки (а), (в) и (д) – SE режим (вторичные электроны), (б), (г) и (е) – BSE режим (отраженные электроны).

Из приведенных микрофотографий видно, что предварительный помол, включающий стадию механоактивации, способствует достаточно равномерному распределению нанокерамической фракции в матрице композита. Оцененные линейные размеры включений нанокерамики не превышают 70 нм. Анализ полученных данных о составах композитов по данным SEM подтвердил постоянство состава нанокерамической фазы и отсутствия существенного количества примесей во всех полученных образцах.

Обращает на себя внимание то, что в отличие от композитов «никель – нанокерамика», где граница «нанокерамика-металл» выражена достаточно отчетливо [7], в случае наноразмерной матрицы, нанокерамические включения в достаточной степени интегрированы в структуру композита, границы «наноникель-нанокерамика» в данном случае размыты, что говорит о возможности протекания физико-химических взаимодействий на этих границах. То есть, вхождение YSZ нанокерамики в матрицу композита существенно зависит от дисперсности металла, причем в случае использования наноразмерных металлов можно предполагать наибольшую интеграцию нанокерамики в металлическую матрицу. Данные особенности структуры должны отразиться на механических характеристиках наноразмерных композитных материалов.

**Механические испытания композитов.** Результаты испытаний для композитов «наноНi-нанокерамика» приведены на Рис. 6. Все образцы продемонстрировали высокую пластичность убывающую с увеличением содержания YSZ-фазы. Как видно из приведенных данных (рис. 6б), предел прочности образцов на сжатие возрастает с ростом содержания YSZ фазы и достигает максимума в случае состава IV (5 % добавки YSZ), после чего убывает. Отметим, что в случае композитов на основе микроразмерного никеля максимум прочности достигается уже при содержании нанокерамики ~2-3 %. Как показано в [7], обычный никель показывает достаточно резкое падение прочности (порядка 200 МПа). В случае наноникеля прочность на

сжатие остается достаточно высокой (более 800 МПа) даже при достаточно больших содержаниях YSZ фазы.



**Рис. 6.** Прочность на сжатие для композита «наноникель-нанокерамика»:  
(а) экспериментальные данные по составам и (б) – предел прочности по составам.

#### 4. Выводы

Показано, что предложенная методика синтеза, включающая предварительный помол в планетарной мельнице с механоактивацией, способствует достаточно равномерному распределению нанокерамической фракции в матрице композита «наноникель-нанокерамика». Вхождение YSZ нанокерамики в матрицу композита существенно зависит от дисперсности металла, причем использование наноразмерных металлов ведет к наибольшей интеграции нанокерамики в металлическую матрицу. Предел прочности композитов на сжатие возрастает с ростом содержания YSZ фазы и достигает максимума в случае 5% добавки YSZ. В отличие от микроразмерной матрицы никеля, прочность на сжатие композитов «наноникель-нанокерамика» остается достаточно высокой (более 800 МПа) даже при достаточно больших содержаниях YSZ фазы.

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

#### Литература

- [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 and Engineering: A* **204** (1995) 125.
- [3] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite science and technology* (John Wiley&Sons, 2006).
- [4] T. Choi, S.H. Kim, C.W. Lee, H. Kim, S.K. Choi, S.H. Kim, H. Kim // *Biosensors and Bioelectronics* **63** (2015) 325.
- [5] J.Y. Hwang, A. Neira, T.W. Scharf, J. Tiley, R. Banerjee // *Scripta Materialia* **59** (2008) 487.
- [6] S.W. Chang, A.K. Nair, M.J. Buehler // *Journal of Physics: Condensed Matter* **2** (2012) 245301.
- [7] В.Г. Конаков, Е.Н. Соловьева О. Ю. Курапова, Н.Н. Новик, М.М. Пивоваров, И.Ю. Арчаков // *Materials Physics and Mechanics* **24(4)** (2015) 340.
- [8] A. Corrias, G. Ennas, A. Musinu, G. Paschina, D. Zedda // *Journal of Materials Research* **12** (1997) 2767.
- [9] C. Pecharromán, F. Esteban-Betegón, J. F. Bartolomé, G. Richter, J.S. Moya // *Nano Letters* **4** (2004) 747.

- [10] C. Pecharromán, J.I. Beltrán, F. Esteban-Betegón, S. López-Esteban, J.F. Bartolomé, M.C. Muñoz, J.S. Moya // *Zeitschrift für Metallkunde* **96** (2005) 507.
- [11] O.Yu. Kurapova, V.G. Konakov, S.N. Golubev, V.M. Ushakov, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **32** (2012) 14.
- [12] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **21** (2014) 305.
- [13] *Картотека порошковограмм PDF*, 2012.

## SYNTHESIS AND MECHANICAL PROPERTIES OF “NANONICKEL – NANOCERAMIC” COMPOSITES

**V.G. Konakov<sup>1,2\*</sup>, I.A. Ovid'ko<sup>1,3,4</sup>, E.N. Solovyeva<sup>5</sup>, O.Yu. Kurapova<sup>1,2</sup>,  
N.N. Novik<sup>1,2</sup>, M.M. Pivovarov<sup>5</sup>**

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

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

<sup>3</sup>Institute for Problems of Mechanical Engineering, Bolshoi pr. VO 61, St. Petersburg, 199178, Russia

<sup>4</sup>Department of Mechanics and Mathematics, St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504, Russia

<sup>5</sup>Glass and Ceramics Ltd., 9 Linia V.O., 20, St. Petersburg, 199004, Russia

\*e-mail: glasscer@yandex.com

**Abstract.** The paper reports synthesis of bulk nanocomposites from nanosized nickel and yttrium-stabilized zirconia powders. Characteristics of the phase composition of the synthesized composites and their microstructure are experimentally revealed. Mechanical properties of the composites are experimentally measured and discussed as those depending on the nanoceramic phase content. With the experimental data, it is concluded that the mechanical strength of the nanocomposites remains high enough in a wide range of nanoceramic phase concentrations.

### ***Acknowledgement***

*This research was supported by 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 and Engineering: A* **204** (1995) 125.
- [3] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite science and technology* (John Wiley&Sons, 2006).
- [4] T. Choi, S.H. Kim, C.W. Lee, H. Kim, S.K. Choi, S.H. Kim, H. Kim // *Biosensors and Bioelectronics* **63** (2015) 325.

- [5] J.Y. Hwang, A. Neira, T.W. Scharf, J. Tiley, R. Banerjee // *Scripta Materialia* **59** (2008) 487.
- [6] S.W. Chang, A.K. Nair, M.J. Buehler // *Journal of Physics: Condensed Matter* **2** (2012) 245301.
- [7] V.G. Konakov, E.N. Solovyeva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, M.M. Pivovarov, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **24(4)** (2015) 340.
- [8] A. Corrias, G. Ennas, A. Musinu, G. Paschina, D. Zedda // *Journal of Materials Research* **12** (1997) 2767.
- [9] C. Pecharromán, F. Esteban-Betegón, J. F. Bartolomé, G. Richter, J.S. Moya // *Nano Letters* **4** (2004) 747.
- [10] C. Pecharromán, J.I. Beltrán, F. Esteban-Betegón, S. López-Esteban, J.F. Bartolomé, M.C. Muñoz, J.S. Moya // *Zeitschrift für Metallkunde* **96** (2005) 507.
- [11] O.Yu. Kurapova, V.G. Konakov, S.N. Golubev, V.M. Ushakov, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **32** (2012) 14.
- [12] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **21** (2014) 305.
- [13] *PDF database*, release 2, 2012.