

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА «НИКЕЛЬ-YSZ-НАНОКЕРАМИКА»

В. Г. Конаков^{1,2*}, Е.Н. Соловьева³, О.Ю. Курапова^{1,2}, Н.Н. Новик^{1,2},

М.М. Пивоваров³, И.Ю. Арчаков^{1,4,5}

¹Научно-исследовательская лаборатория «Механика новых наноматериалов»,

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Политехническая 29,

Санкт-Петербург, 195251, Россия

²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,

Университетский пр. 26, Старый Петергоф, 198504, Россия

³Научно-технический центр «Стекло и керамика»,

9 линия В.О. д. 20, 199004, Санкт-Петербург, Россия

⁴Институт проблем машиноведения РАН, Большой пр. ВО 61, Санкт-Петербург, 199178, Россия

⁵Математико-механический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,

Университетский пр. 28, Старый Петергоф, 198504, Россия

*e-mail: glasscer@yandex.com

Аннотация. Предложена методика синтеза объемного нанокомпозита на основе мелкозернистого никеля с добавкой нанокерамической фазы на основе диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия. Фазовый состав и микроструктура образца изучены с использованием методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Данные о механических свойствах нанокомпозита позволяют констатировать, что введение в никелевую матрицу 2-3 вес.% нанокерамической фазы приводит к улучшению прочностных характеристик нанокомпозита, при дальнейшем увеличении содержания нанокерамики прочность композита существенно уменьшается.

1. Введение

В настоящее время композиты на основе металлической матрицы с добавками наночастиц различной природы вызывают существенный интерес. Наиболее перспективным является введение в матрицу металла керамических порошков-прекурсоров. Связано это с тем, что подобные материалы сочетают в себе свойства металлов, такие, например, как пластичность и прочность со свойствами, присущими керамике: низким коэффициентом термического расширения, термостойкостью и химической инертностью. Добавка керамики к металлу может также повышать термическую стабильность [1-3]. Начиная с 1980х годов, композиты на основе металлической матрицы с добавкой различных оксидов, нитридов, боридов и прочих керамических соединений находят применение в автомобилестроении, авиапромышленности, а также в технологиях, связанных с высокотемпературными процессами [4]. Особый интерес представляет введение в матрицу металла наноразмерных добавок. Показано, что введение наноразмерной добавки на основе

керамических материалов [5], углеродных нанотрубок [6], графена [7] ведет к уменьшению деградации материала при высоких температурах, повышению механических свойств за счет более равномерного распределения добавки, а также к увеличению прочности связи между фазами.

Относительно высокая температура плавления никеля (1453°C) позволяет рассматривать композиционные материалы на его основе, как перспективные для применения в отраслях, связанных с высокими температурами, например, в металлургии. Наиболее перспективным видится использование именно керамических добавок в матрицу, что связано с их термической устойчивостью, сопоставимой с металлическим никелем или превышающей последнюю. Повышения прочности можно ожидать от добавки в металлическую матрицу, в частности, стабилизированного диоксида циркония. При этом использование наноразмерного диоксида циркония оправдано также и тем, что уменьшение размеров частиц в случае применения объемной керамики позволяет добиться значительного повышения механических свойств [8]. В настоящее время в литературе хорошо описано поведение системы Ni-YSZ (кубический флюоритоподобный диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) с керамической матрицей и добавками металлического никеля [9, 10]. Связано это с широким применением таких композитов в качестве анодов для твердооксидных высокотемпературных топливных элементов (ТОТЭ) [11]. Случай же с упрочнением добавкой оксида металлической матрицы практически не изучен.

Целью настоящей работы стала разработка методики синтеза, а также изучение структуры и механических свойств композита мелкозернистый никель – YSZ-нанокерамика в интервале составов с содержанием нанокерамической фазы до 20 вес.%.

2. Техника и методика эксперимента

Подготовка исходных компонентов для изготовления композита. В качестве исходного материала 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 возможных агломератов, исходный порошок дополнительно отсеивали на ситовом анализаторе Вибротехник А30 (Россия), осуществлялся отбор фракции с размерами частиц менее 40 мкм.

Керамический порошок-прекурсор твердого раствора состава $92\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ синтезировали методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения. Получаемый гель впоследствии сушился лиофильно на установке Labconco 1L. Процесс осаждения и сушки геля, а также последующей обработки порошка подробно описан в [12]. Там же показано, что используемый порошок имеет кубическую флюоритоподобную структуру со средним размером частиц порядка 180 нм.

Изготовление композитов «металл-нанокерамика». Для изготовления композитов на основе никеля использовались смеси порошков мелкозернистого никеля и нанокерамического порошка-прекурсора, были приготовлены смеси, содержащие: 1, 2, 3, 5, 10 и 20 вес.% YSZ, далее по тексту обозначаемые как составы I, II, III, IV, V и VI, соответственно. Приготовленные смеси порошков были подвергнуты помолу с механоактивацией, которая проводилась с использованием планетарной мельницы «Pulverisette 6» (450 оборотов в минуту, реверс 3 минуты, продолжительность помола – 5 часов). Для помола смесей использовали агатовый стакан с агатовыми шарами.

Механоактивированные порошки формовались в таблетки с диаметром 30 мм и высотой 15 мм (пресс Mega KSK-50A, 15 минут при 5 t/cm^2). В качестве связки, упрощающей компактификацию, использовались уайт-спирит, который впоследствии.

удаляли с помощью сушки в сушильном шкафу в течение суток при температуре 110 °C. Высушенные таблетки обжигали в вакуумной печи при температуре 1250 °, то есть при температуре, заведомо меньшей, чем температура плавления никеля, но достаточной для протекания процесса спекания.

Исследование структуры композитов. Фазовый состав полученных композитов определялся методом рентгеноструктурного анализа. РСА проводили на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-600 с использованием Cu-K α излучения ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) при комнатной температуре. Для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошков [13].

Структура поверхности композитов, а также их химический состав были изучены методом сканирующей электронной, для чего применяли сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N (измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ) с приставкой для EDX анализа AzTec Energy 350. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Геомодель».

Определение прочностных характеристик композитов Ni-YSZ. Испытания образцов на сжатие были проведены с использованием образцового динамометра ДОСМ 3-5 по ГОСТ 25.503-97.

3. Обсуждение результатов

Структура композита. На Рис. 1 приведены результаты рентгеноструктурного анализа - рентгенограммы композитов с различным содержанием YSZ. Как и в случае композита «наноникель-нанокерамика», см. [12], на рентгенограммах могут быть выделены области, соответствующие аморфному материалу крепления образца (область 2θ от 20° до 15-17°), а также группы пиков, отвечающие индивидуальному металлическому никелю и кубическому раствору на основе диоксида циркония.

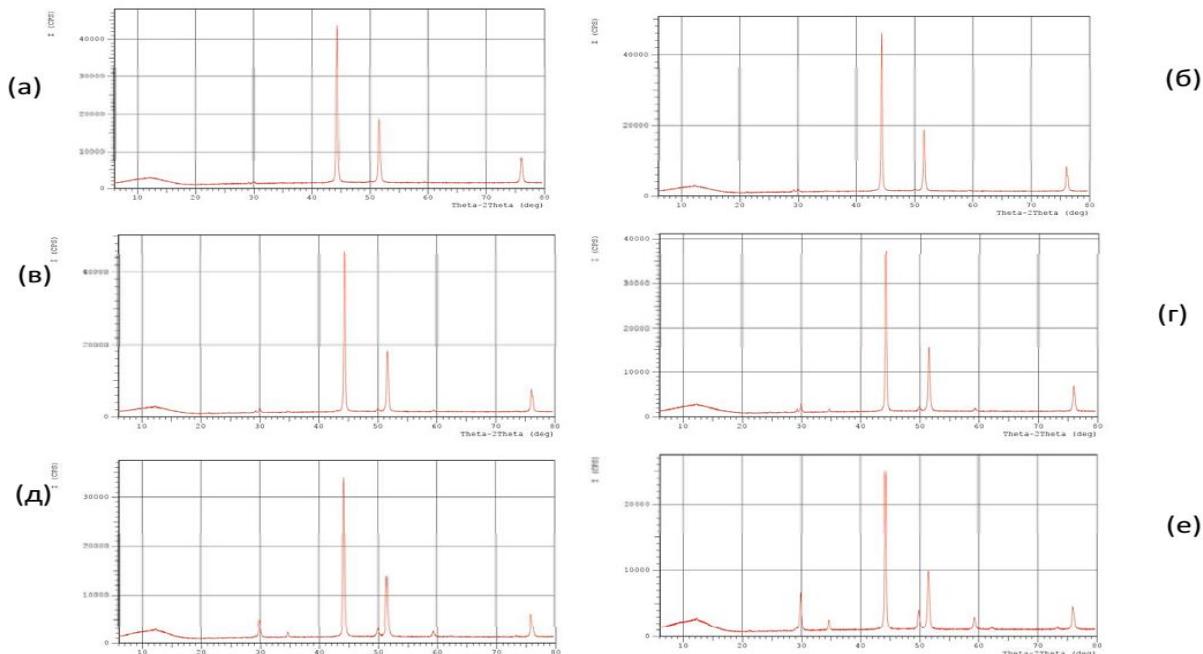


Рис. 1. Дифрактограммы композита «Ni-YSZ-нанокерамика», содержащих:
(а) – 99, (б) – 98, (в) – 97, (г) – 95, (д) – 90, (е) -80 масс.% Ni.

Отметим, что данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об отсутствии существенного взаимодействия между составляющими композита, соединений и фаз, обусловленных таким взаимодействием, не обнаружено. В то же

время интенсивная обработка материала (помол с механоактивацией, обжиг и прочие процедуры), не приводят к окислению никеля. Как и в случае композита на основе наноникеля [12], с ростом весового содержания YSZ-нанофазы наблюдается пропорциональный рост интенсивности соответствующих пиков на рентгенограммах образцов, косвенно характеризующих весовое содержание фазы в материале. В сочетании с информацией, полученной методом EDX для поверхности композита, данный факт дает возможность предположить, что составы и сходных порошковых смесей практически совпадают с конечными составами композитов «никель – YSZ-нанокерамика».

На Рис. 2. приведены типичные результаты, полученные методом сканирующей электронной микроскопии для композитов составов I, V, VI. Для исследования были выбраны составы со значительной разницей в содержании нанокерамической добавки, что позволяет лучше охарактеризовать разницу в структуре. Приведены изображения, полученные как с помощью детектирования отраженных электронов (рис. а, г, е), которые позволяют лучше определять содержание и однородность различных фаз, но приводят к сглаживанию деталей, так и полученные при детектировании вторичных электронов (б, в, д), данная методика позволяет более отчетливо характеризовать отдельные детали.

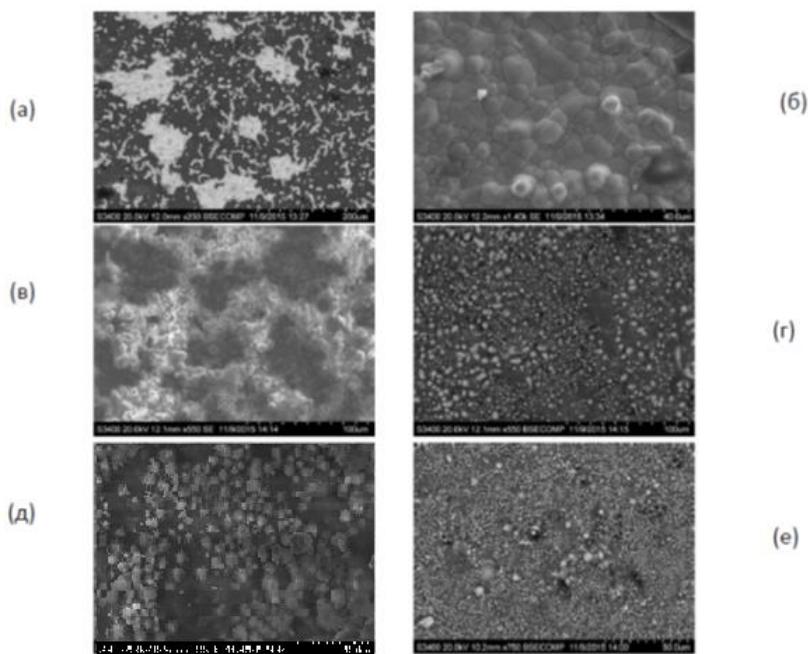


Рис. 2. Данные SEM для композита никель - YSZ-нанокерамика:

(а) и (б) – 99, (в) и (г) – 90, (д) и (е) -80 масс.% Ni. Результаты (а), (в) и (д) получены при анализе отраженных электронов, (б), (г) и (е) – при анализе вторичных электронов.

Как видно из Рис. 2, нанокерамические включения довольно равномерно распределены в материале нанокомпозита; линейный размер включений в основном не превышает 70 нм, хотя присутствует незначительная доля крупных агломерированных включений с размером более 1 микрона. Размеры зерен в данном материале могут быть оценены как 10-15 мкм. Отметим существование достаточно резких границ «металл—YSZ-нанокерамика». Как уже отмечалось выше, анализ химического состава фаз, выполненный методом EDX подтвердил как соответствие состава нанокерамической фазы исходному составу порошка-прекурсора $92\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ (мол.%), так и соответствие композиций итоговых композитов составу смесей порошков.

Механические характеристики композитов «никель-YSZ-нанокерамика».

Результаты прочностных тестов (определение предела прочности композитов на сжатие) приведены на Рис. 3 и 4.

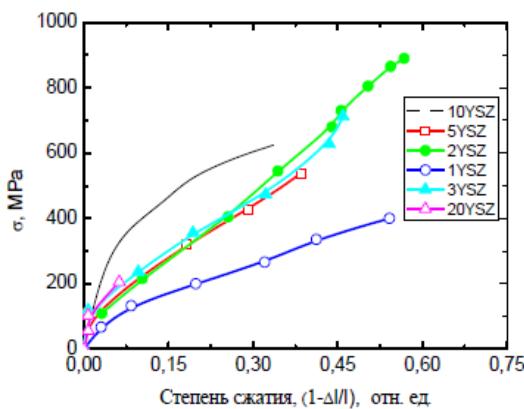


Рис. 3. Результаты определения предела прочности композита «никель-YSZ-нанокерамика» на сжатие.

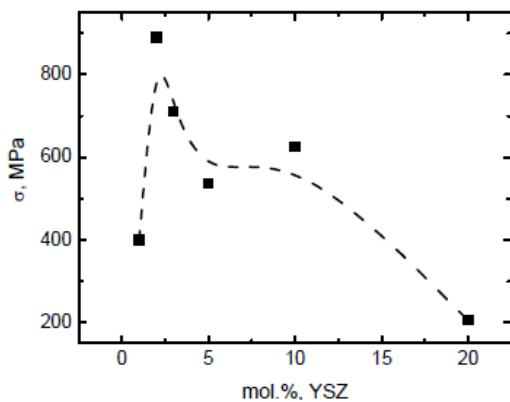


Рис. 4. Зависимость предела прочности на сжатие от состава композита «никель-YSZ-нанокерамика».

Из приведенных результатов видно, что введение нанокерамики в матрицу мелкозернистого никеля в сравнительно небольших количествах (порядка 2-3 вес.%) приводит к существенному росту предела прочности материала на сжатие. Максимум прочности на сжатие наблюдается при содержании добавки 3 %, последующее увеличение доли нанокерамической фазы ведет к снижению прочностных характеристик. Значительная (20 вес.%) добавка нанокерамики ведет к снижению прочности композита на сжатие до 200 МПа, что почти в два раза ниже, чем у чистого металла.

4. Выводы

Предложена методика синтеза композита на «никель-YSZ-нанокерамика», позволяющая получить материал с достаточно равномерным включение наноразмерных частиц YSZ-керамики в металлическую матрицу. Полученный материал исследован методом рентгеноструктурного анализа, по результатам анализа подтверждено, что фазовый состав нанокерамики соответствует исходному составу порошка-прекурсора $92\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ (мол.-%). Анализ результатов сканирующей электронной микроскопии позволил определить размеры характерные нанокерамических включений (до 70 нм) при характерном размере зерен 10-15 мкм. Показано, что прочностные свойства композита существенно зависят от содержания керамической фазы в материале: максимальная прочность на сжатие достигается при содержании YSZ-фазы в 3 вес.%, дальнейшее увеличение содержания керамической фазы приводит к значительному снижению прочностных свойств материала.

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

Литература

- [1] S.G. Fishman // *JOM* **38(3)** (1986) 26.
- [2] Y. Flow, R.J. Arsenault // *Materials Science and Engineering: A* **77** (1986) 191.
- [3] A. Mortensen, J.R. Cornie, M.C. Flemings // *JOM* **40(2)** (1988) 12.
- [4] T.W. Chow, A. Kelly, A. Okura // *Composites* **16** (1986) 187.

- [5] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology* (John Wiley&Sons, 2006).
- [6] T. Choi, S. H. Kim, C. W. Lee, H. Kim, S. K. Choi, S. H. Kim, H. Kim // *Biosensors and Bioelectronics* **63** (2015) 325.
- [7] S. W Chang, A. K. Nair, M. J. Buehler // *Journal of Physics: Condensed Matter* **2** (2012) 245301.
- [8] N.N. Novik, V.G. Konakov, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **40** (2015) 188.
- [9] A. Morales-Rodriguez, A. Bravo-Leon, A. Dominguez-Rodriguez, S. Lopez-Esteban, J.S. Moya, M. Jimenez-Melendo // *Journal of the European Ceramic Society* **23** (2003) 2849.
- [10] C. Pecharromán, F. Esteban-Betegón, J.F. Bartolomé, G. Richter, J.S. Moya // *Nano Letters* **4** (2004) 747.
- [11] S. Lopez-Esteban, T. Rodriguez-Suarez, F. Esteban-Betegon, C. Pecharromán, J.S. Moya // *Journal of Materials Science* **41** (2006) 5194.
- [12] В.Г. Конаков, И.А. Овидько, Е.Н. Соловьева, О. Ю. Курапова, Н.Н. Новик, М.М. Пивоваров // *Materials Physics and Mechanics* **24(4)** (2015) 331.
- [13] PDF database, release 2, 2012.

«NICKEL-YSZ-NANOCERAMICS» NANOCOMPOSITE: SYNTHESIS, STRUCTURE, AND MECHANICAL PROPERTIES

V.G. Konakov^{1,2*}, E.N. Solovyeva³, O.Yu. Kurapova^{1,2}, N.N. Novik^{1,2},
M.M. Pivovarov³, I.Yu. Archakov^{1,4,5}

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

³Glass and Ceramics Ltd., 9 Linia V.O., 20, St. Petersburg, 199004, Russia

⁴Institute for Problems of Mechanical Engineering, Bolshoi pr. VO 61, St. Petersburg, 199178, Russia

⁵Department of Mechanics and Mathematics, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504, Russia

*e-mail: glasscer@yandex.com

Abstract. The approach for “nickel-YSZ-nanoceramics” bulk nanocomposite synthesis was developed. Compositions with the nanoceramic phase content lying in the range up to 20 wt.% YSZ were manufactured; their structure and chemical composition were studied using XRD, SEM, and EDX techniques. Experimental study of the composite mechanical properties (compressive strength) as a function of sample composition demonstrated the existence of maximal composite strength at YSZ content of 3 wt.%. Further addition of nanoceramic phase resulted in the significant decrease in material strength.

Acknowledgement

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

References

- [1] S.G. Fishman // *JOM* **38(3)** (1986) 26.
- [2] Y. Flow, R.J. Arsenault // *Materials Science and Engineering: A* **77** (1986) 191.
- [3] A. Mortensen, J.R. Cornie, M.C. Flemings // *JOM* **40(2)** (1988) 12.
- [4] T.W. Chow, A. Kelly, A. Okura // *Composites* **16** (1986) 187.
- [5] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology* (John Wiley&Sons, 2006).
- [6] T. Choi, S. H. Kim, C. W. Lee, H. Kim, S. K. Choi, S. H. Kim, H. Kim // *Biosensors and Bioelectronics* **63** (2015) 325.
- [7] S. W Chang, A. K. Nair, M. J. Buehler // *Journal of Physics: Condensed Matter* **2** (2012) 245301.
- [8] N.N. Novik, V.G. Konakov, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **40** (2015) 188.
- [9] A. Morales-Rodriguez, A. Bravo-Leon, A. Dominguez-Rodriguez, S. Lopez-Esteban, J.S. Moya, M. Jimenez-Melendo // *Journal of the European Ceramic Society* **23** (2003) 2849.
- [10] C. Pecharromán, F. Esteban-Betegón, J.F. Bartolomé, G. Richter, J.S. Moya // *Nano Letters* **4** (2004) 747.
- [11] S. Lopez-Esteban, T. Rodriguez-Suarez, F. Esteban-Betegon, C. Pecharromán, J.S. Moya // *Journal of Materials Science* **41** (2006) 5194.
- [12] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, E.N. Solovyeva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, M.M. Pivovarov // *Materials Physics and Mechanics* **24(4)** (2015) 331.
- [13] *PDF database*, release 2, 2012.