Разливалова Светлана Сергеевна. Синтез, структура и физико-механические свойства композитных циркониевых керамик и хромовых гальванических покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками: диссертация ... кандидата Технических наук: 05.16.08 / Разливалова Светлана Сергеевна;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»], 2018

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**

**высшего образования**

**«Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»**



*на правах рукописи*

Разливалова Светлана Сергеевна

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОМПОЗИТНЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК  
И ХРОМОВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы  
(химия и химическая технология)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Научный руководитель:**

Заслуженный деятель науки РФ, Доктор физико-математических наук, профессор Г оловин Юрий Иванович

Тамбов - 2018

**Список условных обозначений**

АСМ - атомно-силовая микроскопия ИПС (SPS) - искровое плазменное спекание

ИЮПАК (IUPAK) - международный союз теоретической и прикладной химии

КР - комбинационное (рамановское) рассеяние

КЭП - композиционное электрохимическое покрытие

МОФ - метод Оливера-Фарра

МУНТ - многостенные углеродные нанотрубки

НИ - наноиндентирование

ОУНТ - одностенные углеродные нанотрубки

ПАВ - поверхностно-активное вещество

ПВС - поливиниловый спирт

ПВП - поливинилпирролидон

ПММА - полиметилметакрилат

СБОМ -сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия СЭМ - сканирующая электронная микроскопия УНТ - углеродные нанотрубки

CSM - Continuous Stiffness Measurement, метод непрерывной регистрации

контактной жесткости в процессе наноиндентирования

*С* - концентрация углеродных нанотрубок в композите

CCaO - концентрация оксида кальция

*Cnt* - концентрация углеродных нанотрубок в электролите

*Dk* - плотность тока

*d* - размер зерна

*<d>* - средний размер зерна

*dg* - размер зерна пористой циркониевой керамики *dp* - размер поры *E* - модуль упругости *f-* коэффициент трения

*G* - модуль сдвига *H* - твердость *h* - глубина

*HV* - твердость хромовых покрытий, оцененная с помощью микроиндентирования Hsc - твердость хромовых покрытий, оцененная с помощью склерометрии *KC* - коэффициент вязкости разрушения, оцененный методом индентирования *K1c* - коэффициент вязкости разрушения, оцененный методом четырехточечного изгиба

*m* - массовое соотношение многостенных углеродных нанотрубок и поливинилпирролидона в таблетке

*M* - массовое соотношение многостенных углеродных нанотрубок и гидрокарбоната натрия в таблетке *p* - пористость *P* - нагрузка *Pg* - доля зерен

*S* - контактная жесткость, оцененная по методу Оливера-Фарра

*Sh* - контактная жесткость, оцененная по CSM

*ТМ* - температура начала мартенситного перехода

*Ts* - температура спекания (отжига)

*t* - временная продолжительность (теста, процесса)

*tg* - продолжительность помола

*z -* амплитуда осцилляции смещения индентора

*р* - плотность

*ю* - частота осцилляции смещения индентора

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ 7

Глава 1. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОБЪЕМНО-НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ (обзор литературы) 14

1. [Основные типы керамик на основе ZrO2 14](#bookmark4)
2. [Химические способы получения порошков ZrO2 18](#bookmark5)
3. [Механохимический способ получения порошков ZrO2 23](#bookmark8)
4. [Термохимический способ получения ZrO2 24](#bookmark9)
5. [Свойства традиционной TZP-керамики 26](#bookmark13)
6. [Свойства бадделеитовой Ca-TZP керамики 28](#bookmark14)
7. [Объемные высокопористые керамики 33](#bookmark16)
8. Углеродные нанотрубки как армирующие и

модифицирующие добавки 34

1. [Циркониевые композиты, содержащие углеродные нанотрубки 37](#bookmark18)
2. Синтез и физико-механические свойства композитных

[гальванических хромовых покрытий 44](#bookmark23)

1. [Постановка цели и задач исследования 48](#bookmark21)

[ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИК И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ 49](#bookmark22)

1. [Объекты исследования 49](#bookmark24)
2. Методика изготовления керамических композитов

на основе бадделеита и синтетического ZrO2 51

1. Методика изготовления пористых керамик на основе бадделеита
2. Методика изготовления высокопористого

нановолокнистого материала 53

1. Методика получения композитных гальванических

[хромовых покрытий 55](#bookmark20)

1. [Электрохимическая лабораторная установка 55](#bookmark31)
2. Методика исследования морфологии и микроструктуры

поверхности 58

1. [Исследование физико-механических свойств 59](#bookmark33)
2. Исследование наноконтактных характеристик

методом склерометрии и атомно-силовой микроскопии 59

1. Исследование наноконтактных характеристик

с помощью техники наноиндентирования 61

1. [Анализ данных нагрузка-смещение по методу Оливера-Фарра 63](#bookmark38)
2. [Метод CSM 67](#bookmark39)
3. [Подготовка образцов и условия проведения испытаний 68](#bookmark42)

[ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИК 70](#bookmark43)

1. Структура и свойства наноструктурных керамик на основе

преципитированного ZrO2 и бадделеита 70

1. Структура и свойства наноструктурных пористых керамик

на основе бадделеита 79

1. Исследование наноконтактных характеристик пористых керамик и некоторых ГЦК- и ОЦК-металлов

с помощью метода CSM 86

1. Структура и физико-механические свойства нановолокнистого

[керамического материала 93](#bookmark49)

[ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 98](#bookmark50)

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ

ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ 100

* 1. Экспериментальные исследования морфологии

поверхности композитных гальванических покрытий Cr/МУНТ, осажденных при применении порошковой формы УНТ 102

* 1. Наноконтактные характеристики покрытий Cr/МУНТ,

осажденных при применении порошковой формы МУНТ 106

* 1. Экспериментальные исследования морфологии поверхности

[композитных гальванических покрытий Cr/МУНТ, осажденных при применении таблетированных форм МУНТ 110](#bookmark53)

* 1. Наноконтактные характеристики покрытий Cr/МУНТ,

осажденных при применении таблетированных форм МУНТ 112

[ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 117](#bookmark62)

[ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ 120](#bookmark63)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 122](#bookmark64)

ПРИЛОЖЕНИЕ. Акты об использовании результатов

на предприятиях 139

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность темы.** Инженерные керамики на основе диоксида циркония находят всё большее применение в различных отраслях промышленности и медицины благодаря уникальному комплексу химических, теплофизических, электрических, механических и трибологических свойств. Однако разработка методов повышения прочности и трещиностойкости циркониевых керамик, а также их удешевление продолжают оставаться актуальными задачами.

Перспективным направлением упрочнения керамик является наноструктурирование и армирование наночастицами и нановолокнами. В целях удешевления циркониевой керамики крайне привлекательно в качестве сырья использовать не химически чистый преципитированный диоксид циркония, получаемый методами термической и химической обработки циркон-содержащих руд, а в 7 - 10 раз более дешевый природный минерал бадделеит. Однако традиционные способы наноструктурирования и внесения стабилизатора не применимы к обработке бадделеита из-за его высокой химической инертности. Один из эффективных путей получения наноструктурной керамики на основе бадделеита - высокоэнергетический помол, который позволяет использовать размерный эффект упрочнения, снизив размеры частиц прекурсора до десятков нанометров, и осуществить механоактивированное образование твердого раствора стабилизатора в ZrO2, то есть механо-химическое легирование.

Аналогичные задачи стоят и в отношении улучшения служебных свойств твердых гальванических покрытий. Их также можно решать с помощью измельчения зерна и армирования депозита нановолокнами и нанотрубками, в частности, углеродными, используя известные размерные эффекты. Однако технологии синтеза и методы оптимизации микроструктуры нанокомпозитных материалов, её связь с конечными служебными свойствами изучены недостаточно. Механизмы, характер и степень влияния микроструктуры на механические и трибологические характеристики нанокомпозитов целесообразно изучать с помощью современной экспериментальной техники наноиндентирования, способной дать гораздо больше информации при изучении наноструктур, чем традиционные методы.

**Цель работы** заключалась в разработке технологий и режимов синтеза циркониевых керамик и хромовых покрытий для улучшения их функциональных свойств путем модифицирования углеродными нанорубками. В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи исследования**:

1. Выявить условия синтеза композиционных наноструктурных материалов и покрытий, обеспечивающих существенное улучшение наноконтактных физико­механических и трибологических характеристик объемных циркониевых керамик и хромовых гальванических покрытий.
2. Установить закономерности влияния условий синтеза, методов наноструктурирования и концентрации модифицирующих компонентов на структуру и наноконтактные характеристики следующих типовых наноструктурных материалов и покрытий, отличающихся составом и микроструктурой (размером зерен, пористостью, наличием и концентрацией модифицирующих добавок):

* плотные наноструктурные композитные керамики на основе бадделеита и корунда, модифицированные многостенными углеродными нанотрубками в диапазоне концентраций *C =* 0,1 - 5 масс.%, синтезированные искровым плазменным спеканием;
* наноструктурный макропористый керамический бисер на основе бадделеита, полученный золь-гель методом;
* наноструктурные высокопористые керамические нановолокнистые материалы с различной пористостью, полученные техникой электроформования;
* гальванические хромовые покрытия, осажденные из сульфатного электролита с добавлением порошковой формы МУНТ (диапазон концентраций *Cnt =* 0 - 120 мг/дм3) и растворении таблетированных форм МУНТ различного состава *(CNT =* 70 мг/дм3).

1. Выявить роль размерных факторов (размера зерен, глубины погружения индентора, размера локально деформированной области и т.д.) в формировании наноконтактных характеристик наноструктурных керамических материалов и гальванических хромовых покрытий, осажденных из электролитов с добавкой МУНТ.
2. Исследовать наноконтактные характеристики и влияние размерного фактора (глубины отпечатка) на их поведение с помощью различных методов наноиндентирования и извлечения данных.
3. Сравнить результаты, получаемые различными методами тестирования и обработки данных на нано-, микро- и макрометровом масштабном уровнях линейных размеров области испытания.
4. Предложить механизмы влияния МУНТ на физико-механические свойства наноструктурных материалов и покрытий.

**Научная новизна**

1. Установлены закономерности влияния условий синтеза наноструктурной композитной керамики состава 7г02(бадделеит)+а-Л1203+Са0+МУНТ и ее структуры на физико-механические характеристики. Выявлен наиболее эффективный по физико-механическим свойствам состав композита.
2. Определены закономерности влияния условий синтеза и структуры (размер зерна, морфологических единиц и пор, величины пористости) наноструктурных пористых керамических шариков на основе бадделеита на их физико - механические характеристики.
3. Установлены закономерности влияния концентрации МУНТ в стандартном сульфатном электролите (Cnt = 10 - 120 мг/дм3) и микроструктуры (морфология, размер зерна) композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе хрома на их наноконтактные характеристики.
4. Выявлено влияние размеров области локального нагружения на наноконтактные характеристики пористых керамик на основе бадделеита.

**Практическая значимость работы**

1. Разработана технология и режимы получения прочных циркониевых керамик из природного отечественного сырья - бадделеита, в 7-10 раз более дешевого, чем синтетический диоксид циркония.
2. Установлено, что контролируемое введение МУНТ в количестве, не превышающем 5% (по массе) позволяет управлять структурой и улучшать основные механические и трибологические характеристики композитов ZrO2+Al2O3, получаемых искровым плазменным спеканием в аргоновой атмосфере при температурах, пониженных до *Ts* =1000 - 1300оС.
3. Выявлена взаимосвязь между пористостью, наноконтактными характеристиками и критической силой разрушения сферических образцов пористых керамик при сжатии. Это позволяет для оценки прочности заменить трудоемкие и материалоемкие разовые разрушающие испытания одноосным сжатием на многократные неразрушающие на одном образце методами наноиндентирования.
4. Композиты Cr/МУНТ, полученные при механическом диспергировании в результате растворения таблетированных форм МУНТ *(Cnt* = 70 мг/дм3), демонстрировали улучшенные наноконтактные характеристики по отношению к контрольным покрытиям *(CNT* = 0). При добавлении в электролит таблеток состава МУНТ «ТАУНИТ» - 0,1 г, поливинилпирролидон (ПВП) - 0,5 г, NaHCO3 - 0,5 г, C6H807 - 0,5 г, твердость полученных покрытий возрастала на 46%, а объем утраченного материала при испытании на износ снижался на 37 % (P = 200 мН). При хранении данной таблетки в течение 4 месяцев, высокие значения твердости и износостойкости покрытий сохранялись, а показатель шероховатости поверхности *Яа* снижался на 30%.
5. Исследовано влияние размерных факторов (глубина отпечатка, глубина царапины, размер зерна) на наноконтактные характеристики КЭП Cr/МУНТ. Твердость покрытия Cr/МУНТ *(CNT* = 70 мг/дм3) превышала *H* контрольных покрытий *(CNT* = 0) на 2 ГПа, в диапазоне контактных глубин 150 < *hc* < 1000 нм. Для композитного покрытия наблюдалось повышение твердости *H* на ~ 1,5 ГПа при снижении контактной глубины *hc* от 1000 нм до 150 нм. При изменении концентрации нанотрубок износостойкость повышалась на 20 - 30% в условиях снижения нормальной нагрузки на индентор в испытаниях склерометрией с P1=280 мН до P2=200 мН.
6. Установлены граничные амплитуды осцилляций смещения индентора и диапазон нагрузок/деформаций, ниже которых дополнительная малоамплитудная осцилляция смещения при испытании методом CSM не оказывала существенного влияния на величину, кинетику и микромеханизмы пластической деформации под индентором для керамик различного состава и пористости, и метод CSM можно использовать в качестве неразрушающего метода тестирования.

**Основные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Установленные закономерности влияния концентрации МУНТ и структуры (плотность, пористость, размер зерна) на физико-механические свойства (прочность, твердость, модуль упругости, вязкость разрушения) композитных наноструктурных керамик на основе бадделеита и корунда, полученных искровым плазменным спеканием в аргоновой атмосфере.
2. Закономерности влияния температуры отжига и структуры (пористость, размер зерна, размер пор) наноструктурных пористых керамик на основе бадделеита, полученных методом золь-геля, на их прочностные и наноконтактные физико-механические свойства (прочность на сжатие, твердость и модуль упругости).
3. Закономерности влияния температуры отжига и структуры нановолокон из диоксида циркония на твердость пористого керамического нановолокнистого материала, полученного методом электроформования.
4. Установленные закономерности влияния условий осаждения хромовых покрытий с добавкой МУНТ (концентрация МУНТ в электролите, исходная форма - порошковая или таблетированная, способ диспергирования МУНТ) и структуры (морфология, размер зерна, микрошероховатость) на наноконтактные характеристики покрытий.
5. Установленные взаимосвязи между физико-механическими характеристиками, определяемыми методами традиционных микро- /макроиспытаний и наноиндентирования/склерометрии от пористости для керамик на основе бадделеита и концентрации МУНТ для гальванических хромовых покрытий.
6. Результаты исследования влияния размерных факторов (размер зерен, глубина отпечатка, размеры сдеформированной области) на наноконтактные характеристики пористых керамик на основе бадделеита. Для керамик с пористостью *р* = 7-18 % размерный эффект приводил к снижению твердости с ростом глубины отпечатка (от 27 до 85% при 200 < *h* < 1000 нм). В высокопористой керамике (р = 38 %), напротив, эффект уплотнения структуры под индентором вызывал увеличение твердости (на ~ 47%) и модуля Юнга по мере углубления индентора.
7. Результаты исследования влияния размерных факторов (размер зерен, глубина царапины) на наноконтактные характеристики КЭП Cr/МУНТ.

**Соответствие диссертации паспорту специальности**

Диссертация соответствует требованиям паспорта специальности 05.16.08. - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология) по следующим пунктам: 3.1. Экспериментальные исследования процессов получения и технологии наноматериалов, формирования наноструктур на подложках, синтеза порошков наноразмерных простых и сложных оксидов, солей и других соединений, индивидуальных металлов и сплавов, в том числе редких и платиновых металлов; 3.2. Выявление влияния размерного фактора на функциональные свойства и качества наноматериалов; 3.6. Совершенствование существующих и разработка новых методов анализа структуры и свойств наноматериалов; 3.7. Исследование структуры, свойств и технологии композиционных наноструктурированных материалов.

**Апробация работы**

Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов» (Белгород, 2009), научная конференция «Размерные эффекты в наноструктурах и проблемы нанотехнологий» (Тамбов, 2009), XVI Международная научно-практическая конференция "Актуальные проблемы информатики и информационных технологий" (Тамбов, 2012), IX Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тамбов, 2018).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора заключался в планировании и проведении экспериментов, участии в обсуждении результатов и написании статей.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405). Эксперименты проводились с

использованием оборудования ЦКП ТГУ им. Г.Р. Державина.

**Структура и объем работы.** Диссертация содержит введение, четыре главы, выводы, список литературы, состоящий из 169 наименований, и приложение. Работа изложена на 142 страницах, содержит 48 рисунков и 5 таблиц.

**ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ**

1. Искровым плазменным спеканием в атмосфере аргона синтезированы

керамические наноструктурные композиции 7Ю2(бадделеит)+

а-Л12Оз+СаО+МУНТ, превосходящие композиты из более дорогого химически преципитированного диоксида циркония. Контролируемое внедрение МУНТ в количестве, не превышающем 5% (по массе), позволяет управлять структурой и улучшать механические свойства композитов ZrO2+A12O3 (при температурах спекания до 1300°С).

1. Выявлен наиболее эффективный по физико-механическим свойствам состав композита. Для композита 5%а-Л12Oз-88,5%ZrO2-6,5%CaO/МУНТ на основе бадделеита при *С* = 1 масс.% МУНТ вязкость разрушения *Kc* повышалась на 10 %. Более высокая трещиностойкость композита была обусловлена вовлечением механизмов бриджинга трещин нанотрубками и выдергивания отдельных нанотрубок из матрицы.
2. Разработан метод синтеза пористых керамик на основе природного минерала - бадделеита методом золь-геля. Пористые *(p=7* %) керамики из более дешевого сырья (бадделеита), с твердостью, сопоставимой с твердостью плотных керамик, имеют потенциал в различных областях применений (в качестве фильтров, катализаторов, сорбентов и др.).
3. Выявлены закономерности влияния условий синтеза и структуры (пористость, средний размер зерна, средний размер поры) наноструктурных пористых керамик ZrO2(бадделеит)-1 масс.% CaO на их физико-механические характеристики. При уменьшении пористости керамики от 38 до 7% критическая сила разрушения при сжатии бисера возрастала приблизительно в 100 раз, в таком же соотношении повышались твердость и модуль упругости керамики.
4. Установлены закономерности влияния условий осаждения хромовых покрытий с добавкой МУНТ (концентрация МУНТ в электролите, исходная форма - порошковая или таблетированная, способ диспергирования МУНТ) и структуры (морфология, размер зерна, микрошероховатость) на наноконтактные характеристики покрытий. При введении порошковой формы МУНТ в электролит в концентрациях *CNT* < 40 мг/дм3 и *CNT* > 80 мг/дм3, влияние МУНТ на наноконтактные характеристики, оцененные методом склерометрии, было несущественным, а при *CNT* = 60 - 70 мг/дм3 - значительным (твердость повышалась на 65%, а износостойкость - на 55% по отношению к чистому Сг при нормальной нагрузке на индентор *P =* 200 мН). Значения твердости и износостойкости при царапании покрытий, полученных при применении таблетированных форм МУНТ были сопоставимы или выше, чем у композитных электрохимических хромовых покрытий, полученных при введении в электролит порошковой формы МУНТ, что указывало на эффективность и экономическую целесообразность применения таблетированных форм МУНТ.

Исследовано влияние размерных факторов (глубина отпечатка или царапины, размеры локально сдеформированной области, размер зерна) на наноконтактные характеристики пористых керамик на основе бадделеита и гальванических покрытий Сг/МУНТ. Для керамик с пористостью *р =* 7-18 % наблюдался классический размерный эффект снижения твердости с ростом глубины отпечатка (от 27 до 85% при 200 ^ *h* ^ 1000 нм). Для высокопористой керамики *(р* — 38 %), напротив, по мере углубления индентора твердость увеличивалась (на ~ 47%), что может быть связано с уплотнением структуры под индентором. Для композитного покрытия Сг/МУНТ твердость возрастала на ~ 1,5 ГПа при снижении контактной глубины *hc* от 1000 нм до 150 нм и была выше на ~ 2 ГПа твердости чистого электролитического Сг в данном диапазоне глубин тестирования. При изменении концентрации нанотрубок износостойкость повышалась на 20 - 30% в условиях снижения нормальной нагрузки на индентор в испытаниях склерометрией с P1=280 мН до P2=200 мН.