**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего**

**образования**

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

****

На правах рукописи

Пирожкова Татьяна Сергеевна

**СТРУКТУРА, СВОЙСТВА и технология синтеза  
НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК С УЛУЧШЕННЫМИ  
ТРИБОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

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



**СОДЕРЖАНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ 4](#bookmark1)

[ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ, ПОСВЯЩЕННОЙ СТРУКТУРЕ И](#bookmark14)

СВОЙСТВАМ ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК И ПРОЦЕССАМ, ПРОИСХОДЯЩИМ ПРИ СУХОМ ТРЕНИИ 9

1. Керамические материалы 9
2. Типы керамик и их применение 9
3. Инженерные керамики и их свойства 12
4. [Способы получения и свойства инженерных керамик на основе диоксида](#bookmark19)

циркония 22

1. Механохимический синтез 23
2. [Особенности формования и спекания 26](#bookmark25)
3. Специфика электроформования 32
4. Структура и свойсва нанокерамических композитов 36
5. [Трение и износ в различной масштабной шкале 41](#bookmark31)
6. [Факторы, влияющие на трение и износ 46](#bookmark33)
7. [Закономерности влияния внутренних размерных факторов (химический](#bookmark35)

состав, фаза, углеродные нанотрубки, структурные размерные эффекты) трибологические характеристики 46

1. [Закономерности влияния внешних размерных факторов (нормальной](#bookmark36) [нагрузки в единичном наноконтакте) и внешних размерных эффектов (параметров](#bookmark36) [шероховатости поверхности, формы вершины индентора, характерных размеров](#bookmark36)

локально сдеформированной области материала под ним) 50

1. Механизмы трения и износа в керамиках 53
2. [Выводы по первой главе и постановка цели работы 61](#bookmark40)

[ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ 64](#bookmark42)

1. [Объект исследования 64](#bookmark44)
2. Методика исследования трибологических свойств 66

[ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ИНЖЕНЕРНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА БАДЕЛЕИТА 70](#bookmark51)

1. [Технологии синтеза наноструктурированной керамики на основе ZrO2 70](#bookmark52)
2. [Синтез бисера из наноструктурированного ZrO2 методом сферификации....82](#bookmark55)
3. [Использование искрового плазменного спекания (SPS) в технология](#bookmark57)

армирования керамик углеродными нанотрубками 93

1. [Разработка технологии синтеза электроформованных композитных](#bookmark61)

филаментов 100

1. [Краткие выводы по результатам Главы 3 108](#bookmark66)

[ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРЕНИЯ И ИЗНОСА ЦИРКОНИЕВЫХ](#bookmark68) [НАНОКОМПОЗИТОВ НА УРОВНЕ ЕДИНИЧНЫХ НАНО- И СУБМИКРО­](#bookmark68)

КОНТАКТОВ 110

1. [Изучение закономерностей трения и износа на нано- и субмикроуровне ...110](#bookmark71)
2. [Исследование влияния фазового состава на доминирующие](#bookmark78)

[микромеханизмы пластической деформации и их смену в условиях сухого трения ....127](#bookmark78)

1. [Краткие выводы по результатам Главы 4 138](#bookmark81)

[ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ 141](#bookmark82)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 143](#bookmark84)

ПРИЛОЖЕНИЕ Акт использования результатов диссертационной работы 155

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность темы**

Современная техника предъявляет высокие требования к механическим и трибологическим свойствам) материалов, которые необходимы для длительной безотказной работы ответственных деталей, устройств и оборудования. В связи с этим особый интерес представляют новые нанокомпозитные керамики, позволяющие добиться повышение характеристик материала за счет его наноструктурирования и добавления наноразмерных добавок. Инженерные керамики на основе стабилизированного диоксида циркония образуют важный класс материалов с уникальным комплексом свойств и широким спектром приложения - от подшипников скольжения и запорной арматуры до зубных имплантатов, от высокопроизводительных режущих инструментов до искусственных тазобедренных суставов. В этих и многих других инженерных приложениях прочностные и трибологические характеристики керамики имеют первостепенное значение. Макроскопическое трение и износ определяются закономерностями их поведения в трибо-нано-контактах, что показано в классических работах Д. Тэйбора, И. Крагельского, Я. Исраэлишвили, Б. Дерягина, Б. Бушана и др. В свою очередь, механические и трибологические свойства материалов в наноконтактах зависят от химического и фазового состава, микроструктурных особенностей (размера зерен, структуры межзеренных и межфазных границ, пористости и др.), размерных характеристик и условий нагружения. Особенности трибопроцессов, происходящих на уровне единичных наноконтактов, важны и в научном, и в практическом плане, но они слабо изучены в композитных керамиках, в частности, керамиках на основе диоксида циркония.

Привлекательной особенностью циркониевых керамик является возможность управления их свойствами благодаря полиморфизму. Варьируя соотношение фаз - моноклинной (m), тетрагональной (t) и кубической (с), тип и химический состав стабилизаторов и различных примесей, способы и режимы формования и спекания, можно менять физико-механические и трибологические характеристики циркониевой керамики в широких пределах. При этом, большой интерес представляет управление фазовым составом, структурой и служебными свойствами композиционных материалов на основе ZrO2 за счёт наноструктуризации материала и создания различных нанокомпозитов на их основе.

**Цель работы**

Разработка способов получения наноструктурных композитных керамик нового поколения на основе ZrO2 с улучшенными трибологическими и механическими свойствами.

**Задачи**

1. Установить закономерности влияния химического состава и условий синтеза, методов наноструктурирования, формования и спекания на фазовый состав, зеренную структуру, состояние межфазных и межзеренных границ на механические и трибологические свойства, а также устойчивость к гидротермальной деградации следующих нанокомпозитных материалов на основе ZrO2:

* наноструктурные керамики с содержанием СаО 0-10 мол. %, используемого для стабилизации метастабильной тетрагональной фазы;
* наноструктурные керамики, легированные Nb2O5 0-5 мол. %, в качестве ингибитора процессов старения и деградации структуры;
* наноструктурные ZrO2 керамики с примесью SiO2 0-5 мол. % (имеющейся в исходном сырье - природном минерале бадделеите или вводимой для облегчения формования и спекания керамик);
* наноструктурные ZrO2 керамики, упрочненные частицами AI2O3;
* наноструктурные ZrO2 керамики, армированные углеродными нанотрубками

(УНТ);

* нанокомпозитные керамики, содержащие нановолокна ZrO2, полученные электроспинингованием.

1. Установить закономерности влияния внутренних структурных и размерных факторов: (морфологии и размеров отдельных фаз) на механические и трибологические свойства на субмикро- и наноуровне.
2. Установить закономерности влияния на величину статического и динамического коэффициента трения на нано- и субмикроуровне внешних факторов: нормальной нагрузки в единичном наноконтакте и внешних размерных эффектов (параметров шероховатости поверхности, и характерных размеров локально деформированной области материала в процессе исследования единичных наноконтактов).
3. Установить и разделить вклады различных составляющих (адгезионного, деформационного и др.) в динамическом коэффициенте трения в различных парах трения с нанокомпозитными керамиками.

**Научная новизна**

1. У становлены закономерности влияния химического и фазового состава, условий синтеза и спекания, внутренних структурных размерных факторов стабилизированной наноструктурной циркониевой керамики (размеров и формы зерен, отдельных фаз, пор, нановолокнистых армирующих компонентов) на динамику локального деформирования. Эти закономерности позволили выявить их оптимальную комбинацию для улучшения характеристик фрикционного поведения материала.
2. Установлено, что увеличение содержания CaO - стабилизатора тетрагональной фазы ZrO2 - от 1 % до 6,5 мол. % приводит к росту доли тетрагональной фазы и уменьшению коэффициента трения *f* при постоянной величине нормальной силы *Fn* и прочих равных условиях. Показано, что при постоянной величине *Fn* величина *f* возрастает с уменьшением прочности материала контртела в исследованном ряду пар трения - керамика на основе ZrO2 в контакте со следующими материалами: монокристаллический кремний, керамика на основе ZrO2, политетрафторэтилен, монокристаллический алюминий.
3. Армирование матрицы ZrO2 многослойными углеродными нанотрубками увеличивает прочность на 10%, снижает коэффициент трения на 5% и смещает минимум коэффициента трения в область больших нагрузок
4. Добавление Nb2O5 в количестве до 0,5-1 % приводит к ингибированию гидротермальной деградации.
5. Предложены и верифицированы микромеханизмы сухого трения и износа циркониевых нанокомпозитных керамик на нано- и субмикроуровне в различных парах трения, позволяющие предсказать структурные изменения и износостойкость. Показано, что при малых нагрузках в единичных наноконтактах доминирующим является адгезионный механизм трения. При увеличении *Fn* доля адгезионной составляющей падает, а деформационной - растет. Определены критические значения *Fn* для перехода от одной моды трения к другой в зависимости от доли стабилизатора и микрошероховатости поверхности.

**Практическая значимость**

1. Разработаны составы и способы получения циркониевых нанокомпозитных керамик из природного отечественного сырья - бадделеита, который в 7-10 раз дешевле искусственно синтезированного диоксида циркония
2. Тонкий помол до размеров кристаллитов t-фазы 3 нм, с-фазы 6 нм и m-фазы 8 нм, а также добавление SiO2 в количестве до 1 мол. % позволили снизить температуру спекания до 1200 ОС против традиционных 1450 - 1500 ОС, уменьшить рекристаллизационный рост зерен в керамике и продолжительность спекания на 20-30 *%.*
3. Определены режимы плазменно-искрового спекания, обеспечивающего баланс между повышением плотности до 0,9 от теоретической и сохранением размеров зерна при спекании 80± 20 нм в t-фазе и 110 ± 25 нм в m-фазе.
4. Разработан и запатентован способ изготовления керамического бисера диаметром около 1 мм из природного ZrO2, стабилизированного CaO в тетрагональной форме.
5. Установлены закономерности влияния параметров микроструктуры керамик с разными стабилизирующими и армирующими добавками, а также внутренних и внешних размерных факторов на параметры сухого трения и износа на нано- и субмикроуровне, что позволяют предсказывать скорость износа, а также вырабатывать рекомендации по оптимальной величине микрошероховатостей с целью увеличения несущей способности и срока службы трущихся пар.

**Основные положения, выносимые на защиту**

1. Установленные закономерности влияния химического и фазового состава, морфологии и размера отдельных фаз нанокомпозитной керамики на основе ZrO2 на трибологические свойства, показавшие снижение локальной деформации и коэффициента трения с уменьшением доли m-фазы и увеличением доли метастабильной (t) фазы.
2. Установленные закономерности влияния УНТ и нановолокон из ZrO2 на структуру и свойства нанокомпозитов.
3. Разработанные составы и технологические основы получения

нанокомпозитных циркониевых керамик с пониженным коэффицентом трения и повышенной стойкостью к износу и деградации.

1. Выявленные закономерности влияния шероховатости и размера зоны

локального деформирования (в диапазоне от 50 нм до 250 мкм) на динамический

коэффициент трения в парах керамика-керамика.

1. Установленные закономерности и критические условия для смены

микромеханизмов сухого трения и износа при увеличении нормальной нагрузки и характерного размера наноконтакта от преимущественно адгезионного к деформационному механизму.

**Достоверность**

Достоверность изложенных результатов обеспечивается применением современных методов и методик исследования: рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, зондовая микроскопия, оптическая микроскопия, микрораманаская спектроскопия, методики трибоиспытаний в нано- и микрошкале и др.

**Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях:

1. IV Международная научно-практическая конференция «Наноматериалы и живые системы», Москва, 2-3 июня 2016 г.
2. Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Нальчик, Ростов-на- Дону, Грозный, 16 - 21 сентября 2017 г.
3. Вторая Всероссийская Молодежная Школа: Структура и свойства перспективных материалов. Фазовые превращения и прочность кристаллов памяти академика Г.В. Курдюмова, ФППК-2016, г. Черноголовка, 7-11 ноября 2016 г
4. Международная научно-техническая конференция, посвящённая 100-летию со дня рождения проф. Р.М. Матвеевского «Трибология - Машиностроению». ИМАШ РАН им. А.А. Благонравова. 2016.

**Публикации**

По материалам работы опубликовано 10 печатных работ (из них 7 в журналах из перечня ВАК, в изданиях Web of Science, Scopus - 7).

**Объем работы**

Диссертация включает введение, четыре главы, основные выводы и результаты, список литературы (163 наименования). Работа изложена на 154 страницах основного текста, содержит 98 рисунков, 19 таблиц и 1 приложение.

**Личный вклад автора в работу**

Автор участвовал в постановке цели и задач исследования, проведении анализа научной литературы. Самостоятельно проводил синтез и отработку режимов спекания керамик, эксперименты по исследованию свойств и обработке полученных результатов. Принимал активное участие в обсуждении полученных результатов и написании научных статей.

**Благодарности**

Работа выполнена при поддержке гранта: Государственное задание Министерства образования и науки РФ № 16.2100.2017/4.6.

**ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ**

1. Разработаны составы и технологии получения циркониевых нанокомпозитных керамик из природного отечественного сырья - бадделеита, который в 7-10 раз дешевле искусственно синтезированного диоксида циркония.
2. Разработан и запатентован способ изготовления нанокомпозитного керамического бисера из бадделеита с конкурентными механическими свойствами.
3. Разработана методика получения нановолокнистого ZrO2, основанная на электроформовании из раствора ацетилацетоната циркония и связующего полимера полиакрилонитрила промежуточных гибридных волокон с последующей их термической обработкой.
4. Установлены закономерности влияния условий синтеза, химического состава и внутренних структурных размерных факторов на микроструктуру и свойства разработанных материалов (плотные наноструктурные ZrO2 керамики с различным содержанием СаО, от 0 до10 мол. %; наноструктурные керамики с примесью Nb2O5 от 0 до 5 мол. %; наноструктурные ZrO2 керамики с примесью SiO2 для облегчения технологических условий формования и спекания керамик), наноструктурные композиты с углеродными нанотрубками.
5. Определены закономерности влияния химического и фазового состава, а также внутренних структурных размерных параметров на динамику локального деформирования при нормальном и латеральном нагружении в диапазоне сил от 100 до 1000 мН. Установлено, что наименьший коэффициент трения *f* и износ (при нормальной силе от 3,6 до 42 мН) достигаются при концентрациях СаО мол. 6,5% и Nb2O5 ~ 1мол.-%. Наибольшие значения *f* наблюдались в керамиках, содержащих SiO2, с размером зерен в интервале 200-330 нм,. Увеличение доли m-фазы свыше 95% при концентрации Nb2O5 более 1,5% приводит к резкому падению величины нанотвердости и росту значений *f* примерно в 3 раза.
6. Установлены закономерности влияния на величину *f* внешних размерных факторов: величины приложенной силы, шероховатости поверхности, геометрии зонда, объема локально сдеформированной зоны). Выявлен и количественно охарактеризован рост коэффициента трения с ростом шероховатости. Так, например, в керамике с 6,5% СаО, при росте *Ra* от 5 до 25 нм *f* увеличивается на 50%.
7. Определена зависимость коэффициента трения от характерного размера локально деформируемых объемов для различных типов керамики на основе диоксида циркония и других материалов в контакте с керамикой на основе ZrO2 в диапазоне нормальных сил от

100 мкН до 1 Н). Показано, что с ростом нормальной силы динамический коэффициент

трения для всех исследованных керамик вначале резко падает, а затем начинает плавно

*\**

нарастать, т.е. имеет вид зависимости с характерным минимумом при некоторой силе *F* (например, для керамики с 6,5% СаО *F\*=* 30 мН).

1. Выявлено влияние фазового состава керамики с различным содержанием m, t, с - фаз на трение и износ в наношкале. При увеличении содержания моноклинной фазы до 95% во всем исследованном диапазоне нормальных нагрузок (от 10 мкН до 1 Н) в циркониевой керамике, стабилизированной CaO, при различном содержании Nb2O5 наблюдалось увеличение коэффициента трения практически в 3 раза (с 0,045 ± 0,005 до 0,119 ± 0,008).
2. Охарактеризован износ в микро- и наношкале, влияние типа материала, геометрии вершины зонда; масштабного фактора на кинетику характеристик, определяющих износ материала. Выявлены корреляции характеристик трения, локальной деформации и износа в макро-, микро- и наношкале.

Разделены вклады и определены количественные доли адгезионной и деформационной составляющих в коэффициенты трения и износа исследуемых керамик на субмикро- и наноуровне в различных условиях локального нагружения.