

На правах рукописи

ПОЗДЕЕВА ТАТЬЯНА ЮРЬЕВНА

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ
АНИЗОТРОПНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ ПРИ ГЕЛЕВОМ ЛИТЬЕ**

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь – 2023

Работа выполнена на кафедре «Механика композиционных материалов и конструкций» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ФГАОУ ВО «ПНИПУ»).

Научный руководитель	<i>Порозова Светлана Евгеньевна</i> доктор технических наук, доцент, профессор ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»
Официальные оппоненты:	<i>Гынгазов Сергей Анатольевич,</i> доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск
	<i>Тарасовский Вадим Павлович,</i> кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории керамических и композиционных материалов Инжинирингового центра мобильных решений, ФГБОУ ВО "Российский технологический университет" (МИРЭА), Лауреат Премий РФ, г. Москва
Ведущая организация	ООО Научно-технический центр «Бакор», г. Москва

Защита диссертации состоится «07» декабря 2023 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д ПНИПУ.05.16 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 423б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://pstu.ru> Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Автореферат разослан «05» октября 2023 г.
Ученый секретарь диссертационного совета
Д ПНИПУ.05.16, канд. техн. наук

В. Б. Кульметьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. На сегодняшний день создание новых композиционных материалов (КМ) является передовым направлением в области прикладного материаловедения. Например, повышение ресурса рабочих узлов и агрегатов в различных установках при одновременном снижении массы без изменения габаритных размеров необходимо для их эксплуатации в агрессивных условиях. Решением указанной проблемы может служить разработка керамических КМ, свойства которых можно улучшать не только за счет введения различных добавок, но и варьированием условий синтеза исходных компонентов. Однако создание новых видов КМ требует понимания не только особенностей используемых технологий, химической природы взаимодействия и совместимости исходных компонентов матрицы и наполнителя в зависимости от их объемного соотношения, но и физико-механических процессов, происходящих внутри материала.

Возрастает актуальность исследований композитов с анизотропной структурой в виду того, что они открывают возможность получения новых характеристик в узкоспециализированном применении. Анизотропия может быть достигнута путем точного контроля положения и ориентации дисперсной фазы в композитах. Управление анизотропией с помощью электрических, магнитных или ультразвуковых полей в процессе формирования материала можно использовать в различных технологиях производства деталей машин.

Степень разработанности темы. В настоящее время из-за возросших технологических требований в машиностроении и высоких технологиях все большую распространенность и востребованность демонстрируют материалы, которые включают в себя углеродные наноструктуры, в частности, углеродные одностенные (ОУНТ) или чаще многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Известны работы ряда отечественных (В.П. Мешалкин, Н.А. Федосова) и зарубежных (H. Porwal, W. Wang, B. Yazdani, K. Tsuda, L.S. Walker, Y. C. Fan) авторов по формированию углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) с высокими механическими, тепло- и электропроводными свойствами. Для реализации контролируемого управления структурой материала и его составляющими с целью получения анизотропных физико-механических свойств разные группы ученых (V. G.Harris, H. L. Ferrand, D. Calle, T. Kim, J. Tumpane, С. А. Шахов и др.) используют различные технологические приемы, одним из которых является приложение магнитных полей (МП) с целью направленного ориентирования армирующих структур материала внутри его объема. Анализ литературы показал, что основная масса опубликованных работ посвящена ориентированию МУНТ в полимерных или металлических матрицах

и под воздействием сильных МП, тогда как ориентация МУНТ в объеме керамических матриц на данный момент еще недостаточно изучена как у отечественных авторов, так и у зарубежных.

Работа выполнена в рамках грантов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (договор № 20-33-90085, руководитель Порозова С.Е., исполнитель Поздеева Т.Ю.), Фондом содействия инновациям в рамках программы «У.М.Н.И.К.» (договор № 16149ГУ/2020 от 24.12.2020, руководитель-исполнитель Поздеева Т.Ю.), Министерством образования и науки Пермского края в рамках акселератора «Большая разведка» (договор №Д-26/237 от 28.12.2021, руководитель-исполнитель Поздеева Т.Ю.).

Объект исследования. КМ на основе диоксидов циркония и титана (TiO_2) с направленным расположением углеродных нанотрубок.

Предмет исследования. Физико-химические процессы формирования фазового состава и микроструктуры УККМ при использовании гелевого литья, воздействия сверхнизким МП и искрового плазменного спекания (ИПС).

Цель – разработка УККМ с анизотропной структурой методом гелевого литья под сверхнизким магнитным воздействием (МВ) и повышение их физико-механических свойств.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- изучить условия формирования водных углеродсодержащих суспензий в зависимости от вида ПАВ и МУНТ;
- исследовать закономерности получения углерод-керамических суспензий и влияние их состава на реологические свойства суспензий для гелевого литья;
- определить условия МВ при осуществлении гелевого литья и обезвоживании отформованных заготовок;
- получить серии образцов методами ИПС и спекания в инертной атмосфере;
- провести исследование анизотропной структуры и физико-механических свойств УККМ и проанализировать их зависимость от состава и объемного содержания МУНТ.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Впервые изучены закономерности формирования углерод-керамических суспензий и заготовок на их основе из ультрадисперсных порошков диоксида циркония и TiO_2 под воздействием низкочастотного ультразвукового излучения и сверхнизкого постоянного магнитного поля.
2. Показано, что воздействие МП обеспечивает поворот и фиксацию МУНТ в керамической заготовке и при проведении ИПС позволяет формировать анизотропную структуру композита в соответствии с конфигурацией МП.

3. Получены УККМ с тремя типами матриц ($ZrO_2-3Y_2O_3$, $ZrO_2-3Y_2O_3-0,3CuO$, TiO_2). Добавка МУНТ к $ZrO_2-3Y_2O_3$ и $ZrO_2-3Y_2O_3-0,3CuO$ повышает трещиностойкость K_{IC} до 22-27 МПа \times м^{1/2}, что выше K_{IC} стандартного материала в 3 раза. Добавка МУНТ к TiO_2 снижает удельное электросопротивление с $(5\pm 1)\cdot 10^{-2}$ до $(2,2\pm 0,4)\cdot 10^{-2}$ Ом \cdot см и коэффициент трения - f_H с 0,30 до 0,21.

4. Установлено формирование из стеклофазы материала $ZrO_2-3Y_2O_3-0,3CuO$ ($Z3Y0.3CuO$), полученного в восстановительной среде при ИПС, кристаллических фаз, содержащих углерод, медь, иттрий, хлор.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что изучены представления контролируемого управления структурой и фазовым составом материала с помощью сверхнизких МП на этапе компактирования и ИПС порошковых смесей.

Практическая значимость.

1. Разработана технологическая схема гелевого литья керамики, совмещенная со сверхнизким МВ (5-10 мкТл), что обеспечивает получение УККМ с анизотропной структурой углеродного наполнителя в двух взаимно перпендикулярных направлениях в объеме материала (патент РФ № 2775926).

2. Разработан УККМ с анизотропной структурой с повышенными физико-механическими свойствами: K_{IC} до 27 МПа \times м^{1/2}, $f_H\sim 0,2$, $R=(2,2\pm 0,4)\cdot 10^{-2}$ Ом \cdot см (протокол испытаний от лаборатории твердотельных электрохимических систем ФИЦ ПХФ и МХ РАН по измерению удельного электросопротивления УККМ в зависимости от состава).

3. Разработаны рекомендации по синтезу керамики ИПС в восстановительной среде из порошков $ZrO_2-3Y_2O_3$, $ZrO_2-3Y_2O_3-0,3CuO$, TiO_2 с сохранением анизотропии структуры конечных компактов.

Методология диссертационного исследования. В процессе формулирования целей и задач исследования, при постановке экспериментальной части, а также при анализе научных трудов отечественных и зарубежных авторов в области синтеза анизотропных керамических материалов с использованием МП, была выдвинута рабочая гипотеза о том, что направленность МУНТ может быть сформирована в водной углерод-керамической суспензии при воздействии сверхнизким МП при реализации процесса гелевого литья суспензии. Методология работы включала следующие этапы:

-изготовление формы для гелевого литья, позволяющей включать в конструктив постоянные магниты;

-исследование влияния МП на МУНТ в жидкой среде и возможности получения заготовок УККМ под МП;

-исследование анизотропии и физико-механических свойств УККМ;

Методы исследования. Для исследования состава и свойств исходных компонентов и полученного УККМ использованы современные методы и стандартизированные методики работы на современном лабораторном оборудовании.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технологическая схема синтеза УККМ с помощью гелевого литья под МП с последующим ИПС.

2. Закономерности влияния исходного состава и МВ при гелевом литье на величину усадки во время ИПС.

3. Особенности формирования анизотропной структуры с помощью МП.

4. Процессы фазообразования после ИПС для УККМ на основе $ZrO_2 \cdot 3CuO$.

5. Зависимость структурных и физико-механических свойств УККМ от состава, объемного содержания МУНТ и типов воздействий.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается использованием современного оборудования и стандартных методик исследования. Полученные экспериментальные данные не противоречат теоретическим положениям материаловедения и порошковой металлургии.

Личный вклад автора состоит в разработке конструктива литьевой формы из немагнитного материала со встраиваемыми магнитами, синтез исходного сырья и экспериментальных образцов с различным соотношением керамической матрицы и МУНТ, исследовании структуры КМ и его исходных компонентов, в обработке полученных экспериментальных данных, в написании научных статей и патентов.

Апробация результатов. Основные положения диссертационной работы докладывались на: Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения», посвященной 85-летию со дня рождения академика РАН В.Н. Анциферова (Пермь, 2018); Открытых научно-технических конференциях (ОНТК) АО Чепецкого механического завода (Глазов, 2019, 2021); Всероссийских научно-практических конференциях с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ (Пермь, 2019, 2021); 9-й Международной научно-практической конференции «Современные материалы, техника и технология» (Курск, 2019); IV международной научно-практической конференции «Технология машиностроения и материаловедение» (Новокузнецк, 2020); VI Международной научной конференции по химии и

химической технологии (Иваново, 2021); Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2021); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2021» (Санкт-Петербург, 2021), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 2022), IV Байкальском материаловедческом форуме (Улан-Удэ, 2022); VII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 50-летию академической науки на Урале «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2022); Международной научно-технической конференции, посвященной 135-летию изобретения Н.Г. Славяновым электродуговой сварки плавящимся электродом (Пермь, 2023); XXXV Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 работы, из которых 7 статей в журналах из Перечня ведущих рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 2 – в журналах, цитируемых в международных базах данных Web of Science/Scopus, 14 материалов конференций и тезисов докладов на российских и международных конференциях. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация включает введение, 5 глав, выводы, список использованной литературы (215 наименований). Работа изложена на 151 странице основного текста, содержит 64 рисунка, 16 таблиц, 9 формул и 8 приложений.

Благодарности.

Автор выражает признательность научному руководителю, д.т.н., доценту, профессору кафедры МКМК Порозовой С.Е. за руководство при выполнении работы, д.т.н., доценту Каченюку М.Н., д.т.н., доценту Караваяеву Д.М., к.х.н., ст. научн. сотр., Архиповой Е. А., д.х.н., гл. науч. сотр., Шкерину С.Н., к.х.н. зав. лаборатории Левченко А.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы исследования, указаны цели и задачи, сформулированы научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации, объеме и структуре диссертационной работы.

В первой главе диссертационной работы представлен литературный обзор современных методов получения УККМ, а также энергетических способов воздействия на материалы в процессе их синтеза. Рассмотрены основные функциональные свойства УККМ и их области применения в

современном машино– и приборостроении в зависимости от свойств. Показано, что одним из перспективных направлений является формирование анизотропных свойств КМ и управление их структурой на этапе синтеза.

Во второй главе приведены материалы, реагенты и оборудование, использованные для выполнения исследований по теме работы. В соответствии с поставленными задачами, представлены методы синтеза исходных компонентов и компактов: синтез нанопорошков по золь-гель технологии, деагломерация МУНТ жидкофазной эксфолиацией (ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т), шликерное литье под сверхслабым МП.

Для исследования свойств исходного сырья использованы метод турбидиметрии для оценки седиментационной устойчивости углеродсодержащих суспензий (фотоэлектрический фотометр КФК-3-01). Для изучения среднего размера агломератов в углеродсодержащих суспензиях использовали фотонную корреляционную спектроскопию на дифракционном анализаторе ANALYSETTE 22 NanoTec (FRITSCH, Германия). Анализ удельной поверхности керамических порошков проводили методом тепловой десорбции азота на установке СОРБИ-М Sorbi 4.1. (ЗАО «МЕТА», Новосибирск). Оценку седиментационной устойчивости шликерных масс осуществляли по высоте отделившейся связки. Измерение реологических свойств шликеров проводили с использованием реометра с цилиндрической системой K1 Rheotest RN4.1 (Messgerate Medingen GmbH, Германия). Плотность и пористость компактов УККМ измеряли методом Архимеда. Для изучения фазового состава использовали методы КР-спектроскопии на многофункциональном спектрометре SENTERRA (Bruker) и рентгеноструктурного анализа на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 (Россия) и XRD-6000 (Shimadzu, Япония).

Для исследования микроструктуры изломов в плоскости и объемного распределения МУНТ в УККМ использованы методы сканирующей электронной микроскопии (на сканирующих электронных микроскопах TESCAN VEGA (Чехия) и Quattro-C Thermo Fisher Scientific (USA)) и на микрофокусной системе рентгеновского контроля с функцией компьютерной томографии Nikon Metrology XT H 225+180 ST (Япония) в секторе наноминералогии ФГАОУ ВО ПГНИУ (г. Пермь, Россия). А также методы атомно-силовой (атомно-силовой микроскоп Solver Next (НТ–МДТ, Россия)), оптической и USB- микроскопии (USB–микроскоп «Digital microscope sititech (Dewang) CS02-1000X» (Китай)).

Исследование морфологии МУНТ выполнено в лаборатории катализа и газовой электрохимии МГУ им. Ломоносова (г. Москва, Россия) на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 F UHS/Cs (Япония).

Синтез УККМ проводили ИПС (установка Dr. Sinter SPS – 1050 (SPS Syntex, Inc., Япония) и изотермическим спеканием в вакууме.

Физико-механические свойства образцов на основе $ZrO_2-3Y_2O_3$ и TiO_2 с добавлением МУНТ и без исследовали с помощью метода испытаний на износостойкость на лабораторной машине для трибологических испытаний по схеме «шарик–диск» в соответствии с ASTM G99–03 в лаборатории создания новых композиционных материалов ФГАОУ ВО ПНИПУ (г. Пермь, Россия), удельное электросопротивление изучали методом импедансной спектроскопии в лаборатории твердотельных электрохимических систем ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка, Россия) с использованием импедансметра Р-40Х «Элинс» с четырёхэлектродной измерительной ячейкой (Россия).

Измерение твердости (HV) проводили методом индентирования на твердомере DuraScan 20 G5 (Австрия) с нагрузкой 10 кг в автоматическом режиме в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 и на твердомере Виккерса при нагрузках (1 (9,81), 5 (49), 10 (98,1) кгс(Н)). В соответствии с поставленными задачами и целями при изучении объектов исследования был задействован комплекс современного научно-технического оборудования ЦКП «Порошковое материаловедение» и лаборатории создания новых композиционных материалов ФГАОУ ВО ПНИПУ.

В третьей главе приведены экспериментальные исследования исходного сырья, используемого в технологии получения УККМ.

Для получения углеродсодержащей суспензии использованы МУНТ торговых марок «Таунит–МД» (негидрофилизированные) и «Таунит-М» (гидрофилизированные) производства ООО «НаноТехЦентр», (г. Тамбов). Исследовано 4 вида диспергирующих сред. Синтезированы серии суспензий на основе водных растворов поливинилового спирта (ПВС) и Твин-80 (Т–80) для введения в керамические порошки. С помощью метода турбидиметрии показано, что суспензии на основе «Таунит–МД» во всех вариантах, использованных диспергирующих сред, имеют лучшую стабильность и более высокую оптическую плотность, чем суспензии с «Таунит-М».

Для приготовления шликерных масс использовали порошки на основе диоксидов циркония следующих марок: ДЦИ–1 (ТУ344–2000, АО «ЧМЗ», Россия), Tosoh TZ–3Y-E (Tosoh Corp., Япония), ЦИО–7–10–80 (ТУ 1–595–2–659–2002, Россия), $ZrO_2-3Y_2O_3$ (синтезирован в лабораторных условиях по золь-гель технологии) и TiO_2 (ТУ 6–09–3811–79, осч. 7–3). Гомогенизации

смеси из углеродсодержащей жидкой и керамосодержащей твердой фаз добивались с помощью ультразвукового диспергирования. В качестве гелеобразователя применяли 3%-ный водный раствор ПВС. Соотношение жидкой и твердой фаз в шликерах составляло 1:2.

В ходе проведения гелевого литья с серией шликеров установлено, что наиболее технологичным является порошок, синтезированный в лабораторных условиях. $ZrO_2-3Y_2O_3$ характеризуется меньшей степенью удержания воды из связки, что ускоряет процесс формования образцов. Для шликеров на основе $ZrO_2-3Y_2O_3$ и TiO_2 среднее время формования составляет 5-10 мин, для шликеров на основе остальных порошков 45-60 мин. Установлено, что Т-80 позволяет получать углерод-керамические шликера с хорошо диспергированными нанотрубками в объеме.

В четвертой главе описано влияние условий синтеза на поведение материала в процессе его получения и на конечную структуру. Показана возможность выстраивания агломератов МУНТ в объеме водной суспензии в зависимости от конфигурации МП.

Установлено, что, МУНТ независимо от среды, в которую они вводятся, способны выстраиваться даже в сверхслабых МП (5-10 мкТл). Варьирование формы магнитов и их полюсности относительно суспензий, позволяет выстраивать агломераты МУНТ в соответствии с конфигурацией МП (рис. 1).

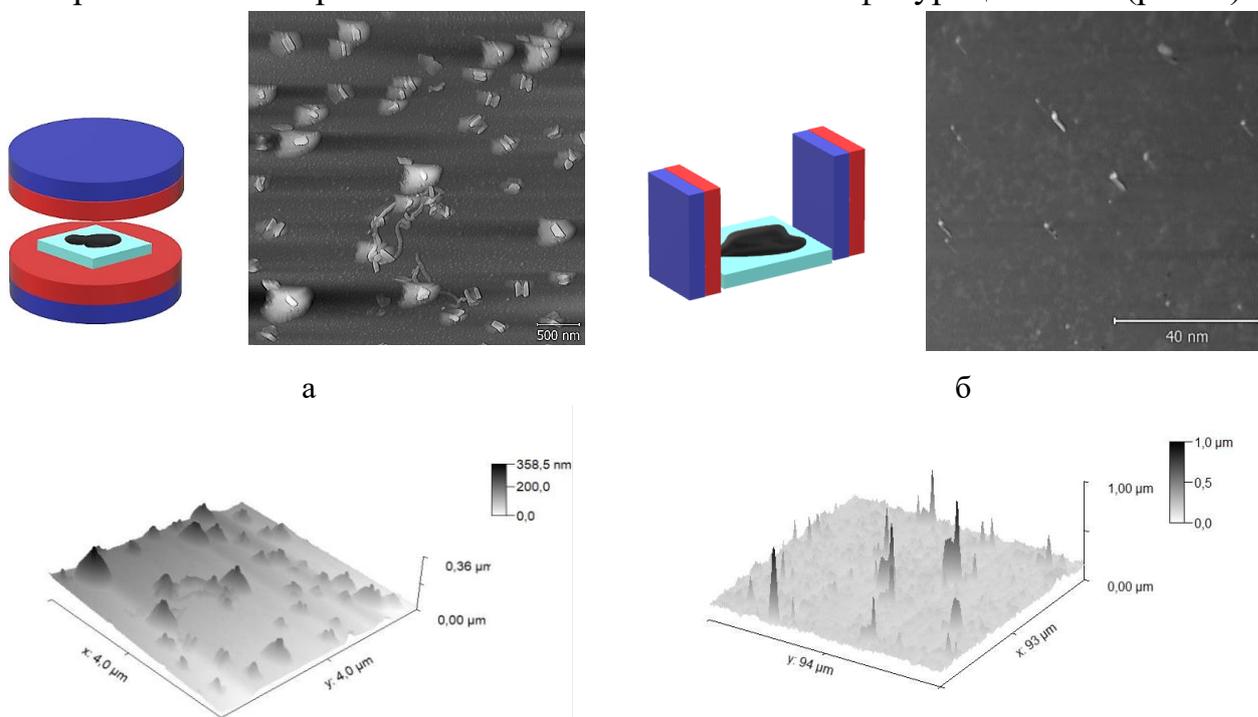


Рисунок 1 – АСМ–изображения образцов суспензий, подвергавшихся магнитному воздействию в плоскости с различным расположением магнитов: а – между одноименными полюсами круглых магнитов; б – между разноименными полюсами пластинчатых магнитов;

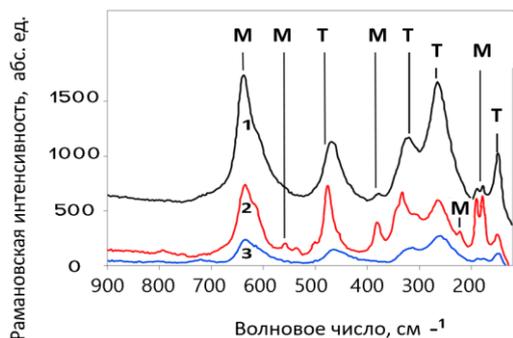


Рисунок 2—КР—спектры образцов $ZrO_2-3Y_2O_3$ /МУНТ в зависимости от типа воздействия в процессе синтеза: №1—МВ во время литья, №2—УЗД в процессе синтеза шликера, №3— без воздействий

Результаты КРС также подтвердили, что воздействие МП или УЗД оказывает влияние на кристаллическую решетку материала, изменяя соотношение и интенсивность пиков моноклинной и тетрагональной фаз матрицы на основе $ZrO_2-3Y_2O_3$ (рис. 2).

После гелевого литья компактов проводили ИПС в среде вакуума при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин., давление прессования 30 МПа для образцов на основе $ZrO_2-3Y_2O_3$ и при $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин., $P=30$ МПа для образцов на основе TiO_2 . Приложение невысоких давлений при ИПС позволяет сохранять однонаправленность агломератов. В результате анализа снимков установлено, что по всему матричному объему агломераты МУНТ под сверхслабым МВ вытягиваются от одного полюса к другому. СЭМ-изображения структуры УККМ приведены на рис. 3.

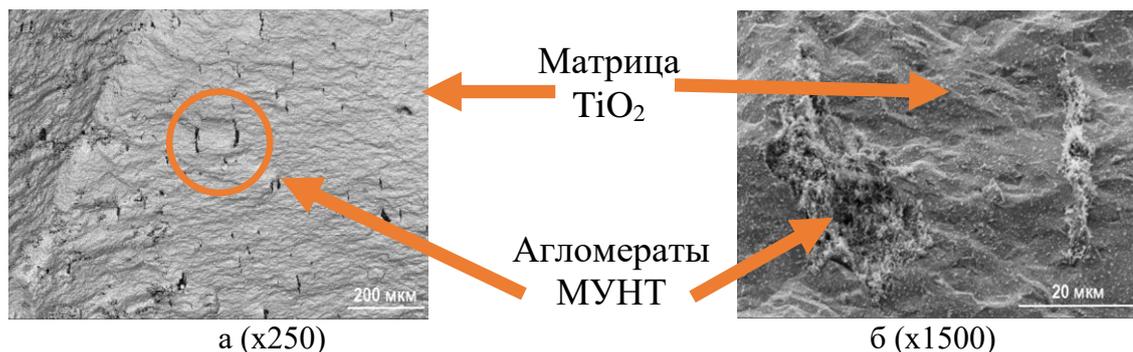


Рисунок 3—СЭМ—изображения излома спеченных образцов TiO_2 /МУНТ

Анализ кривых усадки с режимов ИПС для образцов на основе $ZrO_2-3Y_2O_3$, полученных гелевым литьем с МП, показал, что с ростом объемного содержания МУНТ, усадка уменьшается на 12 % (рис. 4).

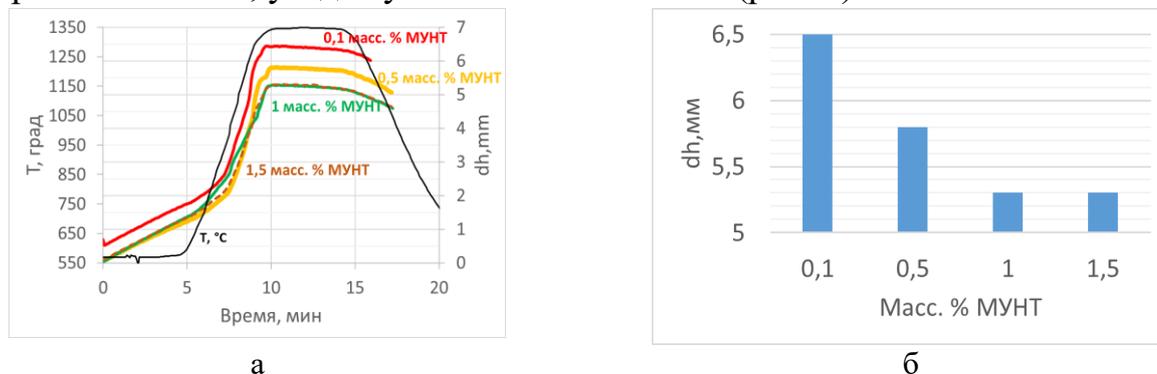


Рисунок 4 – а – зависимости кривых усадки (dh) УККМ на основе $ZrO_2-3Y_2O_3$ от содержания МУНТ (0,1; 0,5; 1,0; 1,5 масс. %); б – график величины усадки (dh) УККМ на основе $ZrO_2-3Y_2O_3$ в зависимости от содержания МУНТ (масс. %)

В пятой главе изучены физико-механические свойства УККМ и особенности естественной деструкции композитов с матрицей на основе Z3Y0.3CuO.

Полученные значения K_{IC} лежат в широком диапазоне: от 12 до 27 МПа \times м^{1/2}, в виду различного содержания МУНТ по сериям и высокой анизотропии. HV от 7 до 14 ГПа. Установлено, что анизотропия структуры зависит от направления давления прессования и различается по расположению агломератов МУНТ (рис. 5)

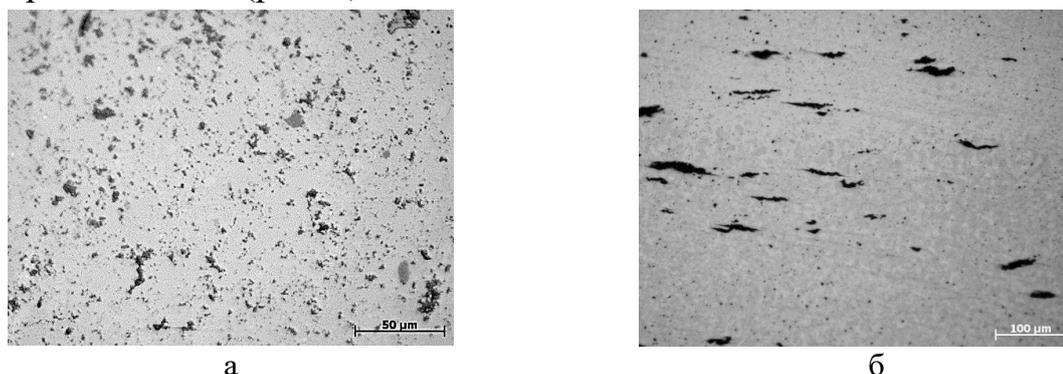


Рисунок 5 – Микроструктура образцов: а – в продольном сечении; б – в поперечном сечении

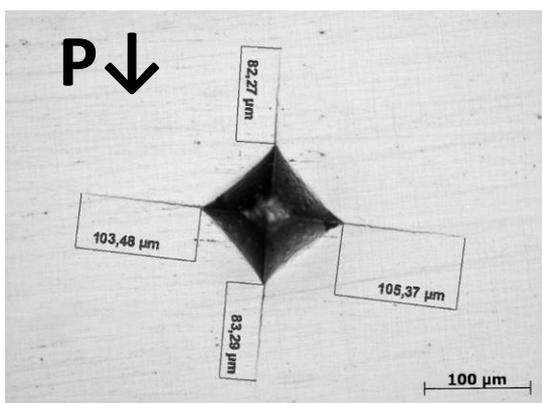


Рисунок 6 – Отпечаток индентора на поперечной шлиф-поверхности образца УККМ (x200)

K_{IC} повышаются в 1,5 раза до 22-27 МПа \times м^{1/2} от установленных известных значений, а HV остается на том же уровне, что и для чистого ZrO₂-3Y₂O₃. Оптимальное содержание МУНТ составляет от 0,05 до 0,5 масс. %.

Установлено, что материал на основе TiO₂ обладают низкой износостойкостью в сравнении с

Трещины, выходящие из отпечатков перпендикулярно и параллельно давлению прессования имеют среднюю разницу в длине 20 мкм (рис. 6).

Зафиксирована разница в значениях HV и K_{IC} : на поперечном шлифе значения меньше, чем в продольном сечении (рис. 7).

Установлена зависимость K_{IC} от содержания МУНТ в матрице. Показатели

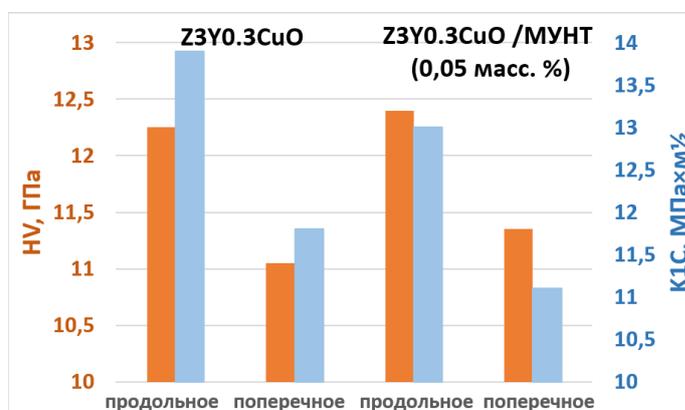


Рисунок 7 – График величины HV и K_{IC} УККМ на основе Z3Y0.3CuO в зависимости от направления поверхности образца

$ZrO_2-3Y_2O_3$. Для $TiO_2/МУНТ$ износ по массе выше в 8 раз, чем для $ZrO_2-3Y_2O_3/МУНТ$, для тех же керамических матриц без добавления МУНТ разница составляет в 5 раз. Для TiO_2 наблюдается выкрашивание материала с поверхности износа, тогда как для ZrO_2 образование бороздчатого рельефа, что свидетельствует об абразивном износе. Добавление МУНТ в керамическую матрицу (независимо от ее состава) способствует снижению коэффициента трения, однако для существенного повышения трибологических свойств в сравнении с чистой керамикой требуется подбор оптимального содержания МУНТ в матрице. Результаты трибологических испытаний 3-х серий

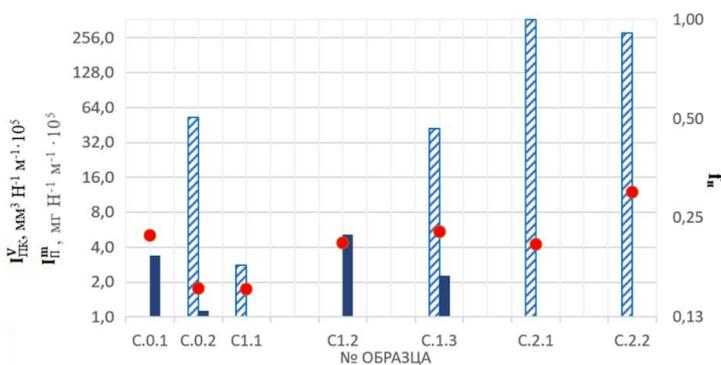


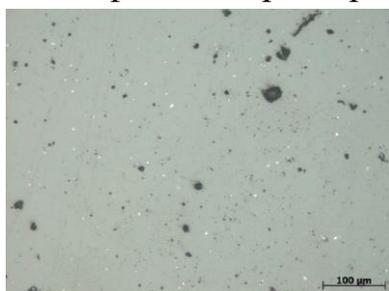
Рисунок 8 – Сравнительная диаграмма характеристик износа УККМ

различного состава по схеме «шар по диску» представлены на сравнительной диаграмме (рис. 8).

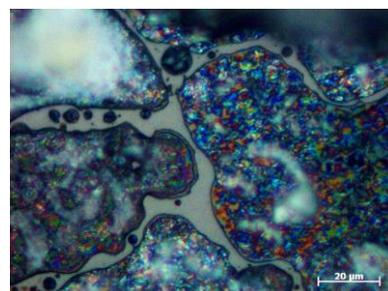
Проведено исследование зависимости удельного электросопротивления от объемного содержания МУНТ на образцах с матрицей из TiO_2 методом импедансной

спектроскопии. Установлено, что сопротивления образцов снижалось с увеличением объемного содержания МУНТ. Удельное электросопротивление для чистого TiO_2 — $(5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ Ом·см, $TiO_2/МУНТ$ (0,05 масс. %) — $(5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ Ом·см, $TiO_2/МУНТ$ (2,5 масс. %) — $(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$ Ом·см.

В результате хранения спеченных образцов на основе $Z3Y0.3CuO$ в течение 6 месяцев при температуре (до $+35$ °C) без внешнего механического воздействия произошло естественное разрушение по всему объему компактов и выделением медьсодержащей стеклообразной фазы. С помощью оптической и USB-микроскопии была изучена поверхность микрошлифов до и после разрушения, фото которой представлены на рис. 9.



а (x200)



б (x1000)

Рисунок 9 – Фотографии поверхности микрошлифов образцов УККМ на основе $Z3Y0.3CuO$: а – после ИПС; б – через 4 мес.

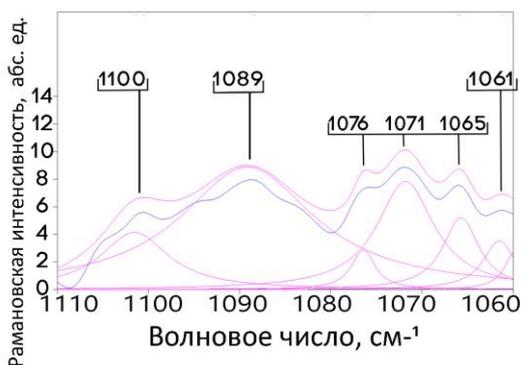


Рисунок 10—КР—спектр образца УККМ на основе Z3Y0.3CuO

Исследование с помощью энергодисперсионного, рентгеноструктурного анализа и КРС показало наличие фаз, содержащих соединения оксидов меди, иттрия, хлора (CuYO_2 , ZrOCl_2 , $\text{Cu}_6\text{YO}_8\text{Cl}$ и др.)

В спектре КР зафиксировано три пика 1056, 1070 и 1088 см^{-1} , относящиеся к моде симметричного растяжения CO^{2-} , что соответствует КР-спектру минерала декреспигниита (рис.10).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Впервые для получения анизотропных УККМ использовано сочетание гелевого литья и воздействия сверхнизким постоянным МП при формовании и обезвоживании порошковых заготовок. Установлено, что наилучшей дисперсионной средой для введения МУНТ в керамические матрицы является водный раствор неионогенного ПАВ – Т-80. Суспензия на основе ПВС может быть использована только в свежеприготовленном состоянии.
2. Установлено, что под воздействием сверхслабого МП (5-10 мкТл) агломераты МУНТ формируют паттерн, соответствующий конфигурации магнитов. Формирование анизотропной структуры происходит в жидкой среде при возможности поворота МУНТ как в углеродсодержащих суспензиях, так и в углерод-керамических при гелевом литье. Обезвоживание формовок способствует фиксации магнитного поворота агломератов МУНТ в объеме образца.
3. Методом ИПС получены серии УККМ различных составов. Установлено, что наличие МУНТ оказывает влияние на величину усадки компакта во время ИПС.
4. Анализ K_{1C} от содержания МУНТ для УККМ с матрицей на основе ZrO_2 - $3\text{Y}_2\text{O}_3$ и Z3Y0.3CuO , показал, что существует определенный оптимум содержания наполнителя, выше которого начинается деградация свойств. Оптимальное содержание МУНТ - менее 0,5 масс. %.
5. Композит на основе TiO_2 обладает низкой износостойкостью в сравнении с ZrO_2 - $3\text{Y}_2\text{O}_3$. Увеличение содержания МУНТ способствует снижению коэффициента трения с 0,3 до 0,21 и удельного электросопротивления от $(5 \pm 1) \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ до $(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.
6. Впервые показано, что во время ИПС, в присутствии добавки CuO возможно образование жидкой фазы, содержащей углерод. При кристаллизации

стеклофазы происходит выделение соединений, содержащих в различных соотношениях итрий, медь, кислород и хлор.

7. Установлено, что анизотропия полученного УККМ на основе $ZrO_2-3Y_2O_3$ и $Z3Y0.3CuO$ с помощью гелевого литья с МП, проявляется в виде различной микроструктуры материала, обусловленной расположением агломератов МУНТ в двух взаимно перпендикулярных направлениях по объему образца. Зафиксировано увеличение K_{1C} в продольном направлении шлиф-образца, в отличие от поперечного.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в изданиях ВАК РФ, в том числе, входящие Международные базы Web of Science/Scopus:

1. Кульметьева В.Б., Поздеева Т.Ю. Получение керамического композиционного материала на основе $ZrO_2-Y_2O_3$ с частицами многослойного графена искровым плазменным спеканием // Конструкции из композиционных материалов. 2018. № 4 (152). С. 5-10.

2. Влияние гидрофильных сред на характеристики диспергируемых многостенных углеродных нанотрубок / С.Е. Порозова, Т.Ю. Поздеева, Д.С. Вохмянин, Ю.А. Лаптева // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2020. Т. 22, № 2. С. 23-30.

3. Оптимизация условий получения по золь-гель методу нанопорошков диоксида циркония / С.Е. Порозова, А.Г. Рогожников, В.О. Шоков, Т.Ю. Поздеева // Новые огнеупоры. 2020. № 11. С.38-43.

Optimization of sol-gel conditions for producing zirconium dioxide nanopowders / S. E. Porozova, A. G. Rogozhnikov, V. O. Shokov, T. Yu. Pozdeeva // Refractories and Industrial Ceramics. 2021. V. 61. №6. P. 659-664. **WoS/Scopus.**

4. Роль агломератов нанопорошков в формировании структуры и свойств керамических материалов / С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева, Т.Ю. Поздеева, В.О. Шоков // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. № 4. С. 4-13.

Role of nanopowder agglomerates in forming the structure and properties of ceramic materials / S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva, T. Yu. Pozdeeva, V. O. Shokov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2021. V.62. №2. P. 226-232. **WoS/Scopus.**

5. Поздеева Т.Ю., Порозова С.Е., Шоков В.О. Влияние добавки CuO на материал системы $ZrO_2-Y_2O_3$ // Вопросы атомной науки и техники серия: Материаловедение и новые материалы. 2022. № 22 (133). С. 28-34.

6. Поздеева Т.Ю., Порозова С.Е., Лебедева А.С. Особенности исследования магнитного структурирования литых композиционных углерод-керамических

материалов // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2022. Т.24. №2. С. 23-31.

7. **Поздеева Т. Ю.**, Каченюк М.Н., Караваев Д.М. Зависимость трибологических свойств углерод-керамических материалов от состава // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2023. Т.25. №2. С. 51-59.

Статьи и материалы в других изданиях

1. **Поздеева Т.Ю.**, Мишинов Б.П., Порозова С.Е. Зависимость реологических свойств керамических шликеров на водной основе от характеристик, используемых цирконийсодержащих нанопорошков // «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ-2021»: материалы 5-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, г. Пермь, ПНИПУ, 27.09. - 01.10. 2021 г., С. 296-301.

2. **Поздеева Т.Ю.**, Порозова С.Е. Седиментационная устойчивость углеродсодержащих суспензий и композиционных шликерных масс на водной основе // тезисы докладов VI Международной научной конференции по химии и химической технологии, г. Иваново, ИХР РАН, 20-24.09.2021 г., С. 257-258.

3. **Pozdeeva T.Yu.**, Porozova S.E., Vokhmyanin D.S. Magnetic structuring of multi-walled carbon nanotubes in liquid mediums // book of abstract of XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2021», St Petersburg University. September 6-10. 2021. p.458.

4. **Поздеева Т.Ю.**, Порозова С.Е., Каченюк М.Н. Особенности консолидации углерод-керамического композиционного материала методом искрового плазменного спекания // сб. тезисов VII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 50-летию академической науки на Урале. Институт технической химии УрО РАН филиал ПФИЦ УрО РАН. Пермь, 2022. С. 99.

5. **Поздеева Т.Ю.**, Гилев В.Г., Глухов А. А. «Исследование зависимости удельного электросопротивления материала TiO_2 /МУНТ от состава» // сб. тезисов XXXV Симпозиума «Современная химическая физика», г. Туапсе, 18-28 сентября 2023. С. 209.

Патенты:

1. Патент РФ № 2775926. МПК21 С04В 35/01, С04В 35/624. Способ получения пористой проницаемой керамики / С.Е. Порозова, Б.П. Мишинов, Т.Ю. Поздеева. Заявл. 19.11.2021. Оpubл. 12.07.2022. БИ № 20.