

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
Пермский национальный исследовательский политехнический университет

*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  
(по техническим наукам)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент  
Порозова Светлана Евгеньевна

Пермь – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 УГЛЕРОД–КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (УККМ): СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ.....	11
1.1 Влияние МП и ультразвук на свойства УККМ .....	11
1.2 Свойства и области применения углерод-керамических композиционных материалов.....	15
1.3 Технологии получения углерод-керамических композиционных материалов.....	17
1.4 Роль анизотропии в формировании новых функциональных свойств композитов .....	20
1.5 Влияние стабилизирующей добавки оксида меди на свойства керамических матриц и технологию синтеза материала .....	22
1.6 Формирование электропроводящих свойств УККМ с помощью углеродного наполнителя и нестехиометрии матрицы .....	23
Выводы к главе 1 .....	27
1.7 Постановка цели и задач исследования .....	28
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	29
2.1 Синтез нанопорошков по золь-гель технологии методом прямого соосаждения солей.....	29
2.2 Измерение удельной поверхности (по методу Брунауэра, Эммета, Теллера) .....	30
2.3 Деагломерация многостенных углеродных нанотрубок жидкофазной эксфолиацией.....	30
2.4 Оценка седиментационной устойчивости углеродсодержащих суспензий турбидиметрическим методом.....	30
2.5 Получение композиционного углерод-керамического шликера.....	30
2.6 Исследование реологических характеристик шликерных масс .....	31
2.7 Оценка устойчивости шликерных масс на водной основе.....	31
2.8 Шликерное литье керамики под сверхслабым магнитным полем .....	31
2.9 Искровое плазменное спекание и изотермическое спекание керамики .....	34
2.10 Приготовление шлифов .....	34
2.11 Измерение плотности и пористости керамик методом Архимеда .....	35
2.12 Фотонная корреляционная спектроскопия .....	35
2.13 Спектроскопия комбинационного рассеяния света .....	35

2.14 Сканирующая электронная микроскопия .....	36
2.15 Атомно-силовая микроскопия .....	37
2.16 Оптическая микроскопия .....	37
2.17 Просвечивающая электронная микроскопия .....	38
2.18 USB–микроскопия .....	38
2.19 Рентгеноструктурный анализ .....	39
2.20 Компьютерная томография .....	39
2.21 Измерение твердости и трещиностойкости методом индентирования .....	40
2.22 Определение коэффициента трения и износостойкости .....	40
2.23 Исследование удельного электросопротивления методом импедансной спектроскопии ....	41
2.24 Используемое программное обеспечение при проведении исследований .....	42
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА .....	43
3.1 Исследование характеристик исходных порошков в зависимости от условий синтеза .....	43
3.2 Влияние дисперганта на синтез и конечные свойства углеродсодержащих суспензий .....	45
3.3 Зависимость седиментационной устойчивости суспензий от времени выдержки, концентрации и типа МУНТ .....	53
3.4 Исследование седиментационной устойчивости углерод-керамических шликерных масс на водной основе .....	57
3.5 Исследование реологических свойств углерод-керамических шликерных масс на водной основе .....	60
Выводы к главе 3 .....	63
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА .....	64
4.1 Зависимость структурирования углеродных и углерод-керамических суспензий от конфигурации внешнего магнитного поля .....	64
4.2 Исследование особенностей консолидации углерод-керамического композиционного материала методом искрового плазменного спекания .....	75
4.2.1 Зависимость усадки и процесса спекания от материала матрицы .....	76
4.2.2 Зависимость усадки и процесса спекания от углеродного наполнителя .....	78

4.2.3 Зависимость усадки и процесса спекания материала от магнитного воздействия на этапе его формования методом гелевого литья.....	79
4.3 Формирование направленной структуры углеродного наполнителя в объеме керамической матрицы с помощью МП.....	83
Выводы к главе 4.....	86
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УККМ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА .....	87
5.1 Исследование естественной деструкции углерод-керамического композиционного материала с матрицей на основе $Zr_{0.3}CuO$ .....	87
5.2 Исследование зависимости твердости и трещиностойкости от объемного содержания многостенных углеродных нанотрубок .....	98
5.3 Механизмы распространения трещин в углерод-керамических композитах .....	102
5.4 Определение коэффициента трения и износостойкости .....	107
5.5 Исследование удельного электросопротивления от объемного содержания МУНТ и нестехиометрии матрицы на основе $TiO_2$ .....	113
Выводы к главе 5.....	117
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ .....	119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	120
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ Д.....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж .....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ И.....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ К.....	151

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** На сегодняшний день создание новых композиционных материалов (КМ) является одним из передовых направлений в области прикладного материаловедения. Постоянно возрастающие эксплуатационные требования к конструкциям и деталям в современном машино- и приборостроении требуют объединения комплекса свойств, которые в стандартных материалах не представлены.

Повышение ресурса рабочих узлов и агрегатов в различных установках и машинах при одновременном снижении массы без изменения габаритных размеров необходимо, в частности, для их эксплуатации в агрессивных условиях. Решением указанной проблемы может служить разработка керамических КМ, свойства которых можно улучшать не только за счет введения различных армирующих наполнителей, в том числе компонентов органического происхождения, но и варьированием условий консолидации 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 механизмов, происходящих внутри материала. Исследования в этом направлении можно назвать основными перспективами современного материаловедения. Возрастает актуальность исследований композитов с анизотропной структурой в виду того, что они открывают возможность получения 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 исследования.** Анализ литературы показал, что основная масса опубликованных работ посвящена ориентированию многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в магнитных полях (МП) различной природы и их восприимчивости к данному типу воздействия (Беленков Е.А., Овчинников А. А.), тогда как ориентация МУНТ в объеме различных материалов на данный момент еще недостаточно изучена как у отечественных авторов, так и у зарубежных (Ciambella J., Beigmoradi R., Tsuda K., Sokolov A. S., Ferrand H. Le., M. Liu).

Однако, с целью получения КМ с высокими свойствами требуется решить несколько вопросов, к примеру, следует установить оптимальный уровень процентного содержания углеродных нанотрубок в объеме керамической матрицы, требуется определить менее энергозатратную, экологичную и экономичную технологию получения углеродсодержащих композитов. Таким образом, данная работа направлена на создание технологии керамического

литья, совмещенного со сверхнизким магнитным воздействием (МВ), что в последствии позволит получить анизотропный материал с новыми функциональными свойствами.

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.).

**Цель** – разработка углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) с анизотропной структурой методом гелевого литья под сверхнизким магнитным воздействием 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.**

1. Впервые изучены закономерности формирования углерод-керамических суспензий и заготовок на их основе из ультрадисперсных порошков диоксида циркония и титана 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 искрового плазменного спекания позволяет формировать анизотропную структуру композита в соответствии с конфигурацией МП.

3. Получены УККМ с тремя типами матриц ( $ZrO_2-3Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-3Y_2O_3-0,3CuO$ ,  $TiO_2$ ). Материалы на основе  $ZrO_2-3Y_2O_3$  (3Y-TZP) и  $ZrO_2-3Y_2O_3-0,3CuO$  ( $Z3Y0.3CuO$ ) обладают высокой износостойкостью и трещиностойкостью  $K_{1C}$  (до  $14 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ ), превышающей трещиностойкость стандартного материала в 3 раза. При добавлении МУНТ  $K_{1C}$  повышается до  $22-27 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ . Матрица на основе  $TiO_2$  позволяет получать электропроводящий материал, удельное электросопротивление которого при введении МУНТ снижается с  $(5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$  до

$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$  Ом·см. При добавлении МУНТ к  $\text{TiO}_2$  снижается также коэффициент трения -  $f_H$  с 0,30 до 0,21.

4. Установлено формирование из стеклофазы материала  $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0,3\text{CuO}$ , полученного в восстановительной среде при искровом плазменном спекании, 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 магнитных полей 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:  $K_{1C}$  до 27 МПа $\times$ м<sup>1/2</sup>,  $f_H \sim 0,2$ ,  $R = (2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$  Ом·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  $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0,3\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  с сохранением анизотропии структуры конечных компактов.

**Методология 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 магнитных полей, 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.** В соответствии с поставленными задачами, в главе представлены методы синтеза исходных компонентов и конечного УККМ, такие как синтез нанопорошков по

золь-гель технологии методом прямого соосаждения солей, 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 NanoТес (FRITSCН, Германия). Анализ удельной поверхности используемых 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 шликерных масс 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 полученных 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 ХТ Н 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 искровым плазменным спеканием (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» при сухом скольжении на воздухе при комнатной температуре 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, лаборатории катализа и газовой электрохимии МГУ им. Ломоносова, сектора наноминералогии ФГАОУ ВО ПГНИУ, лаборатории твердотельных электрохимических систем ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

#### **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 с матрицей на основе Z3Y0.3CuO.
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 литевой формы из немагнитного материала со встраиваемыми магнитами, реализации процессов синтеза исходного сырья и экспериментальных образцов с различным соотношением керамической матрицы и МУНТ, исследовании структурных характеристик композиционного материала и его исходных компонентов, в проведении обработки полученных экспериментальных данных, в написании научных статей и патентов.

**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.

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); Кластере конференций: 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).

**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 Караваеву 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.

## ГЛАВА 1 УГЛЕРОД–КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (УККМ): СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

### 1.1 Влияние МП и ультразвука на свойства УККМ

На сегодняшний день перспективным направлением в области прикладного материаловедения является разработка методов упорядочивания углеродных нанотрубок (УНТ) в матричном объеме композиционных материалов с различными типами матриц. Использование УНТ в качестве наполнителя обусловлено их уникальным набором свойств, который преобразует в комплексе характеристики того материала, в который они вводятся. При этом известно, что те свойства, которые зависят от продольного направления нанотрубки (модуль упругости, предел прочности, электропроводность и др.) можно улучшить с помощью дополнительного выравнивания в МП.

О том, что углеродные нанотрубки поддаются влиянию магнитных полей, было установлено в начале 21 века [1-2].

Углеродные нанотрубки по своей магнитной природе являются диамагнетиками, так как имеют достаточно большие значения отрицательной магнитной восприимчивости. Существуют гипотезы, что подобное поведение может зависеть от того, как протекают электронные токи по диаметральным окружностям УНТ, образованными графеновыми плоскостями. При этом стоит отметить, что от ориентации в пространстве диамагнетизм не зависит, о чем свидетельствуют большие значения магнитной восприимчивости, сравнимой со значениями графита [3].

На сегодняшний день активно ведутся разработки в области получения КМ с управляемой наноструктурой посредством применения МП разной величины и природы. Даже приложение слабых импульсных МП (СИМП) с индукцией порядка 0,015 Тл позволяет существенно менять физико-механические свойства материалов на микроуровне (микропластичность, микротвердость) с сохранением эффекта изменений характеристик материала уже после снятия магнитного поля. Возможно структурное изменение с помощью СИМП широкого класса материалов немагнитной природы, которые способны долговременно сохранять новое немонотонное состояние при кратковременном воздействии. Кроме МП применяют комбинированный вариант, совмещая электромагнитно-акустическое преобразование, тем самым материал подвергается воздействию акустических волн в поверхностных слоях при взаимодействии с ЭМИ, вследствие чего возникает фоновая акустическая резонансная регуляция самоорганизации. В результате преобразований такого рода возникают такие изменения в материалах как – повышение степени однородности, снижение потери массы, увеличение прочности и твердости, сокращение пористости и др. [4-5].

Например, для упорядочивания армирующих элементов в структуре матрицы применяют различные вариации воздействием с помощью МП, например, как в работе [6] с предварительной модификацией наполнителя и придания ему магнитных свойств.

В работе [7] сообщается о парамагнетизме УНТ, который объясняется эффектом Ааронова-Бома с магнитной восприимчивостью в зависимости от их хиральности, как металлической, так и полупроводниковой. Как отмечают авторы основная трудность, ограничивающая исследование магнитных свойств УНТ связана со стабильностью их суспензий, позволяющих проводить достаточно длительные и воспроизводимые исследования в гомогенных условиях.

Также выравнивание МУНТ как сообщается в статье [8] было достигнуто путем осаждения однородных слоев наночастиц магнетита/маггемита (диаметр 6-10 нм) с последующим приложением внешнего магнитного поля. Покрытие УНТ магнитными наночастицами осуществлялось путем объединения полимерной оболочки с послойным методом сборки. МУНТ, покрытые частицами, являются суперпарамагнитными и могут выравниваться при комнатной температуре на любой подложке путем осаждения из водного раствора во внешнем поле. Объемная намагниченность МУНТ, покрытых частицами, увеличивается на 17 % по сравнению с чистыми частицами в порошке, указывающими на то, что процесс адсорбции на УНТ изменяет намагниченность частицы, или МУНТ несут внутреннюю намагниченность из-за оставшегося Ni, используемого в качестве катализатора для процесса роста.

Исследование японских ученых [9] показало возможность одновременного выравнивания и микропаттернирования УНТ с использованием сильного МП. С этой целью важно подготовить хорошо распределенные УНТ в объеме суспензии, поскольку агрегация нанотрубок препятствует их выравниванию. В МП сильно анизотропные УНТ вращаются в направлении, стабилизированном по энергии. Вследствие диамагнитной природы УНТ, взвешенные в жидкой среде, попадают в слабое МП, создаваемое полем магнитного модулятора. Между тем, УНТ выравниваются к приложенному сильному МП. Выравнивание УНТ возможно не только в полимерах, но также в керамических и силиконовых композитах.

В работе использовали МУНТ, полученные химическим осаждением с диаметром 100-150 нм и длиной 20 мкм. С целью удаления металлических катализаторов с поверхности УНТ, а также минимизации структурных дефектов был проведен отжиг при температуре 3000 °С. Дисперсию УНТ гомогенизировали механохимически с использованием эмульгатора высокого давления, с последующим удалением агломератов при помощи центрифугирования. Как отмечают авторы данный способ является наиболее приемлемым поскольку диспергирование УНТ путем измельчения в шаровой мельнице способствует загрязнению и повреждению

нанотрубок. Так 0,25 г поливинилового спирта (ПВС) смешивали с 5 мл воды. Далее 0,01 г диспергированных УНТ были смешаны с 5 мл 1% раствора додецилсульфата натрия (SDS) и воды. Раствор УНТ добавляли к раствору ПВС и обрабатывали УЗД в течение 30 минут. Приблизительно 4 масс. % УНТ было продиспергировано в ПВС с чистой водой.

Тумпан и др. [10] продемонстрировали ориентацию ОУНТ с использованием очень слабых МП, что является значительным прорывом, поскольку показывает, что манипуляции и, следовательно, контроль определенных внутренних физических свойств УНТ возможны с помощью простого электромагнита.

Наиболее технологично и практично влиять с помощью МП на дисперсионную среду, которая находится в жидком состоянии вещества. Для создания жидкой среды чаще всего используют воду, водно-солевые растворы, суспензии или эмульсии различных веществ в воде.

Взаимодействие внешнего МП малой напряженности с частицами дисперсной системы может идти как на микроуровне (перестраивание электронных оболочек), так и на макроуровне (образование микро- и макроструктур). Установлено, что энергия МП с магнитной индукцией до 1 Тл не оказывает воздействия на кинетику химических реакций.

Поскольку формирование структуры УККМ в данной работе проводили в водной среде при гелевом литье, то для понимания механизмов магнитного поведения используемого вещества применима модель на примере воды.

В работах [11-13] доказана восприимчивость воды на уровне кластеров или ее гидратных оболочек вокруг молекул газа к воздействию различной физической природы, в том числе, магнитной. Показана возможность структурирования веществ на различных размерных уровнях, начиная от микрометрической организации до самоорганизации макроскопического паттерна.

Известно, что с помощью МП возможно активировать воду. Однако подобное состояние возможно только при наличии в составе ионов с парамагнитной восприимчивостью, так как сама вода – диамагнетик и имеет малые значения магнитной восприимчивости. Поскольку кислород – парамагнетик, то  $H_2O$  – это система с пара- и диамагнитными характеристиками

В постоянном МП на диполи молекул воды действует момент сил, стремящийся ориентировать частицу относительно силовых линий.

Изменение структурной организации в водных растворах, содержащих диа- или парамагнитные молекулы (частицы) связана с изменением гидратного окружения ионов, впоследствии становящихся центрами кристаллизации. Благодаря магнитному воздействию возможно получение частиц коллоидных размеров.

Происходит изменение вязкости растворов, размеров сольватированных частиц, рост подвижности и реакционной способности вещества вследствие изменения гидратного

окружения ионов. При этом для изменения физико-химических характеристик водных систем необходимо соблюдение определенных условий, таких как тип движения потоков жидкости, величина магнитной индукции и уменьшение полученного эффекта после определенного времени выдержки [14].

Известно, что воздействие МП на жидкие системы зависит от наличия в них областей (микроканалов) пространственного заряда. Однако стоит учитывать значения индукции МП и скорости потока жидкости, которые могут быть такими, что в итоге МВ будет сопоставимо с тепловым движением, способствующим нарушению равновесного состояния и изменению характера и скорости массопереноса веществ [15].

Однако возможен и эффект размагничивания и потери полученной структуры материала (релаксации) в жидкой среде, в которой частицы более подвижны, поэтому требуется фиксация намагниченного состояния материала, что в данной работе достигалось за счет дегидратации во время гелевого литья [14].

Ещё менее изучено влияние внешних воздействий на структуру и свойства КМ в системе  $ZrO_2 \cdot 3CuO$ , перспективных в качестве каталитических и антифрикционных материалов. В работе [16] показано, что воздействие МП с индукцией 5 мкТл на прессованные заготовки проявилось на спеченных образцах с добавкой оксида меди и без нее. На образцах с добавкой  $CuO$  зафиксировано дробление агломератов зерен и выделение внутри них зерен со слоистой субструктурой. При этом толщина слоев соответствует размерам наночастиц порошков.

Стоит отметить, что фундаментальной основой низкоэнергетических воздействий на вещество являются законы квантовой механики, а не прикладного материаловедения [14].

Наложение МП может оказывать влияние на структуру и свойства пленок на основе оксида иттрия. Известно, что слабое МП имеет спиновый, а не энергетический характер воздействия. При этом слабые переменные или импульсные поля оказывают влияние на перемещение дислокаций. В целом магнитопластические эффекты можно рассматривать по модели спиновой микромеханики [17].

Контролируемое изменение структуры материала возможно не только с помощью МП, но и УЗ воздействия, так в работе [18] вводится понятие «литье под воздействием УЗ (ultrasound freeze casting – UFC). Благодаря распространению УЗ волн в объеме керамического компакта на основе  $TiO_2$  возможно получение концентрической структуры с имитацией природных материалов по типу остеонов в кортикальной кости и колец Лизеганга. Концентрические кольца отображают чередующиеся области высокой и низкой пористости и твердости по Виккерсу, а количество колец контролируется рабочей частотой УЗ - преобразователя.

На примере горячего литья показано [19], что УЗ обработка позволяет получать изменения в структурном состоянии порошков, а именно происходит гомогенизация материала

и компактная упаковка порошка на стадии формования. Также под действием УЗ идет разрушение и рост дефектов, что усиливает спекание и снижает температуру спекания (50-150 °С) и уменьшает усадку (10-20 %).

## **1.2 Свойства и области применения углерод-керамических композиционных материалов**

Композиты составом керамика - УНТ демонстрируют большие перспективы, особенно в тех областях применений, в которых требуются хорошие тепловые и электрические свойства. Большая часть исследований на сегодняшний день служит для лучшего понимания их свойств и способов изготовления. Наноккомпозиты с использованием более доступных материалов, которые легче адаптировать к современным методам производства, уже начинают находить коммерческое применение в механизмах с высокими нагрузками [20].

Известно, что чем выше соотношение сторон наполнителя, тем меньше нагрузка, необходимая для достижения заданного уровня проводимости. УНТ идеальны в этом смысле, так как они имеют самое высокое соотношение сторон среди всех углеродных волокон. Кроме того, их естественная склонность к образованию канатов обеспечивает очень длинные токопроводящие пути даже при сверхнизких нагрузках. Они обладают свойствами, присущими материалу, используемому в качестве электродов в батареях и конденсаторах — двух быстрорастущих технологиях.

Углеродные нанотрубки из всех известных на сегодняшний день углеродных материалов имеют самую высокую обратимую емкость, что имеет потенциал применения в литий-ионных аккумуляторах и в электродах суперконденсаторов [21-23]. Также они находят применение в различных компонентах топливных элементов. Благодаря большой площади поверхности и теплопроводности их можно использовать в качестве подложек электродных катализаторов в топливных элементах, в газодиффузионных слоях, а также в токосъемниках из-за их высокой электропроводности.

Высокие характеристики прочности и ударной вязкости по отношению к весу могут также оказаться полезными в качестве составных компонентов в топливных элементах, которые используются в автомобилестроении, где чрезвычайно важна долговечность. Рекордная анизотропная теплопроводность УНТ позволяет применять их там, где тепло должно перемещаться из одного места в другое. Такой областью применения является электроника, особенно продвинутые системы вычисления, где неохлаждаемые чипы теперь обычно достигают температуры более 100 °С. Технология создания выровненных структур и лент из УНТ [24] является шагом к созданию эффективных теплопроводов. Кроме того, было показано, что композиты с УНТ резко увеличивают объемную теплопроводность при малых нагрузках.

Первостепенной и актуальной задачей по изучению и разработке керамических углеродсодержащих композитов на сегодняшний день является также увеличение трещиностойкости ( $K_{IC}$ ), твердости (HV) и прочности на изгиб. А также получение износостойкой и электропроводящей керамики.

Так, например, в работе [25] синтезируют композит на основе оксида алюминия с УНТ для получения адсорбирующего материала, который будет использован для очистки воды от ионов фтора. Также широкий спектр практического применения керамики существуют в биомедицинском направлении, чему посвящено немало работ [26-27].

Недавние статьи [28-30] о керамических композитах, содержащих УНТ, показали улучшенные свойства по сравнению с исходным керамическим композитом, в том числе, накопление солнечной энергии, электрохимический отклик в датчиках, сырое склеивание и обжиг литейных огнеупоров, а также механические свойства. Улучшение свойств настолько полезно, что разрабатываются методы производства с целью их расширения до производственных масштабов с помощью воспроизводимых и экономически эффективных технологических процессов.

В статье [31] исследователи подготовили и испытали стальные образцы, на которые распылением была нанесена эмаль, содержащая МУНТ. Для создания композиционной суспензии многостенные УНТ сначала измельчали, а затем промывали концентрированными кислотами для удаления примесей и повышения шероховатости поверхности перед добавлением в эмаль. Затем суспензию на водно-спиртовой основе распыляли на стальные подложки и обжигали при 940 °С. Анализ покрытия показал, что силы Ван-дер-Ваальса УНТ приводят к хорошему диспергированию, а шероховатость поверхности обеспечивает физическое соединение с эмалевой матрицей после обжига. Механические испытания показали, что вязкость разрушения и прочность на изгиб улучшаются при добавлении 0,4–0,5 масс. % УНТ. Авторы связывают эти улучшения с отклонением трещины на границе эмаль-нанотрубка, а также с высокой прочностью углеродных нанотрубок, препятствующей более широкому раскрытию трещин.

В статье [32] исследователи из Нюрнбергского технологического института (Германия) и Rauschert Heinersdorf–Pressig GmbH обнаружили, что добавка 0,5 масс. % УНТ в порошок  $Al_2O_3$  позволяет проводить спекание до достаточной плотности без давления при 1550 °С. Они также обнаружили улучшение твердости для образцов, полученных методом ГП, достигающей максимума при содержании УНТ ~ 0,5 %. Авторы установили, что ударная вязкость сначала снизилась, но затем увеличилась с увеличением содержания УНТ.

### 1.3 Технологии получения углерод-керамических композиционных материалов

Возможности монокомпонентных материалов, например, на основе «чистых» оксидов, более или менее предсказуемы, то поведение КМ не столь однозначно. Но именно среди них и стоит искать необычные структурные и эксплуатационные характеристики.

Особый интерес представляют наноструктурированные КМ, в которых один или несколько компонентов характеризуются размерами менее 100 нм. Наносостояние – высокоэнергетичное состояние вещества, достигнуть которого можно при подводе к материалу достаточно большого количества энергии. При получении, например, наноструктурированной керамики на основе нанопорошков диоксида циркония используют различные варианты высокоинтенсивного энергетического воздействия: ультразвуковые и магнитно-импульсные прессы, спекание в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях, ГП, ИПС [33-36]. Средний размер зерна при этом достигает 100-200 нм. Серьезным недостатком является то, что при распространенном способе формования порошковых материалов с помощью прессования практически невозможно избежать дефектов, которые сводят на нет достигнутые преимущества [37].

На сегодняшний день УККМ разрабатываются в результате роста доступности УНТ и нанопорошков и их интеграции в новые технологии. УНТ стали известны благодаря электрическим, механическим и термическим свойствам, а производство УНТ в промышленных масштабах на сегодняшний день быстро возрастает.

С точки зрения химии, добавление углерода в оксидную керамику не имеет смысла. Углерод образует ковалентные связи, а в форме графита углерод окисляется (сгорает) при температурах выше 400°C. Оксидная керамика, с другой стороны, характеризуется в основном ионными связями, и она обрабатывается (и часто используется) при температурах выше 400°C.

Тем не менее, исследователи обнаружили, что композиты с керамической матрицей на основе углеродсодержащих оксидов могут обладать улучшенными физическими и химическими свойствами, что послужило стимулом для многих исследований в этой области. Наибольший интерес вызывают две конкретные формы углерода: графен и углеродные нанотрубки.

Анализ работ [38-39] показал общую тенденцию в порошковой технологии получения шихты керамического КМ на основе  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $BaTiO_3$  и др. с углеродным наполнителем. Технологическая схема данного способа содержит УЗ обработку, далее следует операция совмещения углеродсодержащей суспензии с шихтой на основе керамического порошка в растворителе. Для операции дробления применяют простые шаровые мельницы, либо высокоэнергетическое размельчение с размольными шарами, с целью получения суспензии дисперсных керамических композитов. Для производства хорошо диспергированного УНТ–

керамического композита исходным диспергирующим веществом может являться N–метил–пирролидон / этанол и др.

Коллоидный процесс предполагает под собой производство исходной углерод–керамической шихты, для получения которой ведут процесс предварительного смешивания коллоидной углеродсодержащей суспензии и керамического порошка. Следует отметить, что растворитель, добавляемый к исходному керамическому порошку заблаговременно адаптирован для обоих материалов для обеспечения однородной диспергирующей среды в процессе смешивания компонентов. Заранее суспензию продолжительное время перемешивают с помощью магнитной мешалки или проводят УЗ обработку для более однородного распределения МУНТ в матричном порошке. Кроме того, необходима поверхностная модификация углеродного наполнителя и матрицы, что достигается непосредственной функционализацией (процесс окисления) или добавлением ПАВ. Анионные или катионные ПАВ, часто применяют с целью изменить поверхностный заряд углеродного наполнителя, с дальнейшим добавлением их к керамической суспензии с положительным или отрицательным зарядом с образованием однородной дисперсии керамических и углеродных частиц. Данная методика общеизвестна как гетерокоагуляция. Согласно литературным источникам гетерокоагуляция является высокоэффективным методом получения оптимального распределения углеродных наполнителей в объеме керамической матрицы [40].

Rafael Cano–Crespo и др. [41] изучали коллоидную стабильность порошка тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Предварительно с помощью механического перемешивания в течение 20 мин и последующей обработки УЗ в течение 1 минуты, была получена суспензия. На второй стадии добавляли диоксид циркония и обрабатывали УЗ. Полученные суспензии замораживали, используя жидкий азот ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). Суспензии находились в условиях криозаморозки в течение 24 часов.

Одна из известных проблем при использовании УНТ, которые непосредственно используется в качестве второй фазы в гидрофильных матрицах – это их склонность к образованию агрегатов из-за их гидрофобного характера.

Однако, анализ литературы, показал, что на данный момент нет общепринятого и оптимизированного способа достижения наилучшего гомогенного распределения разного типа УНТ в керамических матричных материалах. С целью подбора приемлемой технологии получения композита с однородным распределением наполнителя в его объеме стоит акцентировать внимание на морфологию матричной основы, геометрию, свойства и объемное содержание УНТ, а также способы диспергирования и получения однородной шихты.

Еще одна из общеизвестных технологий получения КМ – это золь–гель процесс. Гомогенного распределения углеродного наполнителя в матрице добиваются путем

формирования прекурсора, конденсирующегося на исходном субстрате. К готовой устойчивой углеродсодержащей суспензии подливают тетраметилортосиликат и проводят УЗ обработку суспензии, с целью получения равномерно-диспергированного золя. Для инициации образования геля в качестве катализатора добавляют подкисленную воду, что способствует гидролизу, и формируются композитные гели после процесса конденсации при комнатной температуре. Данная технология в основном применяется для получения композитов на основе  $\text{SiO}_2$ . На данный момент в научных источниках существует информация, согласно которой возможно получение хорошо дисперсных КМ составом УНТ-диоксид кремния [40].

Авторы [32] сделали много дополнительных наблюдений, связанных со спеканием УНТ и оксида алюминия. Они стремились использовать более безопасные и менее дорогие методы производства. С этой целью они не промывали кислотой полученные водные суспензии УНТ, но суспендировали порошок оксида алюминия в воде с небольшим количеством (1%) органического диспергатора. Сублимационная сушка суспензий, которая является общепринятой и рентабельной, удаляет воду без значительной агломерации.

При проведении ГП был использован dilatометр для получения информации об уплотнении в реальном времени. Их результаты показали значительное уплотнение во время линейного изменения давления при 1200 °С. Установлено, что оптимальным сочетанием условий для ГП является давление 80 МПа, температура спекания 1550 °С и исходный материал из более мелкозернистого оксида алюминия. В этих условиях они спекали композиты с содержанием углеродных нанотрубок до 3% до плотности более 95%. Более высокие давления существенно не улучшали уплотнение, а более высокие температуры приводили к деградации нанотрубок.

Синтез композиционных наноматериалов комбинированными методами в области порошковых технологий становится все более популярным. Еще со второй половины XX века получили свое развитие такие методы компактирования высокодисперсных порошков как: ультразвуковое квазирезонансное прессование, магнитно-импульсное, взрывное, ударное прессование, электроконсолидация, вибрационное формование [42].

На основе известных методов получения КМ становится реальной разработка технологий их синтеза при совмещении различных методов обработки. В данной работе для получения УККМ была использована многостадийная обработка, включающая в себя гелевое литье под постоянным магнитным полем и искровое плазменное спекание.

Самым часто используемым и известным методом применения МВ является способ заливки жидкого раствора с углеродным наполнителем на подложку, находящуюся в магнитном поле. При этом важен процесс наличия жидкости для возможности магнитного поворота углеродной составляющей в объеме раствора с дальнейшим его обезвоживанием, что

закрепляет поворот в направлении силовых линий. Стоит отметить, что постоянное магнитное поле в отличие от переменного электрического не перемещает УНТ, а только изменяет их ориентацию. Ограничения метода сводятся к размерам образцов [43].

Данный способ подходит как для получения покрытий, пленок, но и объемных материалов с применением сверхмалых магнитных полей с индукцией (1-10 мТл) [9, 44].

В статье [45] была использована технология магнитного выстраивания (индукция 10 мТл) объемных нанокомпозитов с микропаттернированием с помощью электро- или постоянных ферритовых магнитов в процессе гелевого литья шликера на основе  $Al_2O_3$  с магнитными частицами с добавлением водорастворимого сополимера изобутилена и малеинового ангидрида, к которому дополнительно вводили комбинацию спекающих добавок ( $TiO_2+CuO$ ). Используемый полимер позволяет получать водные керамические суспензии низкой вязкости с высокой загрузкой твердых частиц и, следовательно, подходит для магнитного выравнивания.

Также возможно получение объемных композитов УНТ–оксид металла с помощью высокотемпературной экструзии (1500 °С), что является близкой технологией к гелевому литью. Установлено, что сверхпластичное формование облегчается за счет нанотрубок, которые ингибируют рост зерен матрицы, действуют как смазывающий агент, и кроме того, выдерживают экстремальные напряжения сдвига, возникающие во время процесса экструдирования. Показана возможность выравнивания УНТ в нанокомпозитах с керамической матрицей, а также полученные данным способом материалы демонстрируют анизотропию электропроводности [46].

Создание контролируемой структуры по предпочтительным кристаллографическим направлениям позволяет выравнивать керамические зерна, что впоследствии улучшает ее свойства независимо от состава. Данный эффект можно добиться с помощью керамического литья под МП [47].

#### **1.4 Роль анизотропии в формировании новых функциональных свойств композитов**

Разработка и производство анизотропных нанокомпозитов становится все более актуальным направлением в материаловедении, так как данный тип материалов дает возможность улучшения и адаптации свойств для узкоспециализированного применения.

Концепция анизотропии играет важную роль, поскольку она связана с улучшенными физико–механическими и даже самоформирующимися свойствами. Анизотропия может быть достигнута путем точного контроля положения и ориентации дисперсной фазы в композитах.

В поликристаллической керамике микроскопические кристаллиты ориентированы случайным образом, поэтому данный тип материалов не обладает анизотропными свойствами.

Кристаллическая анизотропия является внутренним свойством некоторых кристаллических структур, в которых расположение атомов и деформация атомных электронных облаков приводят к магнитной анизотропии. Замечено, что даже диамагнитные кристаллы, такие как большинство керамических кристаллов, демонстрируют магнитную ориентацию вдоль предпочтительной оси, когда напряженность МП достаточно высока. Эта ориентация возникает вследствие анизотропии магнитной восприимчивости из-за электронных орбит, которые покрывают различные области в разных направлениях в кристалле.

Независимо от вида материала (матрица или наполнитель) следует учитывать анизотропию формы частиц, которая представляет собой магнитную ориентацию, демонстрирующую анизотропную геометрию, такую как стержень или диск, но изотропную восприимчивость. Именно форма частицы определяет анизотропию восприимчивости и ориентацию.

Чтобы использовать магнитную анизотропию формы для выравнивания диамагнитной керамики, необходимо увеличить объемную восприимчивость анизотропных кристаллов. Это может быть достигнуто покрытием порошка ферри-, ферро- или парамагнитными элементами, прикрепления суперпарамагнитных наночастиц на их поверхности, покрытия магнитных частиц керамикой или легирования керамических кристаллов магнитными элементами [47].

В статье [45] получают анизотропный КМ на основе  $Al_2O_3$  за счет сверхвысокого магнитного отклика керамических зерен, который возникает за счет высокого соотношения сторон анизотропных затравочных кристаллитов на основе того же  $Al_2O_3$ , покрытых небольшим количеством наночастиц оксида железа.

В статье [48] была получена анизотропная электропроводность в результате механического упорядочивания углеродных нанотрубок.

Эффективность выравнивания зависит не только от напряженности МП и магнитной восприимчивости частиц, но и от присущей им анизотропии, которая определяется соотношением их сторон. Основной проблемой для нанокompозитов, полученных с помощью этого процесса, является преодоление термической рандомизации, которая напрямую зависит от тепловых флуктуаций и тепловой энергии в системе.

Магнитные поля приводят к ориентации анизотропных частиц в конфигурации с минимальной магнитной энергией. При воздействии МП эти частицы с высоким соотношением сторон проявляют магнитный момент, который будет пытаться выровняться в направлении МП.

Синергетический эффект отдельных магнитных доменов генерирует магнитную энергию или крутящий момент ( $U_m$ ), который выравнивает анизотропную частицу по направлению к полю до тех пор, пока создаваемая магнитная энергия преодолевает гравитационную энергию

( $U_g$ ). Гравитационная энергия увеличивается с размером частицы, заставляя ее ориентироваться к поверхности.

Существует метод теоретического описания поведения магнитных анизотропных частиц (то есть листов и стержней) в суспензии. Это позволяет прогнозировать минимальную напряженность статического МП, необходимую для выравнивания частиц [49].

Возможно получать анизотропную структуру во внешнем (в постоянном или переменном) неоднородном МП, ориентируя отдельные частицы материала в направлении определенных кристаллографических осей. Однако, стоит отметить, что происходит ориентация магнитных моментов только агрегатов, а не частиц. Так, например, дисперсные ферромагнетики образуют магнитовибрирующий слой [50].

### **1.5 Влияние стабилизирующей добавки оксида меди на свойства керамических матриц и технологию синтеза материала**

Добавление оксидов металлов в цирконийсодержащие керамики также способствует повышению их физико-механических характеристик. Известно, что  $\text{CuO}$  является полупроводником, что открывает перспективы его использования в виде добавки к керамике для получения электропроводящих и магнитных материалов, солнечных элементов и газовых датчиков. Синтез данных КМ осуществляется с помощью пропитывания порошков солевыми растворами или комплексными соединениями меди или по золь-гель технологии.

Так в работе [51] показано, что добавление  $\text{CuO}$  к керамике из матрицы на основе  $\text{MgO/ZTA}$  в размере 1,5 масс. % способствует повышению коэффициента трения на 53,45 %, а массовое содержание в объеме 0,5 % позволяет получать оптимальное соотношение по насыпной плотности, размеру зерна,  $\text{HV}$ ,  $\text{K}_{1C}$  и прочности на изгиб.

По золь-гель технологии без последующей стадии термообработки в статье [52] были получены гетероструктуры состава  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  для фотоактивных кристаллических покрытий, обладающих магнитными свойствами.

Исследование явления трения и износа керамики состава  $\text{CuO/3Y-TZP}$  было проведено с помощью трибометра на сухое скольжение. Коэффициент трения ( $\mu$ ) для композита снизился на ~ 38 % по сравнению с чистым  $3Y\text{-TZP}$  из-за образования защитной пленки. Кроме того, эксперименты показали, что удельная скорость износа ( $k$ ) была снижена на ~ 54% с включением  $\text{CuO}$  в матрицу  $3Y\text{-TZP}$ . Это исследование демонстрирует влияние  $\text{CuO}$  на керамическую матрицу  $3Y\text{-TZP}$  в пользу режима сильного износа в условиях сухого скольжения. Результаты показали, что  $\text{CuO}$  в значительной степени влияет на характеристики трения и износа при скольжении по глиноземному диску в условиях конформного контакта

большой площади. При включении 2 мас. % CuO коэффициент трения уменьшился с 0,84 до 0,52 в связи с уменьшением скорости износа с  $1,65 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 / \text{Нм}$  до  $0,76 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 / \text{Нм}$  при скольжении по глиноземному диску. CuO значительно улучшил поверхностное повреждение керамической матрицы CuO/3Y-TZP, создав мягкие пятнистые слои на подложке по сравнению с чистым  $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$  (3Y-TZP). Лучшее значение шероховатости поверхности (0,92 мкм) было достигнуто при добавлении CuO в матрицу 3Y-TZP, а не чистого 3Y-TZP. CuO доказал свое превосходство в качестве твердого смазочного материала, добавляемого к керамической матрице 3Y-TZP, с точки зрения, как трения, так и износостойкости при контакте большой площади с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [53].

### **1.6 Формирование электропроводящих свойств УККМ с помощью углеродного наполнителя и нестехиометрии матрицы**

Анализ научной литературы [54-58] показал, что добавка углеродных структур с различным объемным содержанием, способствует преобразованию электропроводящих свойств керамики на основе  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др., которая в дальнейшем используется для получения электродных материалов.

Однако формирование электропроводящих свойств керамики возможно не только с помощью добавления углеродного наполнителя, но и путем изменения стехиометрии матрицы.

На сегодняшний день особый интерес в области исследования электропроводящих и фотокаталитических свойств представляют нестехиометрические фазы диоксида титана под общей формулой  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ .

Химия дефектов диоксида титана может использоваться в качестве основы для модификации  $\text{TiO}_2$ , что тесно связано с фотоэлектрохимическими свойствами, включая электронную структуру и перенос заряда для его использования в качестве высокоэффективного фотоэлектрода [59].

При этом модификацию диоксида титана возможно проводить не только с помощью различных добавок, но и также различных способов термообработки.

Соответственно теоретически возможно объединение обоих способов получения электропроводящих свойств: добавление наполнителя и термообработка, формирующая нестехиометрические фазы в керамической матрице композита.

В частности, пленки на основе  $\text{TiO}_2$  обладают фотокаталитическими свойствами, которые повышаются при добавлении МУНТ [60].

Так в работе [61] проводили исследования зависимости диэлектрических свойств керамики  $\text{BeO-TiO}_2$  от температуры спекания и концентрации наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Установлено,

что введение наночастиц  $\text{TiO}_2$  в количестве 0,10–1,5 %, существенно снижает ее статическое сопротивление. Удельная проводимость на высоких частотах измерений и диэлектрические потери образца, спеченного в интервале температур 1530 – 1550 °С, возрастают.

Электрическая проводимость керамических композиционных материалов с углеродным наполнителем в научных работах [62-64] описывается с помощью концепции перколяции.

В большинстве работ отмечено, что порог перколяции проявляется при концентрации приблизительно в 2,5–3 масс. %. Установлено, что электропроводность увеличивается с содержанием углеродных структур в объеме керамической матрицы из-за их более высокой взаимосвязи и способности к улучшенной кристалличности. Так как в материале имеет место образование электронных проводящих путей, вследствие данного процесса электрическая проводимость композита мгновенно увеличивается на несколько порядков при условии достижения углеродным наполнителем порога перколяции. Электропроводящие пути не образуются в керамическом композиционном материале, если концентрация объемного содержания меньше критического значения порога перколяции.

Диоксид титана хорошо взаимодействует с простыми веществами, в том числе, и с МУНТ. Способен восстанавливаться под воздействием водорода и металлов, при этом условия восстановления влияют на результат синтеза.

Диоксид титана –  $\text{TiO}_2$ , представляет собой нестехиометрическое соединение, которое обычно считается дефицитным по кислороду ( $\text{TiO}_{2-x}$ ). Например, сильно окисленный  $\text{TiO}_2$  может демонстрировать перенос заряда р-типа, связанный с наличием вакансий титана, которые не оказывают влияния на ширину запрещенной зоны [65].

Возможно восстановление титана до двух- или трехвалентного состояния. Например, при взаимодействии диоксида титана с водородом при 1000 °С образуется полтораокись титана при проведении той же реакции под давлением и при температурах до 2000 °С  $\text{TiO}_2$  восстанавливается до монооксида титана [66].

В исследовании [67] для получения  $\text{TiO}_{2-x}$  применялась восстановительная обработка в атмосфере  $\text{H}_2$  или  $\text{CO}$  при повышенных температурах. Анатаз  $\text{TiO}_2$  нагревали при 1223 К в атмосфере  $\text{H}_2$  в течение 1 ч и восстанавливали до нестехиометрического орторомбического диоксида титана  $\text{TiO}_{2-x}$ .

В работе проводили восстановление  $\text{TiO}_2$  в засыпке углеродного порошка для получения нестехиометрического  $\text{TiO}_{2-x}$ . Установлено, что плотность носителей заряда увеличивается, а нестехиометрические числа уменьшаются с ростом температуры восстановительной обработки. В нестехиометрических оксидах существует тесная связь между дефектным беспорядком и электрическими свойствами. Данная зависимость согласуется с уменьшением удельного

электросопротивления за счет увеличения кислородных вакансий в кристалле и изменением субкристаллической структуры, что характерно для полупроводниковых систем [68].

Известно, что  $\text{TiO}_2$  является амфотерным полупроводником, проявляющим свойства n- и p-типа при низкой и высокой активности кислорода, соответственно. Однако эти свойства нельзя объяснить наличием кислородных вакансий и междоузельных атомов титана в качестве только ионных дефектов в  $\text{TiO}_2$ . Перенос дефектов в  $\text{TiO}_2$  следует рассматривать с точки зрения двух кинетических режимов: 1 – уравнивание газ/твердое тело контролируется переносом быстрых дефектов, таких как кислородные вакансии; 2 – уравнивание газ/твердое тело регулируется скоростью переноса медленных дефектов, таких как вакансии Ti.

Следовательно, дефектный беспорядок  $\text{TiO}_2$  следует рассматривать с точки зрения вакансии Ti в дополнение к кислородным вакансиям и титановым междоузлиям. Образование вакансий Ti может приводить к проводимости p-типа при высокой активности кислорода [59].

Увеличение плотности кислородных вакансий в  $\text{TiO}_2$  приводит к образованию нескольких фаз  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , в которых точечные дефекты устраняются кристаллографическими плоскостями сдвига и их последующим упорядочением. Другими словами, электроны, образующиеся при восстановлении  $\text{TiO}_2$ , захватываются такими плоскостями сдвига [69].

Однако в работе [70] было установлено, что при создании свободных дислокаций в номинально нелегированных монокристаллах рутила с помощью механической деформации при повышенных T, проводимость на переменном токе меняется с электронного p-типа (с зависимостью от кислородных вакансий) на более высокую, независимую от вакансий кислорода. Повышение проводимости идет за счет ионных дефектов в вакансиях кислорода и Ti. Происходит увеличение дырочной проводимости, что указывает на то, что ядра дислокаций, сформированные в образце, имеют отрицательный избыточный заряд, что приводит к накоплению вокруг дислокаций подвижных вакансий кислорода и Ti. При этом данный механизм усиливается с увеличением положительного заряда дефекта.

В работе [68] проводили восстановительную обработку пластин на основе  $\text{TiO}_2$  в засыпке из углеродного порошка при температурах от 873 до 1373 K, при этом кристаллы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_{2-x}$  имели рутиловую форму.

Авторы статьи [67] спекали порошки диоксида титана методом искрового плазменного спекания при различных температурах в диапазоне от 1073 до 1373 K, при этом зафиксировано равномерное распределение титана и кислорода по всему объему компакта, тогда как наличие углерода не подтвердилось, что говорит о том, что углерод из графитовой матрицы и пуансона не проникает в объем порошковой формовки при спекании.

При формировании электропроводящих свойств диоксида титана следует учитывать вклад границ зерен, которые способны изменять концентрацию объемных носителей в

зависимости от методов синтеза материала и его последующей обработки. Например, поликристаллические полупроводники содержат дефекты, вызванные неполной связью между соседними кристаллитами, неупорядоченный материал в граничной области приводит к образованию ловушек, областям пространственного заряда и локальным потенциальным барьерам. Степень влияния этих факторов на конкретный полупроводник зависит от размера кристаллитов, метода получения и конечных межзеренных характеристик материала [71].

В работе [65] установлено, что проводимость поликристаллического  $\text{TiO}_2$  лишь немного больше, чем у монокристалла  $\text{TiO}_2$ . Наблюдаемая небольшая разница свидетельствует о том, что границы зерен обогащены дефектами донорного типа, такими как кислородные вакансии и междоузлия титана. Из-за требований нейтральности заряда эти дефекты отвечают за удаление водорода из зернограничных областей. По этой причине влияние водорода на полупроводниковые свойства поликристаллического  $\text{TiO}_2$  минимально. С другой стороны, эффект, наблюдаемый для монокристалла  $\text{TiO}_2$ , связан с более высокой концентрацией вакансий титана, образующих комплексы с протонами.

Катионные вакансии остаются неподвижными, а вакансии кислорода хаотично распределяются в объеме материала, который с повышением температуры может быть захвачен присутствием катионных вакансий в нестехиометрических образцах [72].

С помощью импедансной спектроскопии установлено преобладание ионного переноса заряда, связанного с границами зерен в наноматериалах, который может действовать как предпочтительный путь для ионной диффузии носителей, таких как кислородные вакансии, при пониженных температурах. В результате сегрегации подвижных кислородных вакансий в центрах границ зерен возникает слой объемного заряда [72].

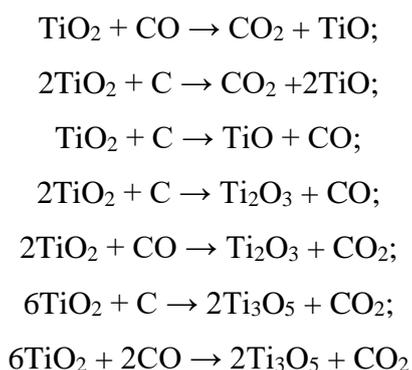
Когда температура спекания увеличивается до  $850^\circ\text{C}$  в среде восстановления (вакуум), предположительно электронный транспорт становится более важным в результате создания дополнительного электронного дефекта.  $\text{TiO}_2$  легко восстанавливается, превращаясь в полупроводник n-типа при нагревании в вакууме, а в качестве полупроводника n-типа наблюдается увеличение энергий активации по сравнению с чисто ионным или смешанным механизмом проводимости [73].

Рутил  $\text{TiO}_{2-x}$  претерпевает структурные превращения в результате изменения стехиометрии кислорода. Так, например, незначительное смещение кислородной вакансии на 0,001 дюйма может привести к созданию новой фазовой структуры  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ . Некоторые из этих нестехиометрических фаз  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  имеют разные характеристики фазового перехода в зависимости от изменения симметрии при нагревании или охлаждении при соответствующих температурах. Например,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  демонстрирует структурный переход первого рода из моноклинной фазы при низкой температуре (ниже 460K при нагреве) со свойствами изолятора

в металлическую орторомбическую фазу при более высоких температурах. Другая фаза типа Магнели ( $Ti_nO_{2n-1}$ ,  $n > 3$ ) также демонстрирует фазовый переход при более низкой температуре и имеет металлическое поведение при температуре, близкой к комнатной. Такое металлическое поведение связано с делокализацией неспаренных электронов и их распределением по d-уровням атомов  $Ti_5$  [69].

В работе [61] показано, что спекание керамики составом  $BeO + TiO_2$  при  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  в среде водорода либо в вакууме приводит к частичной трансформации кристаллической структуры диоксида титана в электропроводящее полупроводниковое нестехиометрическое соединение  $Ti_3O_5$  и  $TiH_2$ . Отмечено, что использование графитовой футеровки и нагревателя способствуют созданию восстановительной атмосферы и особым условиям для более эффективного процесса восстановления. Установлены следующие фазы по способности проводить электрический ток:  $C$ ,  $Ti$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$  – проводники,  $TiO_2$ ,  $TiC$  – диэлектрик.

При спекании керамики в слабо восстановительной среде монооксида углерода самопроизвольно могут протекать различные химические реакции, в том числе:



При этом возможно эффективно изменять свойства за счет регулирования степени нестехиометрии оксидов титана, когда степень окисления изменяется в ряду  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$ .

### Выводы к главе 1

Получение новых КМ с управляемой структурой становится все более актуальным направлением в области материаловедения. Анализ литературы показал, что управление структурой материала возможно с использованием воздействий различной физической природы (магнитное, УЗ, электрическое, электромагнитное, радиочастотное, вибрационное и т.д.). Совмещение технологий синтеза материалов с тем или иным типом физического воздействия позволяет получать различные виды отклика вещества. Реакция вещества происходит на всех размерных уровнях, что в результате приводит к синергетическому эффекту и паттернированию во всем объеме материала.

Одним из часто используемых видов воздействия является магнитное, поскольку МП неинвазивно (сохраняется структурная целостность веществ). Магнитные поля, в отличие от

электрических, не реагируют на изменения поверхности и степени водородного показателя, не изменяют химический состав материала, что делает возможным их применение и на неэлектропроводных материалах.

К наиболее распространенным неэлектропроводным композиционным материалам широкого спектра применения относятся материалы с керамической матрицей, которую на сегодняшний день модифицируют наполнителями различной природы (органические, неорганические, с нано- и микро- армирующими компонентами и т.д.). Наиболее часто используют УНТ в виду их уникальных характеристик с целью получения КМ с новыми свойствами. Однако при получении УККМ с управляемой структурой наполнителя требуется наличие жидкой фазы, которая позволяет разворачивать армирующий компонент в том или ином направлении по линиям МП.

Совмещение МП, жидкой фазы и углерод-керамического композиционного состава возможно в технологии керамического литья с последующей термической обработкой компактов в восстановительной среде, что оказывает влияние на стехиометрию состава и электропроводящие характеристики (для  $TiO_2$ ).

### **1.7 Постановка цели и задач исследования**

На основе проведенного литературного обзора была поставлена цель диссертационной работы – 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 формирования углерод-керамических суспензий и влияние их состава на реологические свойства с целью выявления оптимальных составов для гелевого литья суспензий;
- 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, полученных УККМ и проанализировать зависимость их свойств от состава, объемного содержания МУНТ и анизотропии.

План-схема проводимых исследований представлена в Приложении А.

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе описаны использованные при проведении исследований методики и оборудование.

### 2.1 Синтез нанопорошков по золь-гель технологии методом прямого соосаждения солей

Синтез порошков  $ZrO_2 - 3 \text{ масс. \% } Y_2O_3$  и  $ZrO_2 - 3 \text{ масс. \% } Y_2O_3 - 0,3CuO$  проводили методом прямого соосаждения солей, путем медленного прикапывания с поддержанием pH ~ 8-9 аммиачного буферного раствора (25 %) к смеси водно - этанольного раствора оксихлорида циркония ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) с 6-ти водным нитратом иттрия ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) с добавлением раствора агар-агара при перемешивании на магнитной мешалке.

При синтезе  $ZrO_2 - 3 \text{ масс. \% } Y_2O_3 - 0,3CuO$  к раствору на основе Zr и Y добавляли раствор на основе соли медь аммоний хлористой ( $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ ).

Растворы солей готовили из расчета получения порошка состава оксида циркония – 3 масс. % оксида иттрия. После осаждения полученные коагуляты отделяли от маточного раствора вакуумной фильтрацией, промывали дистиллированной водой, затем высушивали [74-76].

Схема технологии получения порошков на основе диоксида циркония приведена на Рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Технологическая схема золь-гель синтеза порошков на основе диоксида циркония методом прямого соосаждения солей

## **2.2 Измерение удельной поверхности (по методу Брунауэра, Эммета, Теллера)**

Измерение удельной поверхности проводили методом тепловой десорбции азота на установке Sorbi 4.1. по стандартным методикам [77].

## **2.3 Деагломерация многостенных углеродных нанотрубок жидкофазной эксфолиацией**

Распространенным методом для получения углеродсодержащих суспензий на основе УНТ является ультразвуковое диспергирование (УЗД) в различных жидких средах.

В данной работе для приготовления углеродсодержащей суспензии была использована методика [78]. В качестве ПАВ использовали Твин–80 (Т–80). Т–80 полисорбат – является эмульгатором и солюбилизатором (растворителем) жиров, эфирных и душистых (отдушек) масел, относится к классу неионогенных ПАВ (НПАВ), обладающий высокой поверхностной активностью ( $g$ ), которая характеризует способность вещества уменьшать поверхностное натяжение растворителя. Известно, что у Т–80 данный показатель ( $g$ ) высокий – 0,141 Дж\*м/моль [79-80].

Смешивание исходных компонентов суспензии осуществляли на магнитной мешалке.

Жидкофазную эксфолиацию проводили в течение 30 мин с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН–2Т при мощности 400 Вт и частоте 22 кГц. Во избежание перегрева суспензии и вследствие этого нарушения углеродной структуры, процесс проводили циклически, накапливая необходимую продолжительность обработки периодами по 2-3 минуты с паузами. Для дополнительной эффективности применяли внешнее охлаждение раствора.

## **2.4 Оценка седиментационной устойчивости углеродсодержащих суспензий турбидиметрическим методом**

По оптической плотности определяли степень диспергирования и устойчивость углеродсодержащих суспензий. Оптическую плотность оценивали с помощью турбидиметрии на фотоэлектрическом фотометре *КФК-3-01* фотоколориметрическим методом аликвот [81].

## **2.5 Получение композиционного углерод-керамического шликера**

Для получения УККМ необходимую массу исходных компонентов рассчитывали по известной методике [82] приведенной в Приложении Б.

## 2.6 Исследование реологических характеристик шликерных масс

Измерение реологических показателей шликерных масс проводили с использованием реометра *Rheotest RN4.1 (Messgerate Medingen GmbH, Germany)* с цилиндрической системой К1 при нагрузке 5-20 кПа и выдержкой в течение 10 сек и 10 кПа при 300 сек.

## 2.7 Оценка устойчивости шликерных масс на водной основе

На сегодняшний день не установлены стандартные методики оценки стабильности шликерных масс на водной основе. Согласно результатам литературного обзора, существует две наиболее распространенных методики оценки шликеров. Первая методика основана на измерении объема слоя отделившейся временной связки от основной массы при ее хранении (метод расслоения). Вторая методика – на определении относительного количества содержания связки или наполнителя в различных по высоте слоях шликера после определенного времени выстаивания (метод разделения). Однако приведенные методики разработаны для шликерных масс на основе микроразмерных, а не нанопорошков. В связи с этим в данной работе определение устойчивости шликерных масс проводили визуальным методом с выдержкой испытуемого шликера без перемешивания в течение суток в эксикаторе при нормальных условиях, далее после выстаивания оценивали высоту отделившейся связки [83].

## 2.8 Шликерное литье керамики под сверхслабым магнитным полем

Технология гелевого литья с магнитным воздействием представляет собой многостадийный процесс, который включает в себя предварительный синтез углеродсодержащей суспензии с дальнейшим добавлением керамических порошков с помощью ультразвукового диспергирования, в результате чего получается композиционная шликерная масса (Рисунок 2.2).

Формование образцов проводили как из композиционных шликеров, так и чисто-керамических с целью сравнения структурных и физико-механических свойств конечных компактов.

Отформованные заготовки подвергались термической обработке в несколько стадий: сушка в вакууме до 250 °С с целью удаления излишней влаги, ИПС в среде аргона и отпуск на воздухе для снятия напряжений в материале.

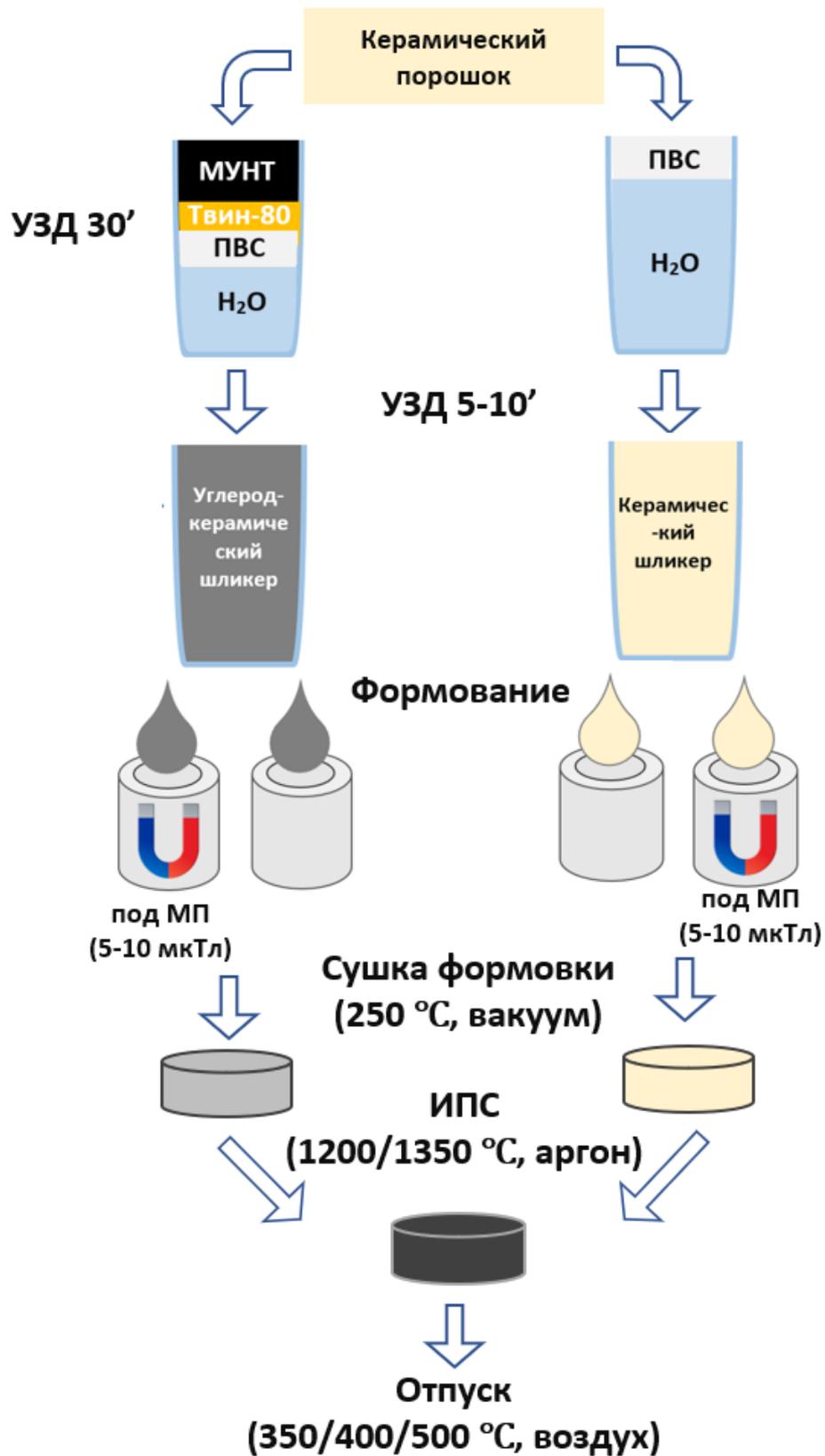


Рисунок 2.2 – Технологическая схема получения образцов

Далее на Рисунке 2.3 представлена схема вакуумной лабораторной сборки для этапа формования образцов на основе керамики таблетчатой формы под сверхслабым постоянным магнитным полем [84].

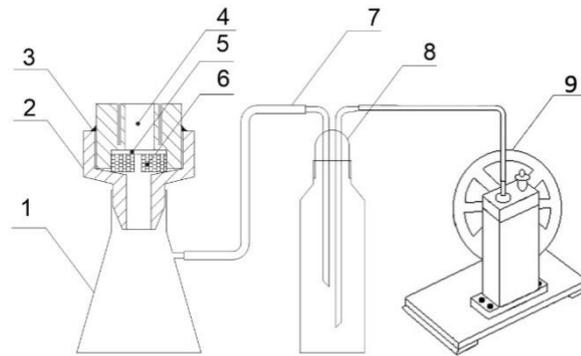


Рисунок 2.3 – Схема лабораторной вакуумной сборки для шликерного литья керамики под магнитным полем: 1 – колба Бюензена; 2 – воронка Бюхнера; 3 – уплотнитель; 4 – литьевая форма с магнитами; 5 – бумажная мембрана; 6 – проницаемая вставка с отверстием; 7 – соединительные трубки; 8 – склянка Тищенко; 9 – насос Комовского

Шликер заливали в литьевую форму из немагнитного материала. Для создания постоянного МП конструкция формы предусматривала добавление неодимовых магнитов (NdFeB) с характеристиками согласно ГОСТ Р 52956–2008 [85] в состав вакуумной лабораторной сборки с возможностью разрежения воздуха, соответствующей остаточному давлению в 133 Па.

Для создания МП с различной пространственной конфигурацией были разработаны схемы расположения магнитов относительно литьевого канала формы (непрерывно вокруг литьевого канала на всю его высоту – схема «*round*», друг напротив друга на всю высоту литьевого канала – схема «*opposite*», под литьевым каналом – схема «*under*»). На Рисунке 2.4 приведены схемы расположения магнитов относительно литьевого канала. Индукция МП в пределах от 5 до 10 мкТл.

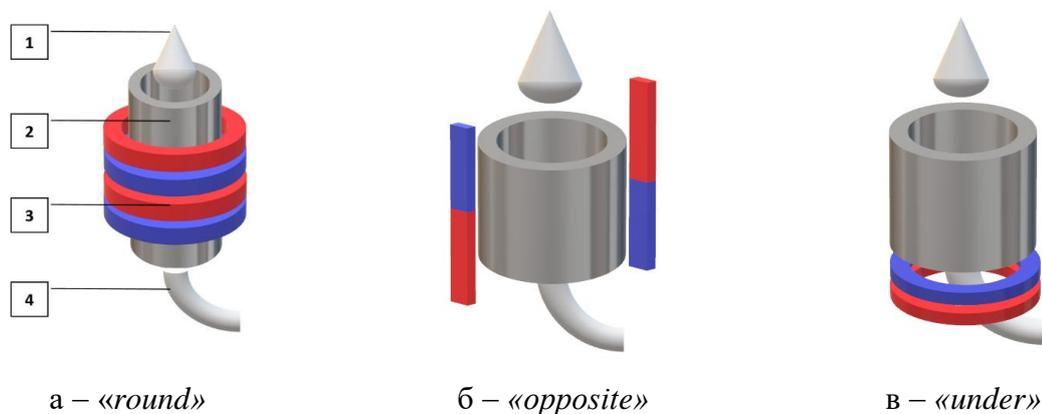


Рисунок 2.4 – Схемы заливки образцов с различным расположением магнитов:

1 – шликер; 2 – литьевая форма; 3 – постоянные магниты; 4 – к насосу

## 2.9 Искровое плазменное спекание и изотермическое спекание керамики

Спекание керамических образцов, армированных многостенными углеродными нанотрубками проводилось в печи *Dr. Sinter SPS-1050 (SPS Syntex, Inc., Япония)*.

Готовые отформованные компакты помещались в матрицу  $d = 15$  мм пресс-формы из графита. Далее пресс-форма устанавливалась в вакуумную водоохлаждаемую камеру, где фиксировалась толкателями, подключенных к источнику импульсного тока. После образования вакуума в камере на толкатели начинало действовать усилие, после чего включался генератор импульсного тока. ИПС проходит в три основных этапа: нагрев с высокой скоростью, далее следует выдержка с установленной температурой и завершающий этап – это сверхбыстрое охлаждение.

Параметры процесса спекания – температура, время выдержки и прикладываемое давление зависели от материала матрицы. Для образцов на основе 3Y-TZP/МУНТ и Z3Y0.3CuO/МУНТ:  $T=1350$  °С с выдержкой в течение 5 минут,  $P= 30$  МПа, скорость нагрева  $100$  °С /мин.

Для образцов на основе МУНТ/TiO<sub>2</sub> (ТУ 6–09–3811–79, осч. 7–3):  $T=1200$  °С с выдержкой в течение 5 минут,  $P=30$  МПа, скорость нагрева  $125$  °С /мин.

Изотермическое вакуумное спекание части образцов проводилось при  $T=1350$  °С с выдержкой 1 ч.

## 2.10 Приготовление шлифов

Приготовление шлифов осуществляется в два основных этапа: шлифование и полирование. Шлифование проводили, уменьшая крупность частиц абразива шлифовальной бумаги. В данной работе был использован набор наждачных бумаг с крупностью от 180 до 3000 Р.

Смена абразивной бумаги подразумевает под собой смену направления шлифовки на 90° и предварительную очистку образца от налипшего на его поверхность абразива. Шлифовку на определенном типе бумаги необходимо проводить до полного исчезновения рисок, образовавшихся на предшествующей по размерности абразива бумаге. После шлифования шлиф-образец необходимо обезжирить и просушить. При необходимости с целью удаления мелких рисок необходимо провести дополнительную полировку на фотобумаге при помощи набора графитовых и алмазных паст с разной крупностью, соблюдая тот же принцип, что и ранее. Для получения зеркального блеска обрабатываемой поверхности завершающую стадию полировки проводили на сукне.

### 2.11 Измерение плотности и пористости керамик методом Архимеда

Кажущуюся плотность спеченных образцов определяли по ГОСТ 473.4–81 [86] методом насыщения и гидростатического взвешивания.

С целью установления плотности компактов методом Архимеда необходимо предварительно насытить их водой. Насыщение водой проводили путем кипячения образцов в дистиллированной воде в течение 1 часа. Далее проводили взвешивание образцов на аналитических весах ВЛА–200 г–М (ЗЛГ), с последующим их взвешиванием в объеме воды. Расчет теоретической и действительной плотности, пористости проводили по формулам приведенных в Приложении В.

### 2.12 Фотонная корреляционная спектроскопия

Анализ УНТ–содержащих суспензий для выявления среднего размера диспергированных частиц и их фактора формы проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии на дифракционном анализаторе *ANALYSETTE 22 NanoTec* (FRITSCH, Германия).

Исследуемый образец освещается пучком когерентного монохроматического света, вследствие чего идет взаимодействие электромагнитной волны с неоднородной средой, далее свет рассеивается. Осцилляция интенсивности света относительно своего среднего значения происходит вследствие Броуновского движения частиц. По частоте осцилляции и рассчитывается коэффициент диффузии данных частиц, напрямую зависящий от их размеров. Из полученного коэффициента диффузии рассчитывают радиус частиц. Рассеянный от частиц свет фокусируется детектором под углом рассеивающего луча. Далее рассеянный световой пучок следует на коннектор и датчик.

Метод лазерной дифракции света имеет достоинства перед «классическими» методами измерения (рассев, седиментация, анализ по изображению), а именно, короткое время анализа, высокая воспроизводимость и точность, легкая калибровка прибора, широкий диапазон измерений (0,01–2000 мкм) [87].

### 2.13 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Рамановская спектроскопия (КРС) является неразрушающим и применяется для анализа материалов различной химической природы. В отношении углеродных наноматериалов, КР–спектроскопия позволяет различить однослойные углеродные нанотрубки от многослойных и от графита. Спектральные полосы соответствуют колебаниям молекул в материале, частота которых зависит от ориентации связей в пространстве и атомной массы [88].

Сущность метода КРС заключается в падении светового монохроматического пучка на поверхность исследуемого образца, вследствие чего образуются колебательные переходы молекул, с последующим поглощением и рассеиванием падающего пучка света. Релеевское излучение происходит без потерь энергии, а Рамановское (комбинационное) – с потерей. КР-спектры характеризуют собой частоту колебаний молекул, что меняет их поляризуемость (степень электронного состояния). Частота рамановского излучения не зависит от длины волны, которая возбуждает световые линии и определяют частоту колебаний полиатомных структур материала. Они являются относительными волновыми параметрами, считываемые с фиксируемого спектра. Частотный сдвиг определяет степень энергии, которая нужна для возбуждения колебаний и вращений молекул в материале. Для проведения непосредственного измерения используют лазерное излучение, имеющее длину волны 514,5 нм, что соответствует пику ионизированных атомов аргона и мощностью не более 50-100 мВт.

Спектры комбинационного рассеяния света были получены при помощи спектрометра *Senterra (Bruker)*. Параметры спектрометра во время проводимых измерений: накопление сигнала – 15 секунд, длина волны возбуждающего излучения 532 нм.

## 2.14 Сканирующая электронная микроскопия

Исследования внутренней микроструктуры и анализ поверхности изломов образцов проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов *TESCAN VEGA* (Чехия) и *Quattro-C Thermo Fisher Scientific* (USA) с полевой эмиссией.

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) включает в себя электронно-зондовые способы анализа микроструктуры материалов, локального фазового состава (энергодисперсионный анализ), разного рода микроскопических полей (магнитные, электрические и т. п.). Использование в сканирующем микроскопе направленного пучка электронов позволяет получать на выходе увеличенное изображение поверхности образца. Данный метод дополнительно включает в себя подготовку образцов и анализ полученных данных.

Электронная микроскопия делится на просвечивающую (трансмиссионную) и сканирующую (растровую), каждая из которых предполагает соответствующее оборудование.

Функции современного электронного микроскопа дают возможность сканировать достаточно большие поверхности образцов в большом интервале увеличений  $10\times$ – $50\,000\times$  с высоким разрешением. Достоинством СЭМ по сравнению с ПЭМ является то, что данная методика исключает подготовку реплик с образцов, которые являются прозрачными для пучка электронов.

Благодаря высокой глубине резкости сканируемого изображения возможно получение более детальной информации с предварительным глубоким травлением шлифов. Однако, изображения, полученные в отраженных электронах, не подвергаются травлению. Размеры изучаемых образцов ограничены геометрией камеры микроскопа, куда они помещаются для исследования. Следует отметить, что обязательным фактором в данной методике является то, что образцы должны обладать электрической проводимостью. Для создания электрического контакта с предметным столиком микроскопа и закрепления образца при его наклонах применяют специальные токопроводящие клеевые составы. Для изучения диэлектрических материалов на них предварительно наносят тонкую электропроводящую пленку на основе золота, графита и т.д. Во избежание образования загрязняющих газообразных продуктов, снижающих степень вакуума при откачке микроскопа, образцы необходимо хорошо прочистить в растворителе с помощью УЗ [89].

### 2.15 Атомно-силовая микроскопия

Для АСМ не требуется наличие проводящей подложки, что является одним из достоинств метода. Данный вид микроскопии используют для измерений формы и толщины нанообъектов. Однако стоит обратить внимание, что конечные результаты напрямую зависят от предподготовки исследуемых образцов и нанесения их на подложку, а также от самого типа подложки [90].

Анализ морфологии углеродсодержащих суспензий на стеклянных подложках проводили при помощи сканирующего зондового микроскопа *Solver Next (НТ-МДТ, Россия)* в атомно-силовом полуконтактном режиме. Обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения *Gwyddion* (<https://континентсвободы.рф>).

### 2.16 Оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия – это гибкий метод визуализации с высоким разрешением, обычно используемый для изучения поведения структуры, фазовых компонентов и кинетики роста кристаллов в различных материалах.

Микроскопию в отраженном свете называют микроскопией падающего света, которая позволяет исследовать непрозрачные образцы различной химической природы, однако данный метод позволяет изучать только поверхность образцов.

Главным недостатком данного метода является сложность в получении резкого изображения всей исследуемой области в поле зрения, поэтому так важна предварительная

подготовка образцов. Пробоподготовка для изучения данным методом включает в себя предварительную шлифовку и полировку исследуемой поверхности материала, с последующим химическим или термическим травлением при необходимости. Размер образцов ограничивается размерами столика оптического прибора [91].

Микроструктурный анализ образцов проводили на оптическом инвертированном цифровом микроскопе *Carl Zeiss AxioVert 40 MAT*.

### **2.17 Просвечивающая электронная микроскопия**

Главная особенность просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) – это высокая разрешающая способность и несколько режимов структурного анализа. ПЭМ имеет три класса разрешающей способности: первый –  $< 1,0$  нм, второй –  $1,0-2,5$  нм, третий –  $> 2,5$  нм. Для получения удовлетворительных результатов исследований необходима качественная подготовка образцов. Существуют различные методы пробподготовки, а именно, осаждение пленок, полировка, микротомирование, ионное травление, метод реплик и др.

Для получения изображения высокого качества применяют контраст, который определяется благодаря массовой толщине образца, дифракцией и фазовым контрастом. В ПЭМ возможно получение трех видов изображений: светло– и темнопольные, а также микродифракцию [91-92].

### **2.18 USB–микроскопия**

USB–микроскопия, относительно новая и развивающаяся технология, предлагает портативное и относительно недорогое средство для выполнения микроскопии в различных сферах, включая медицину, производство, образование, ювелирную промышленности.

USB–микроскоп – маломощный цифровой микроскоп, подключаемый к USB–порту компьютера или мобильного устройства. Представляет собой веб–камеру с мощным макрообъективом, освещаемого встроенными светодиодами. Данные источники света можно отключать, что позволяет освещать образцы внешними источниками света. Камера подключается к USB–порту персонального устройства без использования окуляра, а изображение отображается на дисплее в режиме реального времени. У данного типа микроскопа монитор компьютера или смартфона выполняет функцию окуляра, а сам микроскоп служит объективом.

USB–микроскопы не имеют того же уровня разрешения, качества передаваемого изображения или его контрастности, как самые сложные оптические микроскопы, однако данный вид микроскопии позволяет исследовать образцы, не прибегая к предварительной пробподготовке поверхности шлифованием или полированием, что позволяет исследовать нативные

структуры без нарушения их целостности. Возможно смотреть на объекты в косоотраженном свете и для получения изображения ориентировать микроскоп или образец в любом направлении, что исключает обязательную плоскопараллельность исследуемой поверхности. Кроме того, на сегодняшний день существуют USB-микроскопы способные работать в режимах флуоресцентного или поляризованного света, УФ- и ИК – спектрах.

С помощью USB-микроскопии становятся возможны полевые исследования или контроль готовых изделий на производственной линии без их разрушения на наличие загрязнений, трещин, износа, отсутствующих компонентов, коррозии, обесцвечивания и т.д [93-95].

USB-микроскопию проводили с использованием USB-микроскопа «*Digital microscope sititech (Dewang) CS02-1000X*» (Китай), схема которого представлена в Приложении Г.

## 2.19 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводят с использованием рентгеновского дифрактометра, который состоит из источника рентгеновского излучения, систем детектирования и анализа, фокусировки луча и регулировки положения образца.

Рентген получается в результате падения электронного пучка на мишень, находящейся внутри вакуумной трубки. Благодаря вращению детектора относительно образца, устанавливаемого на платформе гониометра, происходит регистрация рентгеновского спектра. Гониометр – устройство, позволяющее позиционировать образец относительно одной или нескольких осей [91].

При исследовании МУНТ рентгеноструктурный анализ позволяет получить статистическую оценку характеристик образца, таких как размер области когерентного рассеяния ( $ОКР - L_c, \text{Å}$ ), межслоевое расстояние ( $d_{002}, \text{Å}$ ) и количество слоев [96].

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием рентгеновских дифрактометров *ДРОН-3* (Россия) и *XRD-6000* (Shimadzu, Япония).

## 2.20 Компьютерная томография

Рентгеновская КТ основана на компьютерной реконструкции рентгенограмм (проекций), полученных с использованием множества разных углов освещения.

Суть работы оборудования для рентгеновской КТ заключается в том, что рентгеновская трубка освещает объект, а рентгеновская камера, в свою очередь, принимает теневые проекции снимаемого объекта. В результате съемки нескольких сотен проекций под разными углами и анализа численных характеристик по всему объему или конкретной области, компьютер собирает целый ряд сечений объекта и создает 3D модели микроструктур [97].

Распределение и визуализация фаз при исследовании методом КТ основывается на распределении всех присутствующих плотностей фаз на 255 оттенков серого цвета, где самая плотная фаза отображается белым цветом, а низкоплотная (воздух) черным цветом.

Исследования внутренней микроструктуры компактов составом  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$  проводили с помощью микрофокусной системы рентгеновского контроля с функцией компьютерной томографии *Nikon Metrology XT H 225+180 ST* (Япония) при следующих параметрах: разность потенциалов 180 кВ, сила тока 100 мкА, выдержка 4 с, количество проекций – 3142, два кадра усреднения. Затем производилась реконструкция полученных изображений в 3D модели исследуемого объекта объёмных растровых моделей.

### **2.21 Измерение твердости и трещиностойкости методом индентирования**

Неразрушающий контроль керамики проводили измерением твердости методом Виккерса полированной поверхности 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)).

При стандартном методе измерения твёрдости по Виккерсу (ГОСТ 2999–75) в поверхность образца вдавливают алмазную четырёхгранную пирамиду с углом при вершине  $136^\circ$ . Отпечаток получается в виде квадрата. Диагональ отпечатка измеряют после снятия нагрузки [98].

Твердость (HV) и трещиностойкость определяли согласно [98-99] по формулам, приведенным в Приложении Д.

### **2.22 Определение коэффициента трения и износостойкости**

Износостойкость образцов исследовали на лабораторной машине для трибологических испытаний по схеме «шарик–диск» при сухом скольжении на воздухе при комнатной температуре по известной методике [100-101].

Осевая сила на одно контртело составляла 36 Н, общая дистанция скольжения 100 м. Более высокие нагрузки не тестировались во избежание повреждения образцов и изменения геометрии контакта. Скорость скольжения по круговой траектории составляла 0,15 м/с. Сила трения, передаваемая на тензодатчик, регистрировалась на протяжении всего испытания. Спеченные шлиф–образцы диаметром 15 мм были предварительно отполированы до зеркального блеска с шероховатостью поверхности не более 0,02 мкм.

В качестве контртел использовали шарики из диоксида циркония, что соответствует твердости керамической матрицы тестируемого материала. Диаметр шариков 4,5 мм, HV до 14

ГПа. Для фиксации контртела предварительно заливали в эпоксидную оправку на глубину  $d/2$  с угловым шагом между друг другом  $120^\circ\text{C}$  (Рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Держатель с установленной заливкой с контртелами

Схема машины трения и расчет характеристик износа по методике [102] приведены в Приложении Е.

### **2.23 Исследование удельного электросопротивления методом импедансной спектроскопии**

Импедансная спектроскопия (ИС) – эффективный метод исследования электрофизических свойств кристаллических и неупорядоченных полупроводников, гетерогенных систем, композиционных материалов. Измерение электропроводности с помощью переменного тока позволяет изучать электрохимические и электрофизические процессы в ионных проводниках, исследовать диффузию носителей заряда в неупорядоченных системах, определять основные параметры электронного транспорта. Преимущество ИС заключается в том, что она является неразрушающим методом измерений, использующим относительно несложное и недорогое оборудование, обеспечивая при этом достаточную для практических целей погрешность эксперимента [103].

Сущность ИС состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на образец и исследование вызванного им сигнала на выходе. В качестве сигнала на входе можно использовать напряжение. Проводимость поликристаллических материалов определяется объемными характеристиками зерен (стехиометрическим и фазовым составом, наличием примесей) и состоянием межзеренных границ и может быть рассмотрена как сумма электропроводностей, характеризующихся различными механизмами транспорта заряда. Не менее важную роль в процессах электропереноса играет наличие в поликристаллических оксидах разброса высот барьеров, обусловленного вариациями размеров и форм микрокристаллов, неоднородным распределением дефектов и примесей по поверхностям и объемам микрокристаллов [103-104].

Для того, чтобы элиминировать эффекты электродного сопротивления, удельное электросопротивление образцов измеряли четырехэлектродным (зондовым) методом при

помощи импедансметра Р-40Х фирмы Элинс в измерительной ячейке. Измерения проводились в диапазоне частот 500 кГц – 1 Гц при амплитуде 5 мВ. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов вели в гальваностатическом ступенчатом режиме в диапазоне токов 50-250 мА с шагом 50 мА.

В данном методе ток пропускается между двумя внешними «токовыми» электродами, а сопротивление (омическое) рассчитывается по измеренному току и напряжению между внутренними «потенциальными» зондами. Систематическая погрешность определения электропроводности ~ 5% [105]. На Рисунке 2.6 приведена схема данного метода.

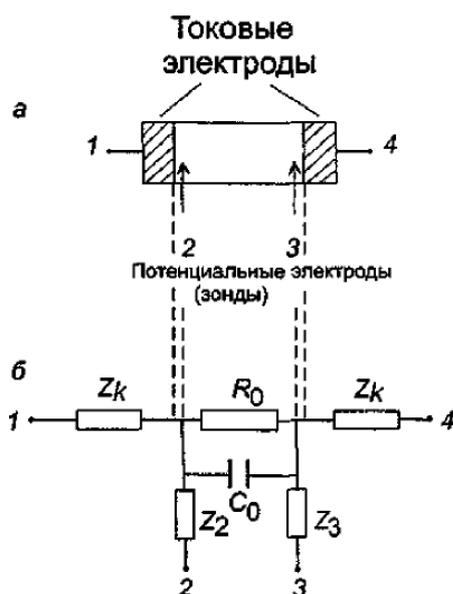


Рисунок 2.6 – Четырехэлектродная ячейка (а) и ее электрическая схема (б)  
 $R_0$ ,  $C_0$  -сопротивление и емкость образца между зондами 2 и 3,  $Z_2$   $Z_3$  –импеданс  
 потенциальных зондов [105]

## 2.24 Используемое программное обеспечение при проведении исследований

Обработку и оформление результатов исследований проводили на персональном компьютере с помощью специального программного обеспечения.

Для обработки АСМ-снимков использовали ПО *Gwyddion* (<https://континентсвободы.рф>). Обработка дифрактограмм проводилась в среде *Crystallographica Search Match*, пористость компактов оценивали посредством компьютерного анализа изображений с помощью программного пакета «*ImageJ*». USB-микроскопию проводили в ПО *Inscam*.

Статистический анализ, обработку снимков с микроскопических исследований, подготовку графического материала проводили с использованием программ общего назначения – *Microsoft Excel*, *Paint 3D* и *Adobe Photoshop*.

### ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

#### 3.1 Исследование характеристик исходных порошков в зависимости от условий синтеза

Основным вопросом гелевого литья является выбор подходящего керамического порошка. Влияние на свойства используемого сырья имеют удельная поверхность, чистота порошка, размер и форма частиц. Для получения изотропных свойств конечной детали порошок должен быть гомогенным, а для хорошей текучести и уплотняемости – тонкодисперсным [30]. Допустимые размеры частиц порошка 1-2 мкм, возможно применение более мелких фракций в диапазоне от субмикронных до наноразмерных. С точки зрения получения высокого качества поверхности деталей, лучшие результаты могут быть достигнуты при диаметре частиц от 0,5 мкм и менее [106].

Анализ литературы [107-115] показал, что в технологии керамического литья под давлением распространение получили порошки на основе стабилизированного диоксида циркония, который позволяет производить детали широкого спектра применения – в промышленности (подшипники, втулки, зубчатые передачи и т.д.), реставрационной медицине (зубные и костные имплантаты), электронике и т.д.

Исходные порошки на основе диоксида циркония были получены согласно технологической схеме, представленной на Рисунке 2.1. Данная схема предполагает образование мягких агломератов из частиц осколочной формы, которые являются необходимым компонентом для синтеза гомогенных компактов высокой плотности. Для формования нанопорошков применяли технологию, разработанную в Научном центре порошкового материаловедения (НЦ ПМ ПНИПУ), а именно способ гранулирования в водной среде с добавками полимерных ПАВ методом прямого осаждения солей [74-76].

На Рисунке 3.1 представлены СЭМ–снимки морфологии частиц порошка стабилизированного оксида циркония, синтезированного по золь-гель технологии методом прямого соосаждения солей.

Исследование морфологии порошка проводили на сканирующем электронном микроскопе *Quattro–C Thermo Fisher Scientific (USA)* с полевой эмиссией. Анализ снимков показал ярко-выраженную слоистую структуру агломератов порошка, что согласуется с теорией фрактального строения и обусловлено технологией синтеза порошка [76].

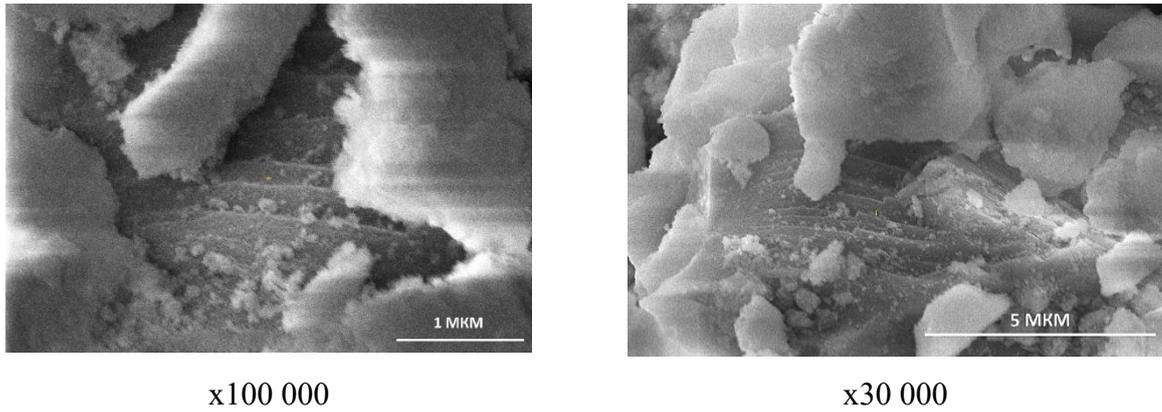


Рисунок 3.1 – СЭМ–изображения частиц порошка  $ZrO_2-3Y_2O_3$ , синтезированного по золь–гель технологии

Известно, что механическая активация (МА) в шаровой мельнице керамических порошков, способствует не только размолу агломератов, что, в свою очередь, приводит к увеличению удельной поверхности частиц, но и улучшению их гелевого формования и повышению реакционной способности во время спекания. МА порошка проводили 30 мин в планетарной мельнице «САНД» со скоростью вращения 160 об/мин в халцедоновых барабанах с мелющими телами. В качестве мелющей среды использовали водный раствор 0,5 мас. % агар-агара при массовых коэффициентах 2 : 1 : 1 (мелющие тела : порошок : вода). Агар–агар был выбран в качестве обрабатывающей среды в виду того, что в дальнейшем выступает в качестве гелирующего агента (связки) при гелевом литье.

Изучение порошков до активации и после проводили на составе  $Z3Y0.3CuO$  методом спектроскопии КРС, которое показало, что МА влияет на величину интенсивности пиков. У активированного порошка интенсивность заметно возрастает в сравнении с неактивированным порошком, что говорит об изменении параметров кристаллической решетки. Появление дополнительных пиков моноклинной модификации с интенсивностью 179 и 768  $cm^{-1}$  (Рисунок 3.2) также свидетельствуют о данном эффекте.

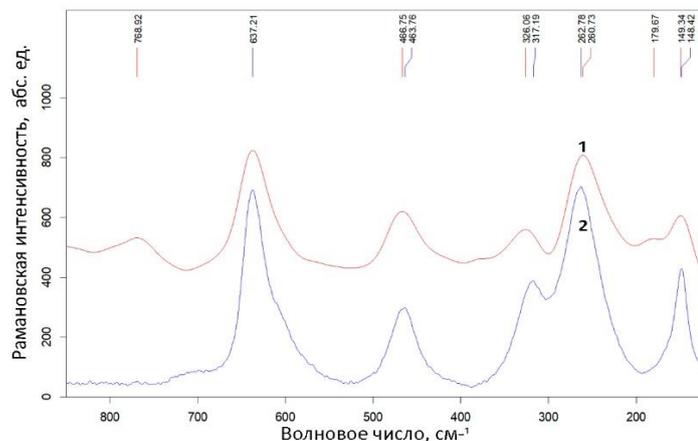


Рисунок 3.2 – КР–спектры порошка на основе  $Z3Y0.3CuO$ :  
1 – после активации; 2 – до активации

### 3.2 Влияние дисперганта на синтез и конечные свойства углеродсодержащих суспензий

Эффективная деагломерация углеродных нанотрубок с помощью высокоэнергетических методов и их дальнейшее гомогенное распределение в объеме каких-либо материалов на сегодняшний день является актуальной задачей в области синтеза углеродсодержащих КМ [116]. Разработаны различные методы, позволяющие получать непосредственно при синтезе организованные определенным образом УНТ. К таким методам относятся, например, выращивание из раствора или из газовой фазы (CVD–метод). Поверхностно–направленного роста УНТ можно добиться с помощью эпитаксии или катализа на монокристаллических подложках, что является заделом для будущего применения в нанoeлектронике [117].

Согласно литературным данным от деагломерированности углеродных нанотрубок зависят конечные свойства того материала, в состав которого входят УНТ. Однако, УНТ имеют свойство к высокой степени агломерации, которая не зависит от химии матричного материала, в которую вводят УНТ и обработки смеси в целом. Данная проблема способствует снижению свойств будущего композита [118].

Известно несколько методов деагломерации углеродных структур, например, такие как механический размол в мельницах, жидкофазная эксфолиация и др. Один из распространенных и простых способов – это диспергирование с помощью УЗ в различных жидких средах, с помощью которых возможно дополнительно проводить функционализацию УНТ [119].

Для получения углеродсодержащей компоненты в композиционном материале вводили многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) «Таунит-МД» (ООО "НаноТехЦентр", г. Тамбов). Для удаления различных загрязнений и аморфного углерода МУНТ предварительно отжигали в муфельной печи до 300 °С в воздушной атмосфере [120].

С целью получения углеродсодержащей суспензии использовали методику синтеза МУНТ ультразвуковым диспергированием (УЗД) в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) [78]. Добавками служили Твин–80, этиловый и поливиниловый спирт, персульфат аммония. Твин–80 – это неионогенное ПАВ (НПАВ), не диссоциирующее в воде на ионы и снижающее поверхностное натяжение водных растворов [120]. Этиловый и поливиниловый спирты – моно– и полимерные ПАВ. Персульфат аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) – модифицирующая поверхность УНТ добавка [121]. Исходя из литературных данных было подобрано оптимальное объемное содержание используемых веществ в водном растворе. Для суспензии с Т–80 использовали водный раствор с концентрацией 0,5·10<sup>-4</sup> М [78]. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> брали из расчета в количестве, эквивалентном 1 г-атому активного кислорода на 1 г–атома УНТ [121]. Смешивание исходных компонентов проводили на магнитной мешалке до растворения ПАВ в Н<sub>2</sub>O.

Для УЗД использовали УЗ ванну УЗУ-0,25 (ТУ 1–720–0009–85) и установку УЗДН–2Т. Параметры режима: мощность 400 Вт, частота 22 кГц. На основании анализа литературных данных была подобрана оптимальная продолжительность обработки [122-124]. Для предотвращения сильного разогрева суспензий и вследствие этого нарушения углеродной структуры диспергирование проводили циклами по 2-3 мин, накапливая необходимую продолжительность обработки, а также дополнительно применяли внешнее охлаждение.

Средний размер диспергированных частиц в объеме суспензии и их фактор формы изучали методом фотонной корреляционной спектроскопии на дифракционном анализаторе *ANALYSETTE 22 NanoTec (FRITTSCH, Германия)*.

Фазовый состав суспензий исследовали с помощью КРС на многофункциональном спектрометре *Senterra (Bruker, Германия)* при длине волны излучающего лазера 532 нм.

РСА проводили на рентгеновском дифрактометре *ДРОН-3 (Россия)*.

Морфологию МУНТ после УЗД изучали на сканирующем электронном микроскопе *VEGA3 TESCAN (TESCAN, Чехия)* и на сканирующем зондовом микроскопе *Solver Next (НТ-МДТ, Россия)* в атомно-силовом полуконтактном режиме. Обработку данных проводили с помощью ПО *Gwyddion (https://континентсвободы.рф)*.

В Таблице 3.1 представлены различные составы суспензий, синтезированных с помощью УЗД.

Таблица 3.1 – Состав суспензий МУНТ

Маркировка суспензии	Наименование диспергента (ПАВ)	Содержание в 30 мл воды, г	
		МУНТ	ПАВ
С1	Твин-80	0,05	0,01
С2	Поливиниловый спирт (ПВС)	0,01	0,003
С3	Этиловый спирт (ЭС)	0,05	*
С4	Персульфат аммония	0,01	4,6

Примечание: \* - диспергирование в среде 96 %-ного этилового спирта.

В результате УЗД установлено, что обработка в УЗ–ванне не позволяет получать однородную углеродсодержащую дисперсию, так как в результате образуются агломераты различной формы, зависящей от химии добавки.

Для раствора на основе НПАВ (Т-80) характерны шарообразные плотные агломераты с диаметром в пределах от 0,8 до 2,0 мм. В водных растворах этилового и ПВС наблюдаются агломераты ветвистой структуры. В персульфате аммония, в отличие от первых трех вариантов, образуется тонкая пленка на поверхности.

Предположительно существует зависимость формы агломератов со смачиваемостью МУНТ в водных растворах различного состава. С целью проверки данной гипотезы проверена диспергируемость готовых суспензий после отстаивания в течение 7 суток при нормальных условиях. Далее УЗД проводили на диспергаторе УЗДН-2Т в течение 5 мин. В результате установлено, что диспергируемость суспензий после выдержки становится выше, так как полученные растворы имеют более однородный цвет и меньшие по размерам агломераты. В Таблице 3.2 представлены характеристики полученных агломератов МУНТ.

Таблица 3.2 – Характеристика полученных агломератов МУНТ

Наименование показателя	Характеристика агломератов в суспензиях			
Суспензии	C1	C2	C3	C4
Средний размер агломератов, мкм	30,7	37,3	38,9	33,6
Форма агломератов	шар	ветвистые пучки	ветвистые пучки	пленка
Фактор формы	1,5	3,5	2,1	1,1

Исследование с помощью Раман-спектроскопии двух серий образцов из свежих суспензий и суспензий с выдержкой в течение 7 сут. установлено, что лучшей гидрофильной средой, сохраняющей свойства МУНТ, является раствор на основе Т-80. Стоит отметить, что отстаивание суспензии способствует росту интенсивностей, которые характерны для углеродных наноструктур (пики G', G и D). Однако, суспензия на основе ПВС имеет обратный эффект - проявляет наилучшие свойства в свежем виде и теряет их после выдержки (Рисунок 3.3).

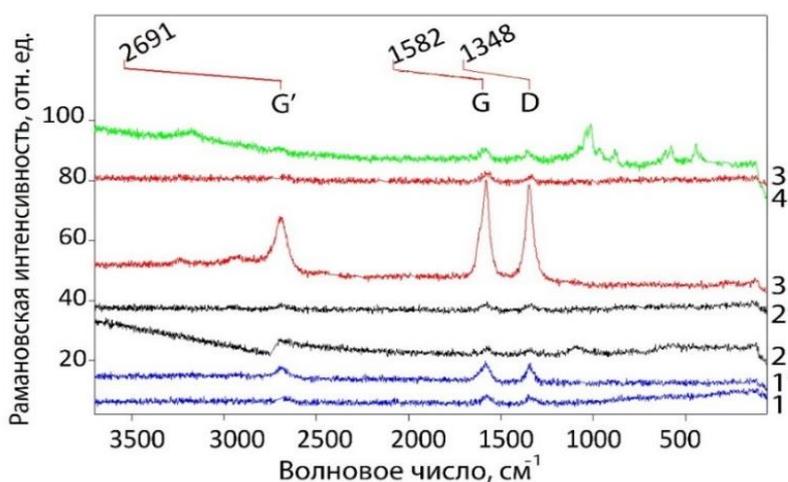


Рисунок 3.3 – КР-спектры образцов агломератов МУНТ, синтезированных в различных гидрофильных средах и взятых из свежеприготовленных суспензий (n) и с отстаиванием в течение 7 сут. (n'): (1,1') – Т-80; (2,2') – ЭС; (3,3') - ПВС; (4) – персульфат аммония

На Рисунке 3.4 представлены АСМ–изображения окисленной пленки из суспензии на основе персульфата аммония. По результатам обработки в программном пакете *Gwyddion* установлено, что средний диаметр МУНТ составляет около 100 нм, тогда как длина 0,2-1,5 мкм, что свидетельствует о том, что исследуемая пленка состоит не только из целых нанотрубок, но и поврежденных в виде окисленных сегментов.

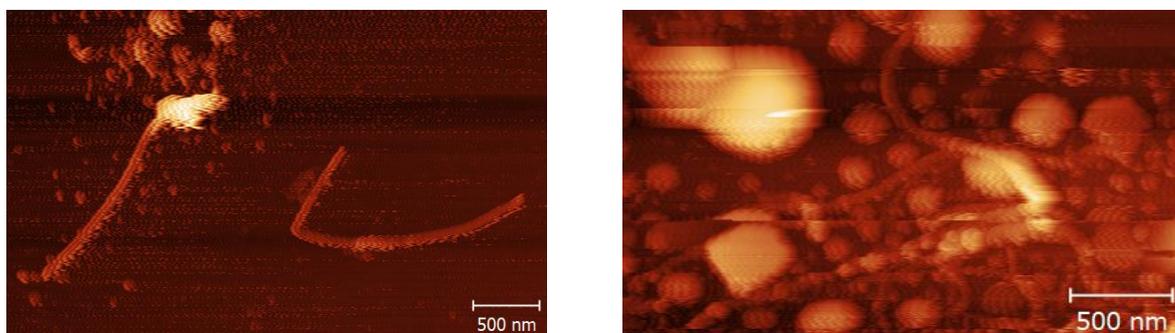


Рисунок 3.4 – АСМ–изображения окисленных УНТ, полученных в суспензии на основе персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Детальная классификация структур на снимках также показала наличие сферических агломератов со средним диаметром 0,4 мкм и жгутов, состоящих из переплетенных между собой нанотрубок.

Для исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА) были изучены все синтезированные суспензии, также дополнительно был подвергнут съемке исходный Таунит–МД. С целью исключения пиков характерных для фаз стеклянной подложки проводили дополнительную съемку чистой подложки.

На Рисунке 3.5 представлены фрагменты дифрактограмм исследованных образцов и исходных МУНТ торговой марки «Таунит–МД».

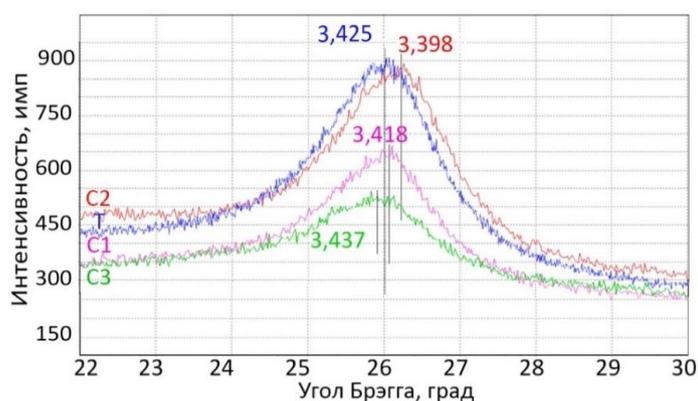


Рисунок 3.5 – Спектры дифрактограмм образцов суспензий в различных средах с отмеченными межплоскостными расстояниями ( $d_{002}$ , Å):

C1 – Т–80; C2 – ПВС; C3 – этиловый спирт; Т – исходный Таунит–МД

Метод РСА при исследовании углеродных нанотрубок позволяет проводить статистический анализ материала и получать в результате такие характеристики как размер

области когерентного рассеяния (ОКР –  $L_c$ , Å), межслоевое расстояние ( $d_{002}$ , Å), и количество слоев (N). Межслоевое расстояние для графитоподобных материалов определяет степень совершенства их кристаллической структуры [96].

Расчет межслоевого расстояния ( $d_{002}$ ) и размера ОКР рентгеновских лучей ( $L_c$ ) проводился по формулам (3.1) и (3.2) [125]:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.1)$$

$$L_c = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (15,187, Å),

$\theta$  – угол поворота гониометра дифрактометра,

$\beta$  – полуширина полувысоты пика.

В Таблице 3.3 приведены результаты расчетов. Исходя из полученных значений следует, что среда способна изменять характеристики МУНТ. Стоит отметить, что суспензии на основе ПАВ имеют четкую корреляцию между собой, тогда как для окислительной среды (состав С4) результаты резко отличаются.

Таблица 3.3 – Результаты рентгеноструктурного анализа

Маркировка суспензии	Наименование диспергента (ПАВ)	Q, °	$\beta$ , °	$d_{002}$ , нм	$L_c$ , нм	Кол-во слоев (N)
–	Исходный Таунит–МД	6,0	2,0	0,343	4,0	11
С1	Т–80	6,1	1,8	0,342	4,5	13
С2	ПВС	6,3	2,1	0,399	3,8	11
С3	Этиловый спирт	5,9	2,4	0,344	3,4	9
С4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (свежая суспензия)	6,3	0,2	0,339	47,5	140
С4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (после выдержки в течение 7 сут.)	6,3	0,2	0,339	42,5	125

В виду того, что в составе на основе окислительной среды (С4) в процессе ультразвуковой обработки образовывалась поверхностная пленка, что не наблюдалось для суспензий на основе ПАВ, данный образец был подвергнут более детальной съемке. В результате отмечено появление рефлекса с  $d_{002}=3.38\text{Å}$ , что соответствует рефлексу одной из линий графита. С целью получения расчетных значений размера кристаллита и межплоскостного расстояния

проводилась дополнительная съемка в диапазоне углов Брэгга  $2\theta$  от  $26^\circ$  до  $27^\circ$  с большей экспозицией. Детальная съемка рефлекса с  $d_{002}=3.38\text{\AA}$  показала разделение на два близких пика, что свидетельствует о наличии графита ( $d_{002}=3.36\text{\AA}$ ) и многостенных углеродных нанотрубок ( $d_{002}=3.39\text{\AA}$ ). На Рисунке 3.6 приведен соответствующий участок дифрактограммы.



Рисунок 3.6 – Участок дифрактограммы суспензии (состав – С4) с отмеченными межплоскостными расстояниями ( $d_{002}$ ,  $\text{\AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $26^\circ$  до  $27^\circ$

Согласное [126-129], рассчитанные значения свидетельствуют о получении графита и МУНТ, так как в результате съемки был зафиксирован характерный рефлекс (002) при  $2\theta$  от  $26^\circ$  до  $26,5^\circ$ . По его угловому расположению возможно найти межслоевое расстояние из уравнения Вульфа-Брэгга. Для МУНТ межслоевое расстояние  $d_{002}=0,335$  нм, что практически соответствует значению, полученному в исследуемом образце (0,339 нм).

Исходя из размеров межслоевого расстояния и области когерентного рассеяния возможен расчет количества слоев в МУНТ по формуле (3.3):

$$N = L_c/d_{002} \quad (3.3)$$

Для понимания того, что такое область когерентного рассеяния в многостенной углеродной нанотрубке была дополнительно проведена съемка образца с более толстой пленкой из суспензии после отстаивания в течение 7 суток. Данный образец также подвергался УЗД с продолжительностью в 5 минут. В результате проведения опыта значения ОКР находятся в пределах погрешности, исходя из чего следует вывод, что ОКР является средним значением стенки одной МУНТ. Рисунок 3.7 демонстрирует схему расположения ОКР и межслоевого расстояния в строении многостенной углеродной нанотрубки.

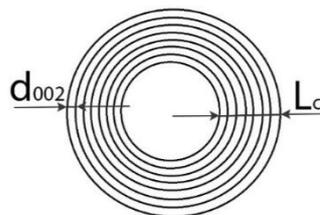


Рисунок 3.7 – Схематическое изображение области когерентного рассеяния (ОКР -  $L_c$ ) и межслоевого расстояния ( $d_{002}$ ) в многослойной углеродной нанотрубке

Сопоставление результатов анализа АСМ-изображений и расчетов по статистическому методу РСА образца пленки из свежеприготовленной суспензии показало разницу в полученных значениях среднего диаметра МУНТ. Так для метода РСА он составляет – 140 нм, для АСМ – 100 нм. Дополнительно возможно рассчитать внутренний диаметр по формуле (3.4):

$$d = D - 2 \cdot L_c \quad (3.4)$$

где  $d$  – внутренний диаметр нанотрубки,

$D$  – внешний диаметр нанотрубки (нм).

Внутренний диаметр нанотрубок из окисленной пленки свежеприготовленной суспензии 5 нм, что соотносится с расчетами [127], в которой были отсняты методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) МУНТ с внешним диаметром 20-120 нм и внутренним от 5 нм.

Полученные данные можно сопоставить с результатами, описанными в работе [130]. В данной статье с помощью ПЭМ были исследованы нанотрубки. По результатам съемки было установлено, что внешний диаметр – 18,6 нм, а внутренний - 4,5 нм, количество слоев – 21. Соответственно, прослеживается четкая корреляция со средней разницей во внешнем диаметре и количестве слоев в 5 раз. Исходя из этого следует вывод, что статистический метод РСА возможно применять для расчета среднего количества слоев ( $N_{cp}$ ) в многостенных углеродных нанотрубках без использования метода ПЭМ.

Однако с целью подтверждения выдвинутой теории данные нанотрубки были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Для исследования использовали микроскоп *JEOL JEM 2100F UHR/Cs*, имеющий анализатор спектров энергетических потерь электронов, корректор и хроматические aberrации. Перед исследованием МУНТ были подвергнуты диспергированию в УЗ-ванне «Сапфир» («НПО Сапфир») в среде этилового спирта в течение 5 минут. Полученную суспензию наносили на медную сетку, покрытую полимером. Регистрация снимков ПЭМ осуществлялась с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для статистического анализа было отснято 45 снимков ПЭМ при различных увеличениях и степени контрастирования с разных участков углеродного материала.

В полученной серии микрофотографий встречаются нанотрубки с количеством слоев как меньше вышеуказанного интервала, так и с большим (Рисунок 3.8 а), однако преобладающее число МУНТ имеет количество слоев от 9 до 13 согласно Таблице 3.3 (Рисунок 3.8 б).

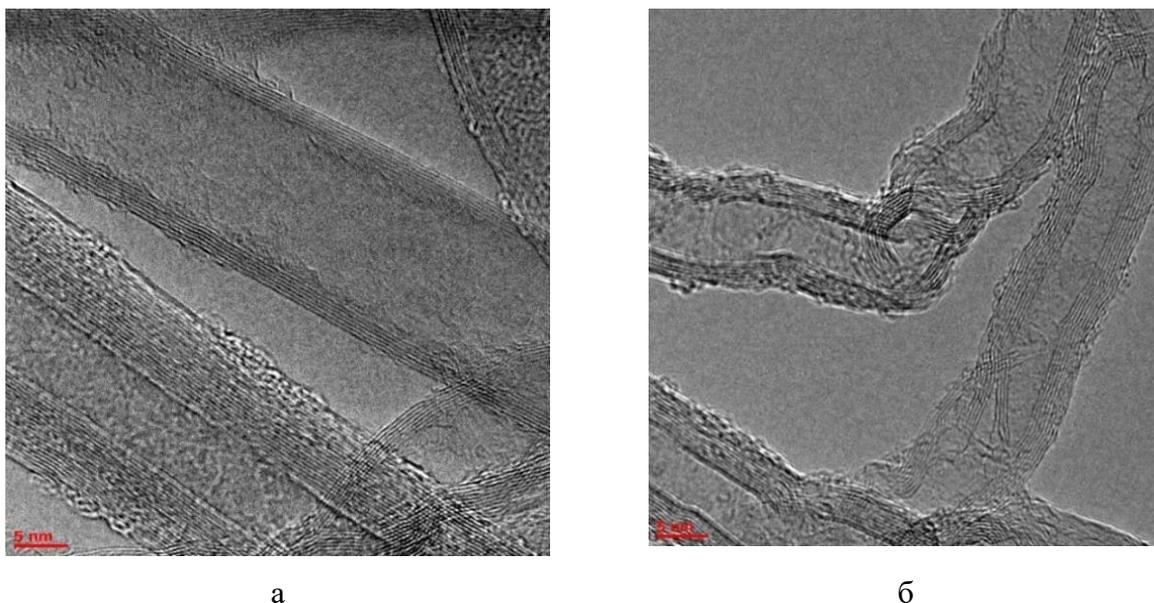


Рисунок 3.8 – Снимки ПЭМ многостенных углеродных нанотрубок Таунит–МД

С целью изучения морфологии МУНТ в составе суспензий был проведен анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии. На Рисунке 3.9 представлены СЭМ–изображения образца с пленкой, полученной на основе суспензии из персульфата аммония.

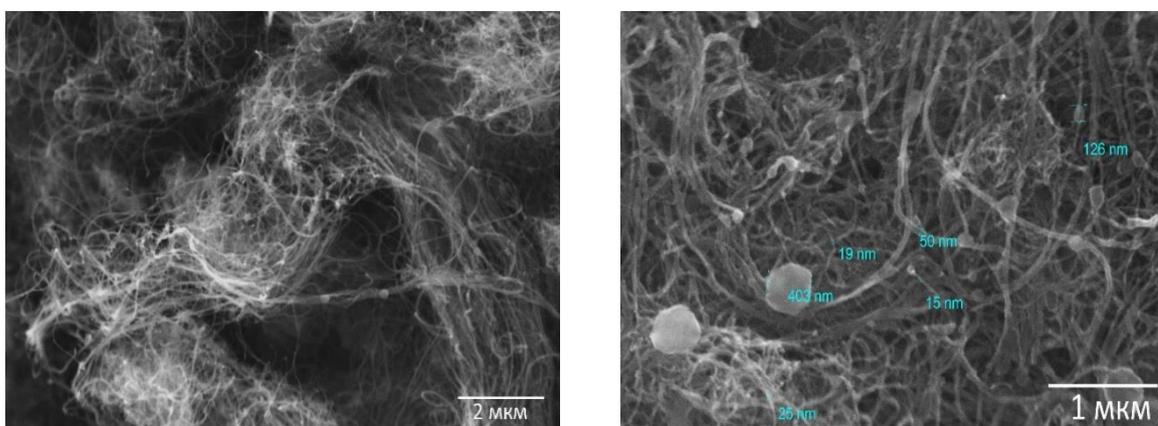


Рисунок 3.9 – СЭМ–изображения окисленных УНТ, полученных в среде персульфата аммония после обработки в УЗ-ванне в течение 30 мин.

На основе сопоставления полученных АСМ– и СЭМ–изображений образцов пленки наблюдаются жгуты, состоящие из спутанных между собой УНТ предположительно с остатками кристаллов персульфата аммония или согласно [131] центров кристаллизации катализатора исходного Таунита–МД. Анализ СЭМ–изображений показал широкий разброс диаметральных размеров МУНТ (13-63 нм), что отличается от результатов АСМ–метода. Измерение длин углеродных структур является невозможным в виду их высокой спутанности.

### 3.3 Зависимость седиментационной устойчивости суспензий от времени выдержки, концентрации и типа МУНТ

Так как было установлено, что оптимальной стабилизирующей добавкой является Твин-80, то водные суспензии были получены смешиванием данного типа НП АВ, ПВС и МУНТ торговой марки «Таунит-МД» и «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т. Время УЗ-обработки составляло 30 мин. Содержание МУНТ для всех суспензий – 0,2 масс. %. В Таблице 3.4 представлен состав всех суспензий.

Таблица 3.4 – Состав углеродсодержащих суспензий

Состав суспензий	Содержание МУНТ
1. Раствор Н <sub>2</sub> О + Таунит-М	0,2 масс. %
2. Т-80 + Таунит-МД	
3. ПВС + Таунит-М	
4. ПВС + Т-80 + Таунит-МД	

Оценку устойчивости суспензий в зависимости от времени выдержки (t, ч) проводили визуально в течение естественной седиментации и по изменению оптической плотности (D, отн. ед.), которую измеряли с использованием метода аликвот на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-01.

Аликвоты углеродсодержащих суспензий готовились с помощью добавления воды или водного раствора Т-80, или ПВС+Т-80 с дальнейшим перемешиванием на магнитной мешалке. В нулевой кювете при измерениях находилась вода – для суспензий С1,2 и раствор ПВС – для С3,4. Установлена общая тенденция независимо от состава суспензий: чем старше суспензия, тем ниже D. На Рисунке 3.10 представлен график изменения D(t), который имеет вид гиперболической кривой. Полученные данные подтверждаются и в работах других авторов [132].

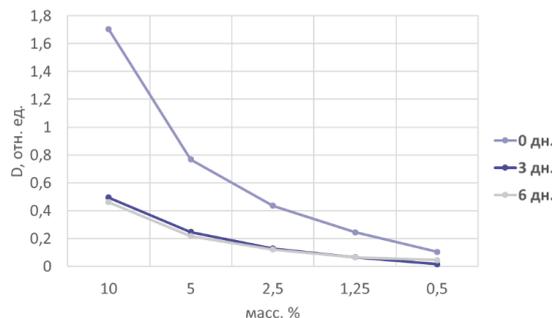


Рисунок 3.10 – График зависимости оптической плотности суспензии С3 (D, отн. ед.) от времени выдержки и масс. % в аликвотах

На Рисунке 3.11 представлен сравнительный график зависимости  $D$  (отн. ед.) суспензий от масс. % в аликвотах с выдержкой 6 дней. Установлено, что суспензии на основе негидрофилизированных МУНТ (Таунит–МД) с Т–80 (С4) имеют лучшую стабильность и более высокую  $D$ , в отличие от суспензий (С3) с гидрофилизированными МУНТ (Таунит–М).

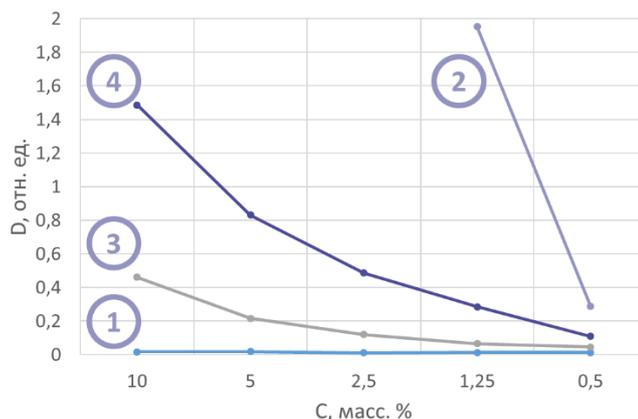


Рисунок 3.11 – Сравнительный график зависимости  $D$  (отн. ед.) суспензий С1-4 от масс. % в аликвотах с выдержкой 6 дн.

При приготовлении суспензии на основе 4 %-ного водного раствора ПВС,  $D$  снижается независимо от типа МУНТ, однако характер зависимости  $D(t)$  не изменяется и более высокую плотность (степень стабилизации) показывает суспензия с негидрофилизированными МУНТ. Таким образом, гидрофилизированные МУНТ необходимо стабилизировать анионными или катионными ПАВ.

Для суспензии С2 данные на графике представлены при наименьших значениях масс. % в аликвотах, так как при больших концентрациях измерения были вне диапазона фотометра.

Водный раствор с Таунит–М (С1) без каких-либо добавок имеет резкое снижение в показателях оптической плотности после выдержки в течение трех суток.

Эффект различной седиментационной устойчивости МУНТ двух разных серий может быть связан не только с типом поверхности нанотрубок, но и степени дефектности, зависящей от кристалличности структуры. Для подтверждения данного фактора многостенные углеродные нанотрубки были дополнительно исследованы с помощью КРС и ПЭМ.

Далее на Рисунке 3.12 представлены КР–спектры многостенных углеродных нанотрубок Таунит–М и Таунит–МД.

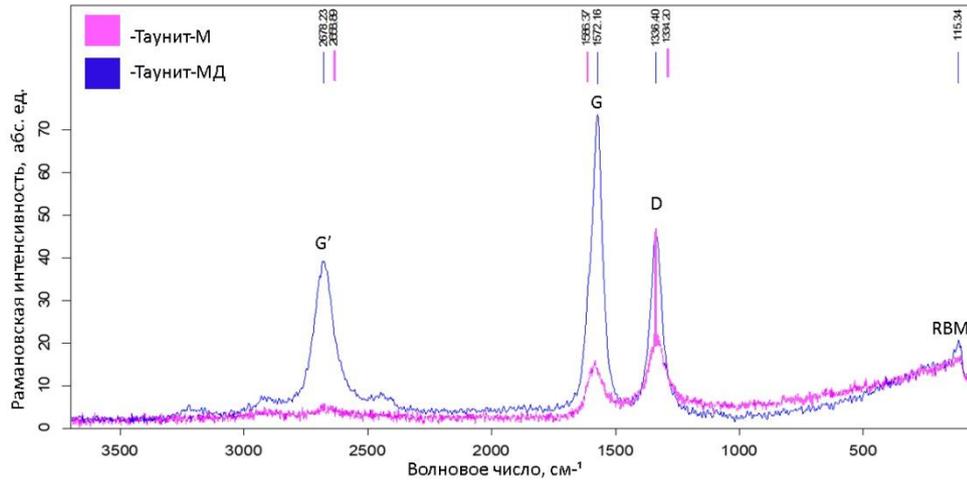


Рисунок 3.12 – КР–спектры МУНТ Таунит–М и Таунит–МД

Анализ пиков показал, что нанотрубки серии Таунит–МД являются более окристаллизованными и менее дефектными. Степень дефектности нанотрубок возможно рассчитать с помощью отношения относительной интенсивности пиков  $I_D/I_G$ . Если отношение  $D/G$  мало, то МУНТ имеют мало дефектов, а если отношение велико, то УНТ имеют много дефектов.

Кроме того, отмечено наличие одностенных УНТ, о чем свидетельствует RBM–полоса радиальных дыхательных мод (Radial breathing modes) с волновым числом  $115,34 \text{ см}^{-1}$  [117].

Далее в Таблице 3.5 представлены расчетные значения  $I_D/I_G$  и показатели относительной интенсивности пиков G и D. Установлено, что отношение пиков для Таунита–МД в 4 раза ниже.

Таблица 3.5 – Показатели отношений интенсивностей пиков КР–спектров многостенных углеродных нанотрубок различных серий

Серия МУНТ	Интенсивность (отн. ед.)		$I_D/I_G$
	G	D	
Таунит–МД	72,0	40,6	0,6
Таунит–М	1,8	4,2	2,3

Эффект различной седиментационной устойчивости МУНТ двух разных типов может быть связан не только с различиями поверхности нанотрубок, но и степенью дефектности, зависящей от кристалличности структуры. С помощью просвечивающей электронной микроскопии показано, что МУНТ Таунит–М отличаются коническим расположением слоев, а Таунит–МД цилиндрической ориентацией графеновых плоскостей. Далее для сравнения на

Рисунке 3.13 приведены снимки ПЭМ двух серий МУНТ. Красными направляющими указана ориентация слоев.

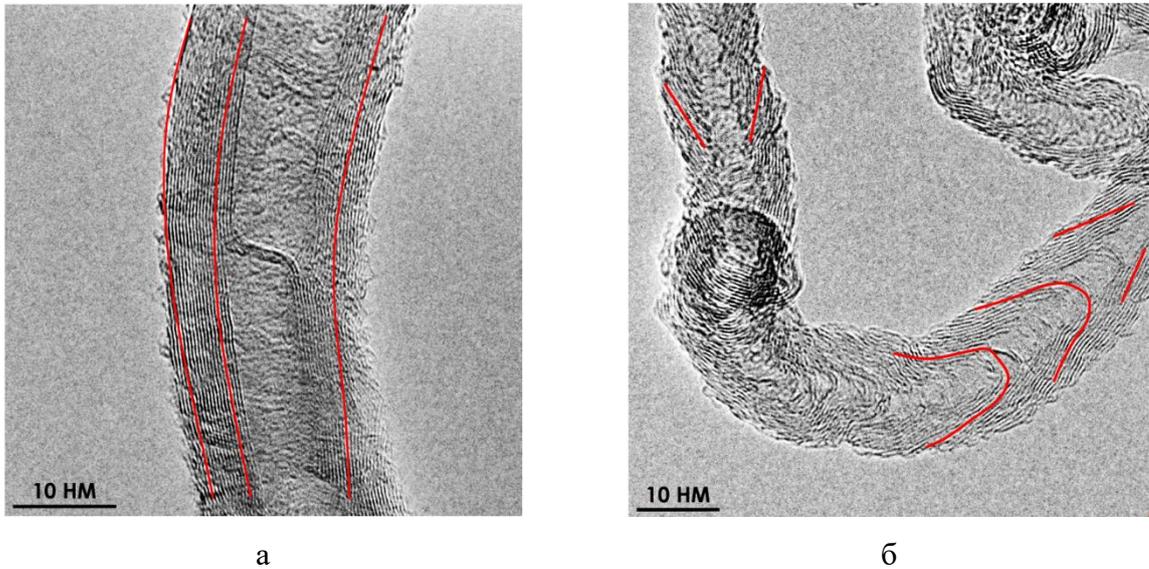


Рисунок 3.13 – Снимки ПЭМ многостенных углеродных нанотрубок серии Таунит–МД (а) и Таунит–М (б)

Анализ графиков зависимости оптической плотности суспензий от времени выдержки показал, что оптическая плотность с увеличением времени выдержки падает, при этом наиболее максимальные падения показаний наблюдаются при меньших концентрациях суспензий в аликвоте от 1,25 до 0,5 масс. % о чем свидетельствует гистограмма, представленная на Рисунке 3.14 и показывающая во сколько раз падает средняя оптическая плотность по каждой суспензии в зависимости от  $C$  (суспензия С2 не учтена, ввиду малого количества данных в сравнении с остальными суспензиями).

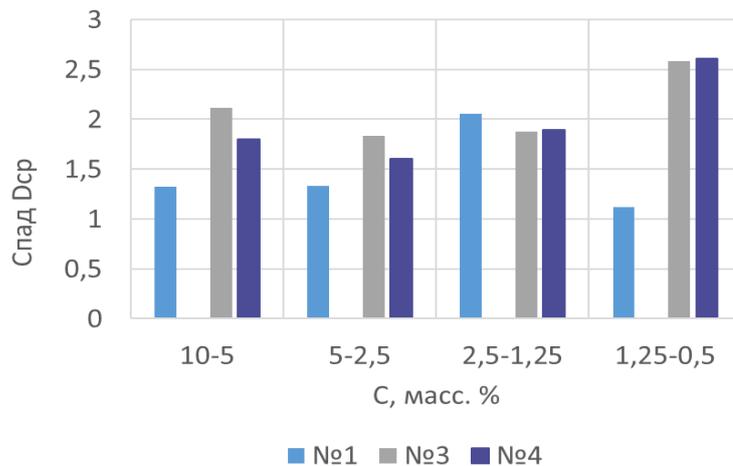


Рисунок 3.14 – Гистограмма зависимости величины спада  $D_{cp}$  (отн. ед.) от  $C$  (масс. %)

Стоит отметить, что факт максимального падения показаний оптической плотности при меньших концентрациях суспензий в аликвоте, противоречит общепринятой теории процесса седиментации. Когда концентрация взвешенных частиц в объеме высока, процессы седиментации идут более активно за счет их интенсивной агрегации в броуновском движении, нежели, когда частиц в объеме мало. Обратный эффект, видимо, связан с тем, что существуют оптимальные концентрации, при которых происходит структурирование компонентов смеси. В случае углеродсодержащих суспензий, в состав которых кроме МУНТ дополнительно входят Т-80 и ПВС происходит обратный процесс, так как данные компоненты могут образовывать мицеллы с критическими точками концентрации мицеллообразования, проявляющиеся при увеличении достаточно низких концентраций.

### 3.4 Исследование седиментационной устойчивости углерод-керамических шликерных масс на водной основе

Стабильность суспензий является проблемой при их дальнейшем введении с целью передачи свойств, которыми обладают нанотрубки конечному материалу в композиционные дисперсии, например, такие как углерод-керамические шликерные массы [115].

Оценку устойчивости углерод-керамических шликеров на основе порошков  $\text{TiO}_2$  и 3Y-TZP и МУНТ проводили на серии проб в сравнении с чистыми керамическими шликерами и между друг другом в зависимости от вариации состава – с добавлением Т-80 и без. В Таблице 3.6 приведены все составы, исследуемых шликерных масс.

Таблица 3.6 – Составы шликерных масс

№ шликера	Описание состава
C1	$\text{ZrO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ПВС}$
C2	$\text{ZrO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ПВС} + \text{МУНТ} + \text{Твин-80}$
C3	$\text{ZrO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ПВС} + \text{МУНТ}$
C4	$\text{TiO}_2 + \text{ПВС}$
C5	$\text{TiO}_2 + \text{ПВС} + \text{МУНТ}$
C6	$\text{TiO}_2 + \text{ПВС} + \text{МУНТ} + \text{Твин-80}$
C7	$\text{TiO}_2 + \text{ПВС} + \text{Твин-80}$

Литературный обзор показал, что общепринятой методики оценки устойчивости шликеров на основе нанопорошков на сегодняшний день не разработано [83], поэтому определение устойчивости шликерных масс проводили визуальным методом с выдержкой

испытуемого шликера без перемешивания в течение 24 ч в эксикаторе при комнатной температуре. Далее оценивали высоту отделившейся связки.

В Таблице 3.7 для сравнения представлены снимки шликеров составами С3 и С7, на которых видно, что в свежеприготовленном шликере, содержащем Т-80 образуется вспененная структура на поверхности вследствие дополнительного содержания ПАВ, которая спустя 24 ч исчезает, что наблюдается для всех составов, содержащих ПАВ, в отличие от шликеров не содержащего Т-80 в независимости от типа керамического порошка.

Таблица 3.7 – Фото шликеров № С3 и С7 до и после выдержки в течение 24 ч

№ шликера/время выдержки (ч)	С7	С3
0		
24		

На Рисунке 3.15 приведена гистограмма исследуемой серии шликерных масс в зависимости от высоты отделившейся связки, на которой видно, что наиболее устойчивыми шликерами, независимо от химии керамического порошка, являются шликера без содержания МУНТ. Что касается сравнения углерод-керамических шликеров между собой, то наиболее стабильным является шликер на основе  $ZrO_2$ .

- C1:  $ZrO_2$ +ПВС  
 C2:  $ZrO_2$ +Т-80+ПВС+МУНТ  
 C3:  $ZrO_2$ +ПВС+МУНТ  
 C4:  $TiO_2$ +ПВС  
 C5:  $TiO_2$ +ПВС+МУНТ  
 C6:  $TiO_2$ +Т-80+ПВС+МУНТ  
 C7:  $TiO_2$ +Т-80+ПВС

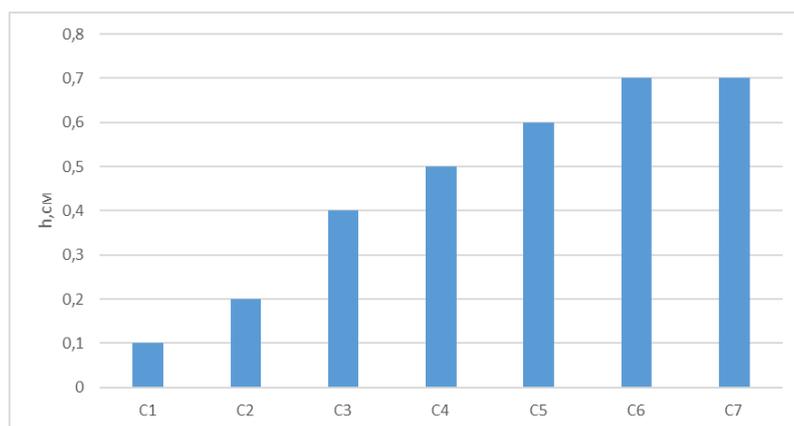


Рисунок 3.15 – Зависимость высоты отделившейся связки (h, см) от состава шликера

Более высокая стабильность шликера на основе стабилизированного  $ZrO_2$  в отличие от шликера на основе  $TiO_2$  объясняется тем, что в наноразмерном порошке в отличие от субмикронного, несмотря на образование микроразмерных агломератов существует фрактальная структура наночастиц порошка, образующаяся при золь-гель синтезе. Данная структура способствует удержанию жидкой фазы шликера в межслоевых пространствах наночастиц порошка. В объеме агломератов из  $ZrO_2$  за счет более мелких частиц образуется более узкие межчастичные пространства в большем удельном объеме, в которых задействовано большее количество частиц, соответственно, с большей общей удельной поверхностью, которая удерживает в себе молекулы связки.

Эффект более высокой стабильности шликеров, не содержащих в своем составе углеродные нанотрубки, объясняется тем, что МУНТ могут выступать как дополнительные центры агрегации в системе, которые притягивают к своей поверхности частицы порошка за счет сил Ван-дер-Ваальса, увеличивающих скорость седиментации за счет эффекта флокуляции (связывание частиц длинными молекулами ПАВ, в данном случае – нанотрубками), что впоследствии увеличивает их массу и способствует более быстрой седиментации.

В ходе проведенных наблюдений также выявлено, что шликер с добавлением Т-80 имеет более светлую отделившуюся связку, что свидетельствует о том, что седиментация идет без интенсивного отделения МУНТ в жидкую фазу и имеет более высокую устойчивость, в отличие от шликера, содержащего только связку ПВС (4 масс. %) и проявляющий расслоение уже через 5-10 минут после УЗД. На Рисунке 3.16 представлены снимки шликеров двух составов: (а):  $TiO_2$ +МУНТ+ПВС, (б):  $TiO_2$ +Т-80+МУНТ+ПВС.

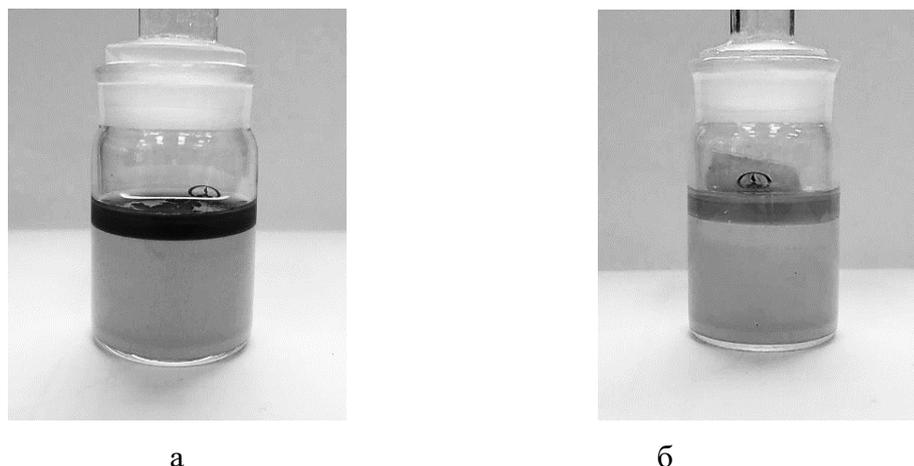


Рисунок 3.16 – Снимки углерод-керамических шликеров различных составов

В шликере составом «б» отмечено отделение прозрачной жидкой фазы, но без содержания МУНТ, в отличие от шликера составом «а», в котором жидкая фаза черного цвета, что свидетельствует о неравномерном распределении МУНТ в керамическом порошке и последующее их отделение из его объема. Исходя из этого возможен вывод, что Т-80 позволяет получать углерод-керамические шликера с хорошо диспергированными МУНТ в его объеме.

### 3.5 Исследование реологических свойств углерод-керамических шликерных масс на водной основе

Для приготовления стабильных углерод-керамических шликерных масс с высоким содержанием твердых частиц с целью получения литых образцов УККМ с улучшенными физико-механическими и структурными свойствами была проведена исследовательская работа по определению оптимального керамического порошка.

Такие факторы как выбор дисперганта, размер и форма частиц порошков, соотношение твердой и жидкой фаз в объеме шликера, а также его свежесть напрямую влияют на литьевые и тиксотропные свойства шликерных масс.

С целью выявления наилучшего порошка для получения шликерных масс были проведены серии опытов с различными порошками на основе диоксида циркония следующих марок: ДЦИ-1 (ТУ344-2000, АО «ЧМЗ»), Tosoh TZ-3Y-E (Tosoh Corp.), ЦИО-7-10-80 (ТУ 1-595-2-659-2002), 3Y-TZP (синтезирован в лабораторных условиях методом прямого осаждения по золь-гель технологии) и диоксида титана (ТУ 6-09-3811-79, осч. 7-3).

Измерение удельной поверхности керамических порошков проводили методом тепловой десорбции азота на установке *Sorbi 4.1*. Характеристики данных керамических порошков приведены в Таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Свойства керамических порошков и шликеров на их основе

Марка порошка	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Форма агломератов	МУНТ	* $T(t)$ , Па	* $\eta(t)$ , мПа·с
1.1 ДЦИ–1 (ТУ344-2000, АО «ЧМЗ»)	38	Осколочная	–	1743	66
1.2 ДЦИ–1 (ТУ344-2000, АО «ЧМЗ»)			+	3894	192
2.1 Tosoh TZ–3Y–E (Tosoh Corp.)	16	Сферическая	–	2966	126
2.2 Tosoh TZ–3Y–E (Tosoh Corp.)			+	1415	50
3 3Y–TZP (синтезирован золь–гель методом)	42	Осколочная	–	1926	72
4 ЦИО–7–10–80 (ТУ 1–595–2–659–2002)	17	Осколочная	–	912	30
5. TiO <sub>2</sub> (ТУ 6–09–3811–79, осч. 7–3)	50	Сферическая	–	2750	114
*приведены средние значения, полученные при нагрузке 10 кПа, 300 с.					

Гелеобразующей фазой выступал поливиниловый спирт (ПВС), для чего приготавливался в виде 3%-ного водного раствора. Соотношение жидкой и твердой фаз в шликерах составляло 1:2, соответственно.

С целью получения композиционного углеродсодержащего шликера к керамическому порошку вводили МУНТ «Таунит–МД». Для лучшего процесса диспергирования и гомогенизации в поливиниловом спирте добавляли Т–80 (НПАВ).

Для лучшего распределения углеродсодержащей жидкой фазы в твердой керамической фазе проводили дополнительное УЗД продолжительностью 10 мин. на установке УЗДН–2Т.

С помощью реометра *Rheotest RN4.1 (Messgerate Medingen GmbH, Germany)* с цилиндрической системой К1 исследовали реологию шликерных масс. Параметры режима: нагрузка 5–20 кПа с выдержкой 10 сек и 10 кПа в течение 300 сек.

Известно, что тиксотропные жидкости демонстрируют уменьшение вязкости со временем при заданной скорости сдвига [133], что также подтверждается полученными кривыми на графике  $\eta(t)$  для всех исследуемых шликерных масс на основе диоксида циркония и титана. Для наглядности характера кривых показаны первые 5 секунд (Рисунок 3.17).

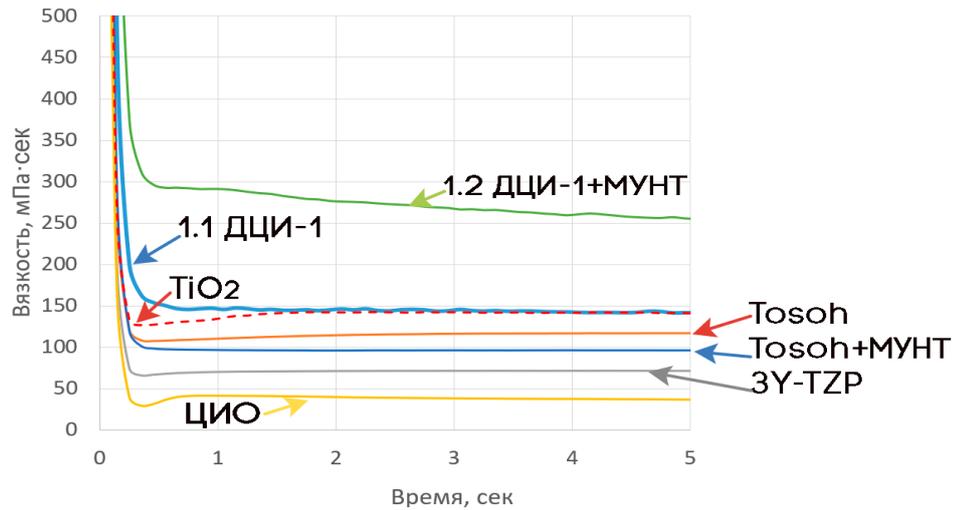


Рисунок 3.17 – График зависимости  $\eta(t)$  при нагрузке 10 кПа и времени выдержки 300 сек серии шликеров

Сопоставление измеренных данных серии шликеров показало, что максимальную вязкость имеет шликер составом ДЦИ–1 + МУНТ, минимальные – ЦИО–7–10–80.

Установлено, что введение многостенных углеродных нанотрубок не влияет на свойства тиксотропности независимо от типа используемого порошка.

В ходе проведения процесса литья с серией шликеров на практике было установлено, что наиболее пригодным из порошков на основе диоксида циркония, является порошок, полученный самостоятельно методом прямого соосаждения солей (3Y–TZP), порошок на основе TiO<sub>2</sub> также демонстрирует отличные свойства литейности.

Практическим путем установлено, что данные порошки минимально удерживают воду из связки, что ускоряет процесс отливки и формования. Данный эффект также связан с  $S_{уд}$ : более развитая площадь поверхности способствует большей движущей силе уплотнения [132].

Также во время приготовления шликерной массы на основе 3Y–TZP отмечено, что для достижения той же вязкости, что и у шликеров на основе остальных керамических порошков требуется меньшее количество воды. Отношение Т:Ж = 1,3:1, а не 2:1, что, в свою очередь, зависит от  $S_{уд}$ . Высокие показатели удельной поверхности оказывают влияние на процессы образования новых ионов в жидкой фазе шликера из-за диссоциации ионных центров и растворимых частиц [132].

Благодаря увеличению вязкости, зависящей от величины  $S_{уд}$ , возможно повышение седиментационной устойчивости шликеров. Доказательство данного эффекта описывается уравнением Стокса: скорость осаждения обратно пропорциональна вязкости [134]. На основе проведенных исследований и расчетов по реологическим свойствам шликерных масс на водной основе и их формования, следует вывод, что, в первую очередь, следует обращать внимание на величину удельной поверхности исходного сырья: керамической матрицы и наполнителя.

Известно, что после размера частиц меньше 1 мкм вязкость шликера начинает увеличиваться из-за структурирования системы [135].

### Выводы к главе 3

У активированного порошка на основе диоксида циркония интенсивность КР-спектров заметно возрастает в сравнении с не активированным, что говорит об изменении параметров кристаллической решетки, о чем свидетельствует появление дополнительных пиков моноклинной модификации с интенсивностью 179 и 768  $\text{см}^{-1}$ .

Высокую степень гомогенизации МУНТ в водных растворах позволяет получить добавка НПАВ – Т-80. Суспензия на основе ПВС может быть использована только в свежеприготовленном состоянии.

Суспензии с добавкой Т-80 имеют более высокую оптическую плотность в случае использования именно негидрофилизированных нанотрубок, т.е. Т-80 лучше стабилизирует суспензию негидрофилизированных, чем гидрофилизированных УНТ. Гидрофилизированные УНТ необходимо стабилизировать анионными или катионными ПАВ. Т-80 снижает отделение УНТ из объема шликерной массы при ее расслоении, что говорит о его отличных диспергирующих свойствах.

Углерод-керамические шликера являются менее стабильными системами в отличие от чисто керамических вследствие агрегативной активности углеродного наполнителя. Шликера на основе нанопорошка стабилизированного оксида циркония являются более седиментационно устойчивыми, чем на основе  $\text{TiO}_2$  вследствие особенностей морфологии порошка.

Практическим путем установлено, что порошок, полученный по золь-гель технологии, обладает наилучшими литейными характеристиками.

## ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

### 4.1 Зависимость структурирования углеродных и углерод-керамических суспензий от конфигурации внешнего магнитного поля

При выборе того или иного типа воздействия в процессах получения материала необходимо учитывать физическую природу не только самой энергии, но и исходных компонентов будущего композита.

Преимущества магнитного структурирования перед другими видами энергий (электрической, магнитной, ультразвуковой, вибрационной и др.) очевидны, поскольку МП сохраняют структуру и химию материала. Изменение вида магнитных полей (однородное или неоднородное, вращающееся или колеблющееся, постоянное или переменное и т.д.) позволяет получать различные варианты конечного паттерна в структуре материалов. Кроме того, можно изменять отклик материала в зависимости от типа его магнитной восприимчивости [136-137].

Известно, что диамагнетизм нанотрубок проявляется в направлении их длинной оси, что, в свою очередь, обуславливает их выравнивание параллельно окружающему магнитному полю, кроме того, происходит модуляция электропроводности [138-139].

Установлено, что частицы в виде пластинок локальное линейное МП выравнивает вдоль их длинных осей, которые перпендикулярны их кристаллографическим С–осям. Пластинки могут свободно вращаться вокруг своих длинных осей. Таким образом, С–оси пластинок случайным образом распределены в плоскости, перпендикулярной приложенному магнитному полю.

Однако, например, вращающееся МП может быть использовано для получения контроля над второй степенью свободы пластинок. В этом случае С–оси выравниваются параллельно оси вращения приложенного МП, которое создавалось вращением образца в линейных статических магнитных полях, индуцированных катушками Гельмгольца [45].

Колебательный характер зависимости электропроводности от потока магнитной индукции ( $\Phi$ ) через нанотрубку объясняется квантово–механическим эффектом Ааронова–Бома (зависимостью фазы электронной волны от  $\Phi$ ) в зависимости от их хиральности, как металлической, так и полупроводниковой. В случае многостенных углеродных нанотрубок данный эффект также хорошо предсказывает теорию на модели в виде полого цилиндра с радиусом, равным радиусу внешней оболочки. При этом предполагается, что ток идет только по одному или двум внешним слоям. В случае перпендикулярной ориентации поля наблюдается рост электропроводности [140].

Как отмечают авторы [7] основная трудность, ограничивающая исследование магнитных свойств углеродных нанотрубок связана со стабильностью суспензий УНТ, позволяющих проводить достаточно длительные и воспроизводимые исследования в гомогенных условиях.

Важно подготовить хорошо диспергированные УНТ в объеме суспензии для дальнейшего их выстраивания, т.к. их агрегация препятствует выравниванию. В МП сильно анизотропные УНТ вращаются в стабилизированном по энергии направлении. Известно, что агрегация нанотрубок зависит от времени выдержки, поэтому важной задачей является в кратчайший период времени структурировать УНТ в объеме материала, до начала агрегирования. Существует период выдержки под магнитным полем, необходимый для выстраивания углеродных нанотрубок по линиям напряженности [9].

Магнитная восприимчивость УНТ сильно зависит от направления МП и температуры. Для успешной ориентации УНТ должны преобладать над тепловой энергией броуновского движения и сопротивлением вращению в вязком растворе [141-142, 2].

Эффективность выравнивания зависит не только от напряженности МП и магнитной восприимчивости частиц, но и от присущей им анизотропии, которая определяется соотношением их сторон. Основной проблемой для нанокompозитов, полученных с помощью этого процесса, является преодоление термической рандомизации, которая напрямую зависит от тепловых флуктуаций и тепловой энергии в системе.

Магнитные поля приводят к ориентации анизотропных частиц в конфигурации с минимальной магнитной энергией. При воздействии МП эти частицы с высоким соотношением сторон проявляют магнитный момент, который будет пытаться выровняться в направлении МП.

Синергетический эффект отдельных магнитных доменов генерирует магнитную энергию или крутящий момент ( $U_m$ ), который выравнивает анизотропную частицу по направлению к полю до тех пор, пока создаваемая магнитная энергия преодолевает гравитационную энергию ( $U_g$ ). Гравитационная энергия увеличивается с размером частицы, заставляя ее ориентироваться к поверхности.

Известен метод теоретического описания поведения магнитных анизотропных частиц (то есть листов и стержней) в суспензии. Это позволяет прогнозировать минимальную напряженность статического МП, необходимую для выравнивания частиц [49].

Существуют различные методы выравнивания УНТ по силовым линиям МП, например, с помощью их модификации атомами металлов, выращивание ориентированных нанотрубок на подложках в процессе синтеза проводящих пленок для микроэлектроники («лес» нанотрубок), воздействие сильным электромагнитным полем, также намагничивание возможно благодаря частицам металлов катализаторов, используемых при синтезе нанотрубок [8, 10].

С целью исследования восприимчивости МУНТ выстраиваться по силовым линиям МП проведен эксперимент по их выравниванию в объеме суспензий, нанесенных на стеклянные подложки, которые размещались между магнитами различных форм и конфигураций.

В качестве исходного углеродсодержащего сырья использовали МУНТ «Таунит–М». Синтез УНТ–содержащей суспензии проводили на основе ранее установленных условий [78].

Анализ дисперсии МУНТ на основе персульфата аммония и Т–80, нанесенных на стеклянную подложку после МВ изучали на сканирующем зондовом микроскопе *Solver Next (НТ–МДТ, Россия)* в атомно-силовом полуконтактном режиме.

Для проведения опыта по исследованию восприимчивости МУНТ в составе суспензии к воздействию МП при комнатной температуре использовали неодимовые магниты (NdFeB), имеющие постоянное МП с характеристиками согласно ГОСТ Р 52956–2008 [85].

Магниты располагали по вертикальной (а) и горизонтальной (б) оси от образца с изменением полярности относительно подложки. Для варианта (а) – одноименными полюсами друг к другу ( $S-S$ ), для варианта (б) – разноименными ( $S-N$ ). На Рисунке 4.1 приведены схемы расположения магнитов относительно стеклянной подложки с нанесенным образцом суспензии. Была использована система с контролируемой магнитной индукцией и изменяемой пространственной ориентацией, для регистрации магнитной индукции использован магнитометр с пространственно-фиксирующим датчиком. В ходе опыта образцы свежего материала наносились на стеклянную подложку, которая помещалась между магнитами с расстоянием между ними 5-20 мм. Индукция МП составляла 5-10 мкТл. Далее в тексте обозначения схем будут приведены для вертикального положения магнитов (а) – «*vertical S-S*», для горизонтального (б) – «*horizontal S-N*».



Рисунок 4.1 – Схемы расположения постоянных магнитов с различной конфигурацией относительно подложки с нанесенной суспензией

Из полученных результатов по атомно-силовой микроскопии на образце углеродсодержащей суспензии на основе персульфата аммония, подвергавшейся магнитному воздействию по схеме «*vertical S-S*» видно спиралевидное закручивание агломератов МУНТ (обусловлено круглой формой магнитов) каплевидной округлой формы со средними размерами 0,4 мкм, также зафиксированы немногочисленные отдельные нанотрубки со средним диаметром 70 нм (интервал 40-80 нм).

Образцы, полученные по схеме «*horizontal S–N*» демонстрируют иное выстраивание агломератов МУНТ вытянутой формы - наблюдается четкая направленность структур в горизонтальной плоскости от одного магнитного полюса к другому.

Обработка в программном пакете *Gwyddion* серии снимков образцов суспензий, структурированных по двум схемам «*vertical S–S*» и «*horizontal S–N*» с помощью инструмента извлечения высоты профиля структур показало, что агломераты, которые находились между одноименными полюсами имеют среднюю высоту в пределах 0,15-0,5 мкм, тогда как агломераты, выстроенные между разноименными полюсами, демонстрируют среднюю высоту от 0,55 до 1 мкм (Рисунок 4.2).

Данное поведение можно связать с тем, что в случае схемы «*vertical S–S*» под действием сил отталкивания полюсов, агломераты сплющивает между магнитными полями магнитов, тогда как в схеме «*horizontal S–N*» – вытягивает, что не оказывает сильного влияния на их высоту, в отличие от первой схемы.

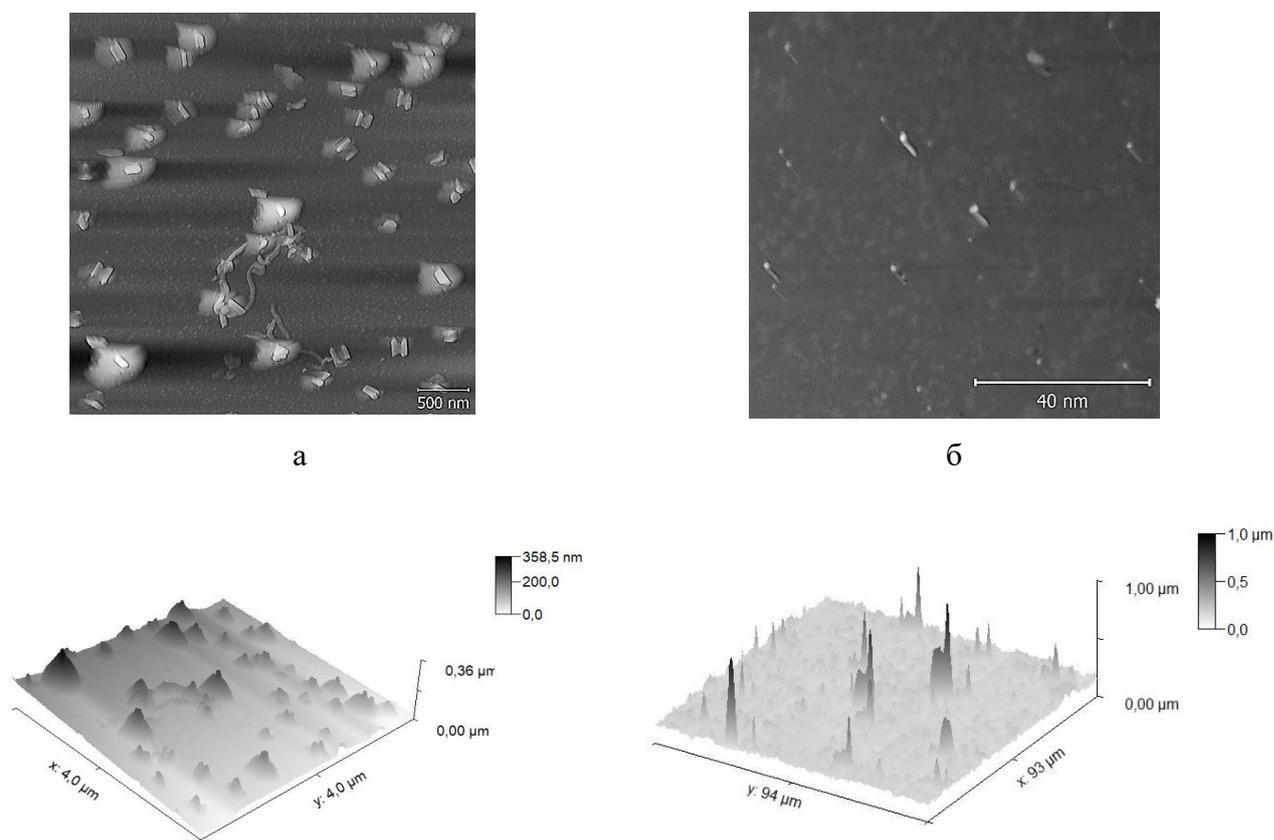


Рисунок 4.2 – АСМ–изображения образцов, подвергавшихся магнитному воздействию в плоскости с различным расположением магнитов:

а – суспензия  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  +МУНТ; б – суспензия Tween–80+МУНТ;

Аналогичный отклик частиц в виде сжатия одноименными магнитными полюсами наблюдается и на микроразмерном порошке железа, которое в отличие от углеродных

нанотрубок является ферромагнетиком. На Рисунке 4.3. приведены фотографии опыта, демонстрирующего магнитный отклик частиц железного порошка при различном расположении магнитов.

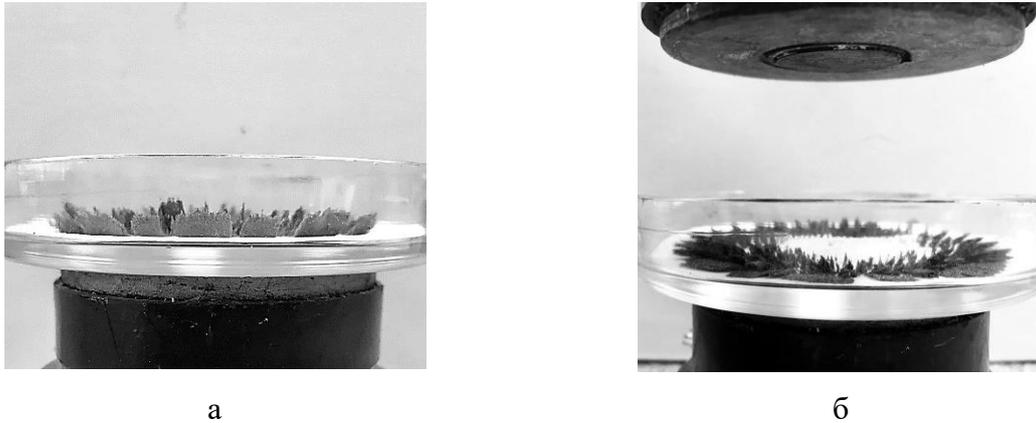


Рисунок 4.3 – Демонстрация работы схемы «*vertical S-S*» на порошке железа: (а) частицы вытянуты по линиям МП без сжатия; (б) частицы порошка находятся между одноименными полюсами

Проведенные опыты по магнитному структурированию многостенных углеродных нанотрубок в объеме суспензий различных составов показали, что несмотря на парамагнитную природу, УНТ независимо от химического состава той среды, в которую они вводятся, демонстрируют магнитное поведение аналогичное ферромагнетикам даже в сверхслабых магнитных полях (5-10 мкТл). При этом отклик материала парамагнетика на наноуровне схож с реакцией микроразмерного ферромагнетика.

Подобный эффект изменения магнитного отклика в зависимости от размерного уровня, на котором находится исследуемое вещество (наночастица или объемный материал) описано в работе [143], в которой нанокристаллы на основе  $\text{BaTiO}_3$ , не содержащие в себе каких-либо магнитных частиц, обладали выраженным ферромагнетизмом. Ферромагнетизм при комнатной температуре наблюдался также и в наночастицах других оксидов, таких как  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SnO}_2$ , в то время как их соответствующие массивные образцы были диамагнитны.

В работе [61] наблюдали проявление ферромагнетизма в керамике на основе  $\text{BeO}$  и  $\text{TiO}_2$ . Данное поведение авторы связывают с циклотронным резонанс-резонансным поглощением электромагнитной энергии полупроводниками и металлами, помещенными в постоянное МП на частоте, равной или кратной циклотронной частоте носителей заряда (электронов и дырок). Для объяснения причины появления ферромагнетизма в образце, не содержащем атомы ферромагнетика, авторами работы был проведен спин-поляризованный расчет для кластеров  $\text{BeO}_6$  и  $\text{BeO}_{12}$ , по результатам которого установлено, что появление магнитного момента

объясняется различным распределением плотности электронных состояний на уровне Ферми с противоположными спинами.

Кроме того, при малых магнитных полях намагниченность показывает парамагнитное поведение, что позволяет предположить, что она возникает из ядра частиц, в то время как ферромагнетизм ограничивается поверхностью наночастиц [61].

Подбором режимов электромагнитного поля можно регулировать интенсивность движения агрегатов и частиц порошка и разрушать агрегаты вплоть до отдельных частиц [22]. При увеличении индукции постоянного МП до некоторого значения, характерного для каждого порошка, начинается интенсификация процессов вторичного агрегирования и формирования анизотропной слоистой структуры.

Варьирование конфигурации расположения МП и его полюсности относительно материала, позволяет получать отклик в виде соответствующего паттерна углеродного наполнителя.

Кроме того, выстраивание нанотрубок возможно не только между разноименными полюсами, но и между одноименными, что также вносит свои особенности в конечную размерность и геометрию наполнителя.

Для исключения влияния на ориентацию МУНТ остатков частиц металлов катализаторов был проведен микрорентгеноструктурный анализ углерод–содержащей пленки на основе персульфата аммония. На Рисунке 4.4 приведено фото СЭМ пленки с выделенными участками полученных спектров распределения содержащихся химических элементов с разных мест (с менее и ярко–выраженными зонами окисления МУНТ).

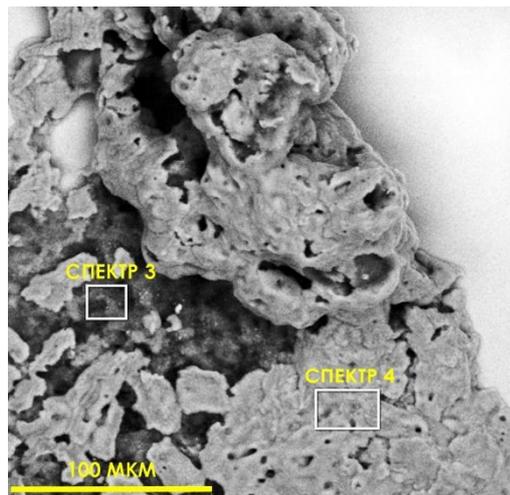
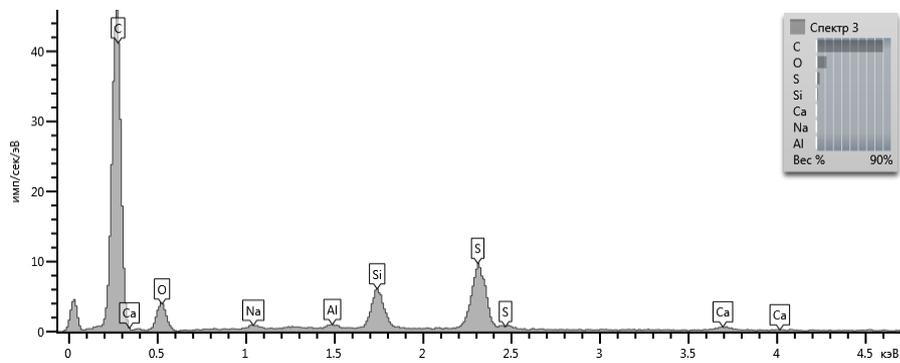


Рисунок 4.4 – Фото СЭМ окисленной углеродсодержащей пленки

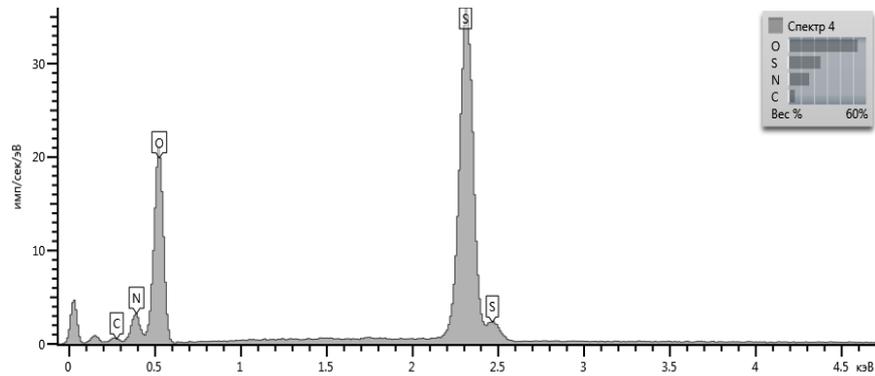
Результаты анализа, показали отсутствие элементов с ферромагнитными свойствами. В Таблице 4.1 и на Рисунке 4.5 (а, б) приведен перечень обнаруженных элементов с весовым распределением в спектре 3 и 4.

Таблица 4.1 – Распределение химических элементов в углеродсодержащей пленке

Спектр 3	Вес. %	Сигма Вес. %	Спектр 4	Вес. %	Сигма Вес. %
C	80.60	0.44	O	53.40	0.52
O	12.32	0.44	S	25.05	0.28
S	4.20	0.10	N	16.29	0.54
Si	2.03	0.07	C	5.27	0.54
Ca	0.34	0.05			
Na	0.30	0.05			
Al	0.21	0.04			
Сумма	100.00		Сумма	100.00	



а



б

Рисунок 4.5 – Спектры с различных участков углеродсодержащей пленки

С целью исследования возможности МУНТ выстраиваться по силовым линиям МП в процессе гелевого литья углерод–керамического материала проведена серия экспериментов на объемных образцах, полученных при различных конфигурациях расположения магнитов.

Исследование структуры образцов осуществлено с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской компьютерной томографии (КТ). В проведенном исследовании

предпринята попытка зафиксировать не только плоскостное, но и объемное структурирование после слабого магнитного воздействия, что является весьма специфичной и нетривиальной задачей.

Ключевые достоинства КТ в сравнении с традиционной рентгенографией, – это съемка не одного, а нескольких снимков под различными углами с более высокой чувствительностью и точностью измерений геометрических соотношений, отсутствие теневых наложений на изображении, а также определение с помощью математических методов плотностей исследуемых веществ материала в наборе сечений [144-145]. С помощью микрофокусного компьютерного томографа данные могут быть получены с высоким разрешением, даже на субмикронном уровне. Это делает КТ ценным инструментом в исследовании материалов, особенно при анализе композитных материалов и их внутренней структуры [97, 146].

В качестве исходного углеродсодержащего сырья использовали МУНТ «Таунит-М» (ООО "НаноТехЦентр", г. Тамбов). Основу образцов формировали из субмикронного керамического порошка диоксида титана (ТУ 6-09-3811-79, осч. 7-3) со средним размером частиц 200-250 нм. Содержание углеродных нанотрубок составляло 0,2 масс. %.

Углерод-керамический шликер получали ультразвуковым смешиванием на установке УЗДН-2Т в течение 5 мин с внешним охлаждением. Перед введением МУНТ в состав шликера, нанотрубки предварительно подвергали ультразвуковой эксфолиации также на установке УЗДН-2Т в течение 30 мин. в водном растворе смеси Т-80 (0,5 масс. %) и ПВС (3-4 масс. %) с внешним охлаждением. Соотношение жидкой и твердой фаз 1:2 [78].

Шликер заливали в литевную форму из немагнитного материала. Для создания постоянного МП конструкция формы предусматривала добавление неодимовых магнитов (NdFeB) с характеристиками согласно ГОСТ Р 52956-2008 [85] в состав вакуумной лабораторной сборки с возможностью разрежения воздуха, соответствующей остаточному  $P=133$  Па. Для создания МП использовали магниты с различной пространственной конфигурацией в литевой форме (Рисунок 2.3).

Просушенные формовки образцов состава  $TiO_2$ /МУНТ подвергали ИПС в печи *Dr. Sinter SPS-1050* (*SPS Syntex, Inc.*, Япония) при параметрах:  $T=1200$  °С с выдержкой 5 мин.,  $P=30$  МПа.

Исследования внутренней микроструктуры компактов проводили с помощью микрофокусной системы рентгеновского контроля с функцией КТ *Nikon Metrology XT H 225+180 ST* (Япония) при следующих параметрах: разность потенциалов 180 кВ, сила тока 100 мкА, выдержка 4 с, количество проекций – 3142, два кадра усреднения. Затем производили реконструкцию полученных изображений в 3D модели исследуемого объекта объёмных растровых моделей.

Для визуализации прохождения линий МП через литевой канал формы при различном расположении магнитов приготовлены образцы на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителем ПЭПА и железного порошка. Каждому образцу соответствует схема расположения магнитов в литевой форме по трем типам как указано на Рисунке 4.6.

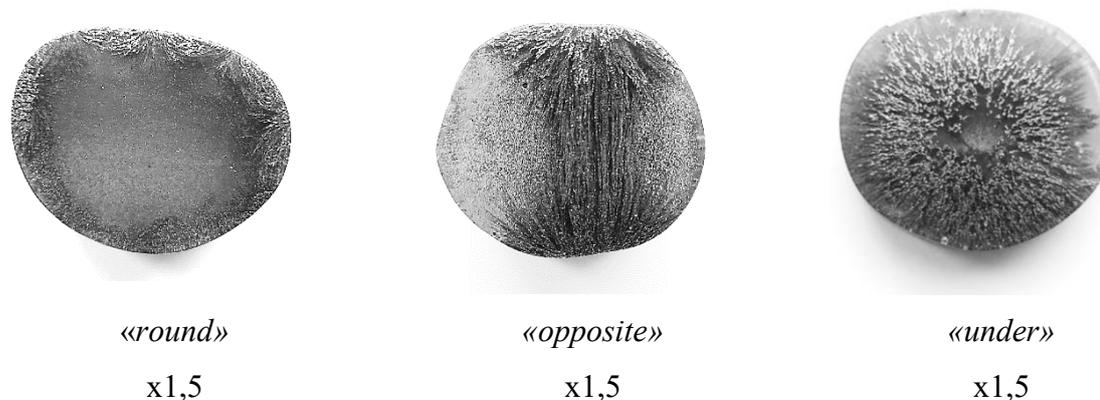


Рисунок 4.6 – Снимки образцов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и железного порошка, демонстрирующие расположение линий магнитного поля в литевом канале и объеме образца соответственно

Исходя из полученных результатов для отливки углерод-керамических образцов под магнитным полем выбрана конфигурация магнитов по типу «*opposite*», так как данная схема расположения магнитов позволяет распределить наполнитель не только по периметру образца («*round*»), но в толще и центральной области, что не достигается в схемах «*round*» и «*under*».

Картину объемного распределения наполнителя в матрице во многих случаях позволяет получить рентгеновская компьютерная томография. С целью получения карт объемного распределения наполнителя в матрице после МВв процессе гелевого литья исследованы объемные образцы следующих составов:  $\text{TiO}_2/\text{Fe}$  и  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$ .

Образец  $\text{TiO}_2/\text{Fe}$  был отлит по схеме «*round*» для визуализации влияния МП на микрочастицы наполнителя и возможности его распределения в керамической матрице. Высушенные образцы  $\text{TiO}_2/\text{Fe}$  не подвергали высокотемпературной обработке.

Съёмку проводили с использованием микрофокусной системы рентгеновского контроля с функцией *KT Nikon Metrology XT H 225+180 ST*. Визуализация фаз при исследовании методом КТ основывается на распределении всех присутствующих плотностей фаз на 255 оттенков серого цвета, где самая плотная фаза отображается белым цветом, а низкоплотная (воздух) черным цветом. В исследованных образцах известны следующие массовые плотности фаз:  $\rho$  (МУНТ) – 1,2-1,4 г/см<sup>3</sup>,  $\rho$  (Fe) – 7,87 г/см<sup>3</sup>,  $\rho$  ( $\text{TiO}_2$ ) – 4,23 г/см<sup>3</sup>.

Результаты анализа срезов 3D-модели в разных плоскостях образца  $\text{TiO}_2/\text{Fe}$  показали, что распределение пор (а) и частиц железа (б) является неоднородным, что видно на Рисунке 4.7.

Неизометрия формовки с характерным выступающим короноподобным образованием на верхней части образца обусловлена сложностью заливки железосодержащего шликера в литьевую форму под воздействием МП, высоким откликом железных микрочастиц порошка на данное воздействие и выталкиванием их из объема формовки за счет кругового расположения магнитов.

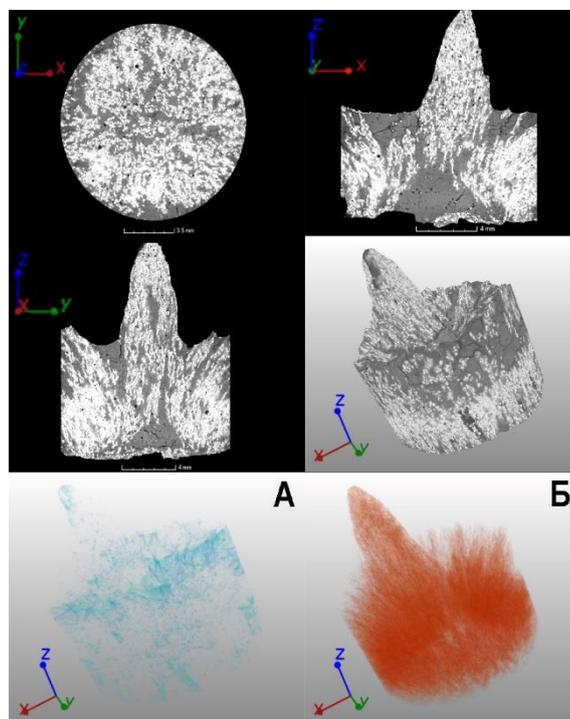


Рисунок 4.7 – Срезы 3D–модели, общий вид и карты распределения фаз образца  $\text{TiO}_2/\text{Fe}$ :

а – распределение пор; б – распределение частиц Fe

Срезы 3D–модели образца  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$  представлены на Рисунке 4.8. По результатам анализа зафиксирована поверхностная зона с низкой плотностью (рис. 4.8 а). Белая полоса в центре образца является специфическим артефактом компьютерной томографии материалов данной плотности, в частности,  $\text{TiO}_2$  [147]. При исследовании структуры образца  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$  методом КТ, фазы явно принадлежащей агломератам МУНТ не наблюдается, тогда, как с помощью сканирующей электронной микроскопии ранее было установлено наличие включений агломератов углеродных нанотрубок по всему объему формовки. Отсутствие фазы, принадлежащей МУНТ в 3D–модели образца, может быть связано с ограничениями метода исследования. В виду низкой по сравнению с  $\text{TiO}_2$ , но близкой к плотности воздуха, плотности МУНТ, идентифицировать поры и МУНТ по оттенкам серого не представляется возможным.

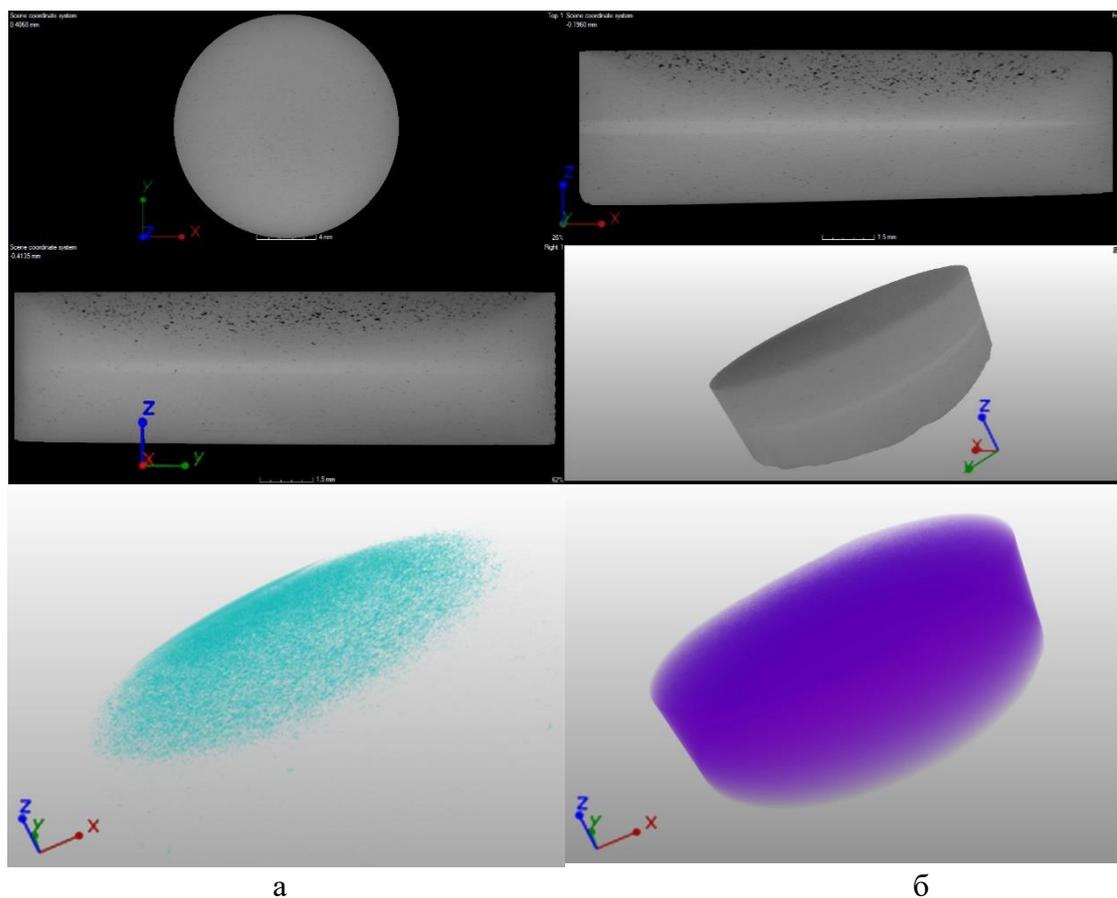


Рисунок 4.8 – Срезы 3D-модели, общий вид и карты распределения фаз образца  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$ : а – распределение пор; б – распределение  $\text{TiO}_2$

Анализ литературы показал, что вопрос фазового контраста композиционных наноматериалов методом рентгеновской компьютерной томографии на сегодняшний день является до конца не изученным, что предполагает наличие ряда проблем и особенностей при идентификации различных фаз композитов. Основная масса работ представлена в области изучения углерод–углеродных композиционных материалов, исследования по изучению углерод–керамических композиционных наноматериалов встречаются значительно реже.

Одним из наиболее важных параметров для обнаружения особенностей является контраст между различными составляющими в интересующем объеме, между матрицей, наполнителем и дефектами. В рентгеновской КТ в режиме поглощения контраст возникает из-за разного линейного коэффициента ослабления составляющих. Материалы с низким атомным номером демонстрируют низкое ослабление рентгеновских лучей. Это, с одной стороны, является преимуществом, поскольку рентгеновские лучи могут проходить через большие композитные компоненты, но это также приводит к плохому контрасту между наполнителем и матрицей [145]. Когда коэффициенты ослабления рентгеновских лучей на границе раздела между двумя

разными материалами слишком близки, традиционные методы, основанные на поглощении, могут не показать значительной разницы в результирующих значениях серого [148].

Для увеличения фазового контраста проведена дополнительная съемка образца  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$  с медным анодом. По полученным снимкам ярко выраженной границы между фазами также не отмечено.

С целью проверки зависимости фазового контраста от плотности компонентов нанокompозита и регистрации МУНТ в объеме матрицы, под магнитным полем был изготовлен образец на основе эпоксидной смолы, которая выступала в качестве матричного материала. Плотность эпоксидной смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) составляет 1,16-1,25 г/см<sup>3</sup>, данное значение наиболее близко к плотности углеродных нанотрубок. Полученные с разрешением 6,8 мкм 3D-модели образца показали, что подбор плотности матрицы и наполнителя способствует увеличению фазового контраста, однако говорить на основании данного метода исследований о выстраивании агломератов МУНТ по линиям МП недостаточно корректно.

Исследования методом рентгеновской компьютерной томографии не позволили провести дифференциацию МУНТ и пор в матрице диоксида титана из-за слабо выраженного фазового контраста. Общее распределение элементов УККМ ( $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$ +поры) определяется достаточно хорошо.

#### **4.2 Исследование особенностей консолидации углерод-керамического композиционного материала методом искрового плазменного спекания**

На сегодняшний день существуют различные технологии компактирования высокодисперсных порошков такие, как: ультразвуковое квазирезонансное прессование, магнитно-импульсное, взрывное, гидродинамическое, ударное прессование, электроконсолидация, вибрационное формование [42].

Если говорить про МВ на материалы в ходе их синтеза, то, например, известно, что магнитно-импульсные методы компактирования порошковых материалов не оказывают непосредственное воздействие с помощью МП на прессуемый порошок, так как те, в свою очередь, обладают низкой электропроводностью и малыми значениями магнитной восприимчивости. Вместо этого воздействие импульсного МП прикладывается к проводящим телам (цилиндрическая трубка, плоский ударник и т. д.), выступающих в роли прессующего “молота” [149].

Однако возможно использование альтернативной технологии получения УККМ с помощью шликерного литья с МВ на материал и дальнейшего ИПС просушенной формовки.

Известны работы по математическому моделированию процесса ИПС, позволяющего подобрать оптимальный режим для керамоматричных композиционных материалов (температура нагрева, максимальная температура и время выдержки и т.д.) [150-151].

Исходя из анализа вышеуказанных работ были подобраны следующие режимы ИПС для композитов с матрицей на основе  $3Y-TZP$  и  $Z3Y0.3CuO$ : ИПС проводили в вакууме при  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  при скорости нагрева  $130\text{ град/мин}$ , с выдержкой  $5\text{ мин}$ , давление прессования  $30\text{ МПа}$ . Для композита с матрицей на основе  $TiO_2$  ИПС осуществляли в вакууме при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  при скорости нагрева  $130\text{ град/мин}$ , с выдержкой  $5\text{ мин}$ , давление прессования  $30\text{ МПа}$ . ИПС проводили в установке *Dr. Sinter SPS –1050 (SPS Syntex Inc., Япония)*.

#### 4.2.1 Зависимость усадки и процесса спекания от материала матрицы

Регистрация положения нагружающего токоподвода при спекании позволяет анализировать кинетику усадки и выявлять особенности консолидации спекаемых материалов.

Скачкообразный характер изменения усадки обусловлен ступенчатым приложением нагрузки: перед началом нагрева нагружают силой  $2,6\text{ кН}$  для предотвращения образования трещин в образце. При достижении температуры выдержки прикладывают окончательную нагрузку  $5,2\text{ кН}$ , что вызывает появление ступеньки на кривой усадки, вблизи температуры выдержки.

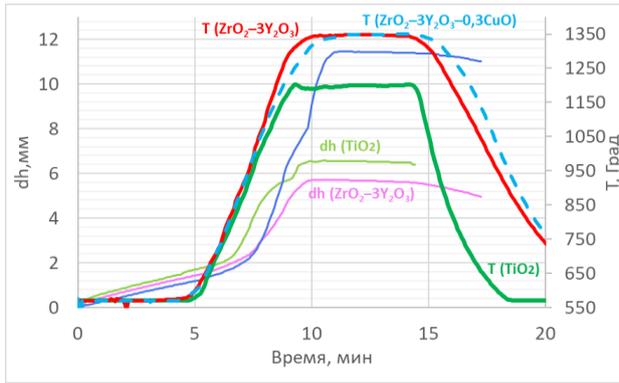
Анализ усадки и режимов спекания (по усредненным значениям) в зависимости от материала матриц на основе  $TiO_2$ ,  $3Y-TZP$  и  $Z3Y0.3CuO$  показал различный тип кривых с характерными перегибами при температурах фазовых переходов у каждого матричного материала (Рисунок 4.9 б). Фазовые переходы указаны стрелками.

Так у композиционного состава на основе диоксида титана ( $TiO_2$ ) при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  начинается фазовый переход из анатаза в рутил и завершается при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом усадка образцов продолжается и при температуре  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

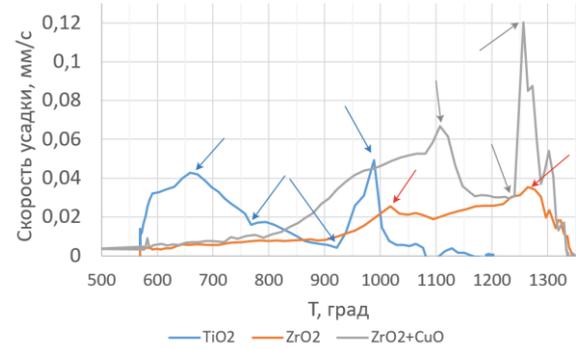
Что касается составов на основе  $3Y-TZP$  и  $Z3Y0.3CuO$ , то сравнительный анализ кривых показал, что добавка  $CuO$  изменяет характер кривой усадки, в отличие от диоксида циркония без добавки оксида меди, которая дестабилизирует тетрагональную фазу диоксида циркония.

Кривая усадки ( $dh$ )  $Z3Y0.3CuO$  имеет два фазовых перехода при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (начало плавления) и  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (переход  $T \rightarrow M$ ), что обусловлено образованием жидкой фазы  $Y_2Cu_2O_5$ .

Известно, что  $CuO$  превращается в  $Cu_2O$  при  $1031\text{ }^{\circ}\text{C}$  и плавится при  $1134\text{ }^{\circ}\text{C}$  на воздухе. Затем при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит эндотермическая реакция, которая может быть реакцией между  $CuO$  и  $3Y-TZ$ . Первоначально эта фаза представляет  $Y_2Cu_4O_5$ , но после выдержки при высоких температурах уравнивается до  $Y_2Cu_2O_5$  с температурой плавления  $1110\text{ }^{\circ}\text{C}$  [152].



а



б

Рисунок 4.9 – Зависимости (а) кривых усадки ( $dh$ ) и режима спекания ( $T$ , °C) и кривые скорости усадки при спекании (б)

При спекании систем на основе  $Y-TZP$ , легированных  $CuO$ , происходит несколько реакций, оказывающих влияние на характер спекания. Материал может даже треснуть во время спекания, если эти реакции не контролировать должным образом. Хорошее знание реакций между  $CuO$  и  $3Y-TZP$  во время спекания важно для понимания и контроля процесса спекания.

Для анализа этих реакций в работе был проведен ДТА и ТГА анализ порошка  $3Y-TZP$ , легированного 3 мол. %  $CuO$  (Tosoh Inc.), полученного адсорбционным методом. Предполагается, что в данной системе частицы меди равномерно покрывают субмикронные частицы  $3Y-TZP$ . Несколько реакций, таких как диссоциация  $CuO$  при  $1030\text{ °C}$  и плавление  $Cu_2O$  при  $1140\text{ °C}$ , были четко зафиксированы. Фаза  $Y_2Cu_2O_5$  образуется при  $1200\text{ °C}$  в результате реакции между расплавленным  $Cu_2O$  и иттрием, сегрегированным по границам зерен  $3Y-TZP$ . Небольшое количество (<0,3 мол. %)  $CuO$  растворяется в зернах  $3Y-TZP$ , образуя богатый медью зернограничный слой толщиной несколько нм.

Видимым эффектом добавления  $CuO$  на поведение  $3Y-TZP$  при спекании является тот факт, что начальная температура уплотнения ниже. Низкая температура начала может быть связана с растворением  $CuO$  в  $Y-TZP$  матрице за счет образования богатых  $CuO$  границ зерен в зернах диоксида циркония, что увеличивает ионную подвижность зерен диоксида циркония и особенно области границ зерен. Более высокая ионная подвижность приводит к активации спекания зерен диоксида циркония и, следовательно, начало уплотнения смещается в сторону более низких температур [153-156].

#### 4.2.2 Зависимость усадки и процесса спекания от углеродного наполнителя

Исследование процессов усадки и спекания в зависимости от объемного содержания МУНТ в матрице проводили на образцах составом 3Y-TZP и Z3Y0.3CuO.

В Таблице 4.2 приведены значения содержания МУНТ и режимы термической обработки в зависимости от серий образцов составом 3Y-TZP.

Таблица 4.2 – Состав образцов на основе 3Y-TZP и режим термообработки

	Масс. % МУНТ	Режим термической обработки
Серия 0	0	Изотермическое спекание в вакууме 1350 °С, 60 мин + отпуск на воздухе 500 °С+ИПС
Серия 0'	0	
Серия 1	0,05	
Серия 1.1	0,1	Сушка в вакуумном шкафу 250 °С + ИПС
Серия 2	0,5	
Серия 3	1,0	
Серия 4	1,5	

На Рисунке 4.10 представлены графики кривой а) температурного режима от времени ( $T$ , °С ( $t$ , мин)) и б)  $T$ , °С ( $dh_{cp}$ , мм) по усредненным значениям всех образцов (24 режима).

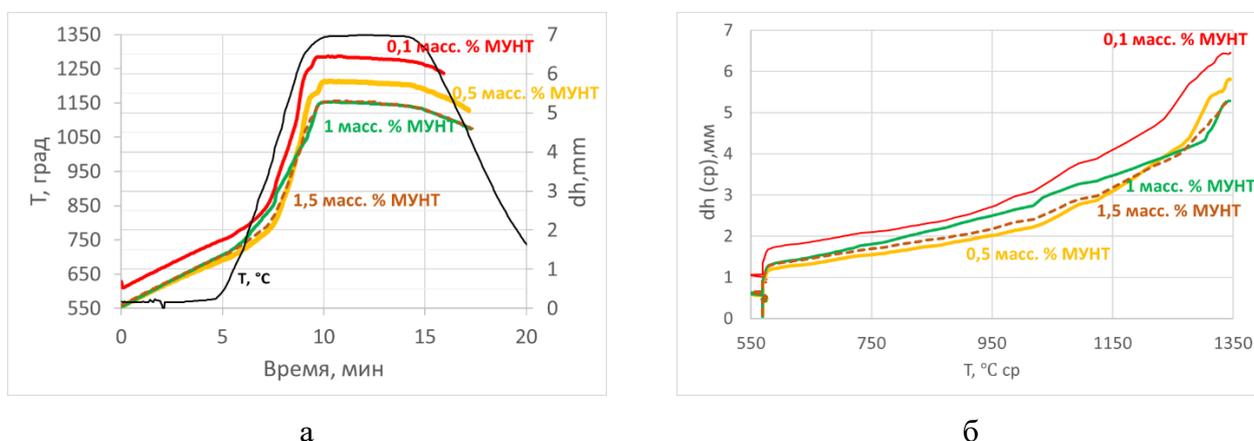


Рисунок 4.10 – Зависимости (а) кривых усадки ( $dh$ ) и режима спекания ( $T$ , °С) керамического КМ на основе 3Y-TZP и кривые усадки при спекании (б) от объемного содержания МУНТ

Серии №№ 0, 0', 1 не добавлены на общий график вследствие предварительного изотермического спекания. Исходя из полученных данных, следует, что величина усадки серий №№1.1, 2,3,4 уменьшается с ростом объемного содержания МУНТ в образцах. Так серия № 1.1 имеет минимальное содержание МУНТ и максимальную высоту усадки – 6,5 мм, что соответствует 65 % усадки компакта от исходной средней высоты 10 мм, тогда как серии № 3 и 4 имеют максимальное содержание МУНТ, что способствует меньшей высоте усадки образца –

5,3 мм, что соответствует общей усадке образца от изначальной высоты в 53 %. Таким образом, с ростом объемного содержания МУНТ, усадка уменьшается на 12 %. Данный эффект объясняется тем, что углеродный наполнитель, расположенный в объеме образца перпендикулярно давлению прессования, препятствует усадке в объеме порошкового тела.

Однако существует дополнительный фактор, связанный с распределением частиц материала по размерам. Если распределение слишком узкое, упаковка становится неэффективной, и снижается скорость уплотнения [157].

При этом мелкие частицы имеют более высокое сопротивление деформации, чем крупные и подвергаются различным локальным температурам из-за различного электрического сопротивления контактных площадей.

Непосредственно сам размер частиц не оказывает существенного влияния на локальное давление, в то время как возрастает протекание тока в точках контакта при увеличении размеров частиц. Увеличение размеров частиц эффективно увеличивает локальную температуру на контактах, что приводит к усилению образования шеек и деформации [158].

Известно, что в углерод-керамических композитах, распределение частиц находится в широком диапазоне за счет наличия агломератов углеродных нанотрубок, что ведет к повышению плотности данных материалов.

#### **4.2.3 Зависимость усадки и процесса спекания материала от магнитного воздействия на этапе его формования методом гелевого литья**

В Таблице 4.3 приведены значения содержания МУНТ и тип гелевого литья с магнитным воздействием или без образцов на основе Z3Y0.3CuO.

Таблица 4.3 – Состав образцов на основе Z3Y0.3CuO и вид обработки магнитным полем

№ серии	Масс. % МУНТ	Тип обработки
1	0	Литье без МП
2	0	МП
3	0,1	МП
4	0,5	Литье без МП
5	0,5	МП

На Рисунке 4.11 представлены графики температурного режима от времени ( $T$ , °C (t, мин)) и  $T$  (dh, мм) по усредненным значениям всех образцов (20 режимов). Для сравнения графики ( $T$ , °C (t, мин)) разделены по сериям с содержанием МУНТ и без. Режимы для образцов серий 1 и 4 не приведены на общем графике в виду меньшей исходной высоты компактов в 2 раза.

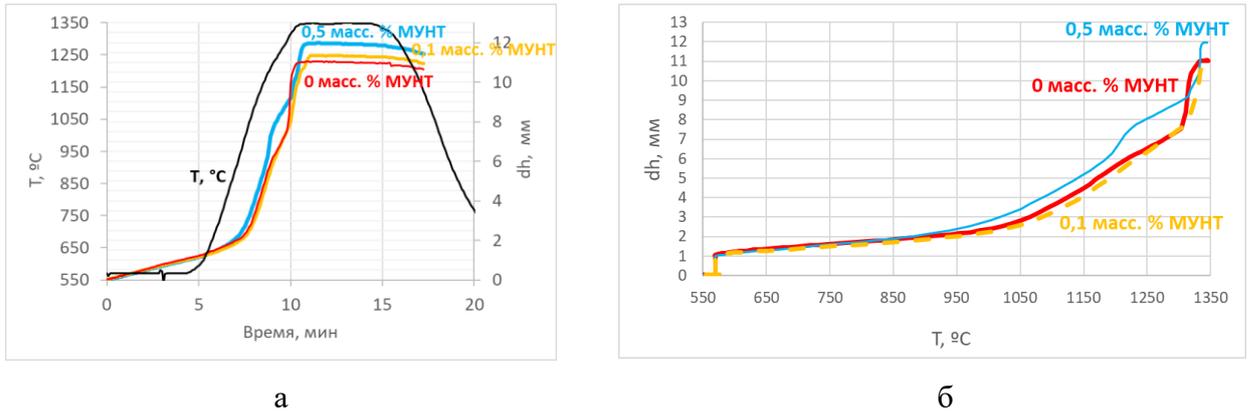


Рисунок 4.11 – Зависимости (а, б) кривых усадки ( $dh, \text{mm}$ ) и режима спекания ( $T, ^\circ\text{C}$ ) керамического КМ на основе  $3\text{Y-TZP}$  и кривые усадки при спекании (в)

На образцах с добавлением оксида меди четкой зависимости величины усадки от объемного содержания МУНТ не выявлено, что может быть обусловлено образованием жидкой фазы, которая нивелирует смазывающее действие МУНТ во время спекания на данные процессы. Величина усадки составляет 56-59 % от исходной высоты компактов перед спеканием.

На образцах из чистой керамики составом  $3\text{Y-TZP}$  без МУНТ, что исключает их влияние на данную зависимость, установлено, что образцы, полученные с МП, имеют большую усадку (Рисунок 4.12). Серия 0 была получена литьем без МП, серия 0' с магнитным воздействием.

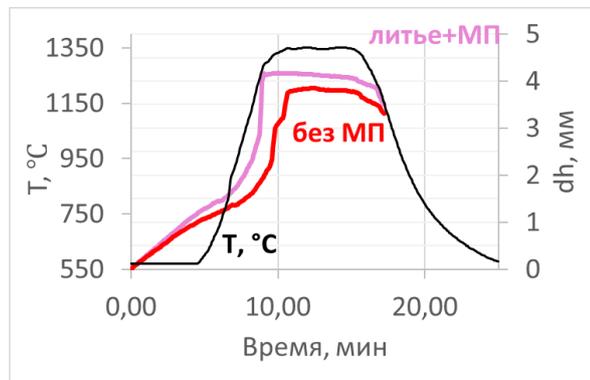


Рисунок 4.12 – Зависимости кривых усадки ( $dh, \text{mm}$ ) и режима спекания ( $T, ^\circ\text{C}$ ) керамического материала на основе  $3\text{Y-TZP}$

Выдвинуто предположение, что МП способствует упорядочению частиц порошка и агломератов МУНТ во время литья, что в дальнейшем способствует большей (эффективной) усадке компакта. Все значения усадки посчитаны с учетом коэффициента для расширения графитовой оснастки.

Влияние МП с индукцией 0,02–1 Тл на величину линейной и объемной усадки материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ , ВК-95,  $\text{ZrO}_2 (\text{CaO})$  во время спекания также было подтверждено в работе [159]. Данный эффект автор связывает с влиянием МП на глубокие структурные

преобразования в материале (уменьшение микроискажений кристаллитов, повышение степени однородности).

С целью подтверждения данной теории было проведено исследование сухих не спеченных компактов на основе диоксида титана после формования.

На Рисунке 4.13 представлены микроструктуры изломов компактов на основе чистого диоксида титана (а, б) и с МУНТ (в, г), отлитых с воздействием магнитного поля (далее МП) – (б, г) и без (а, в).

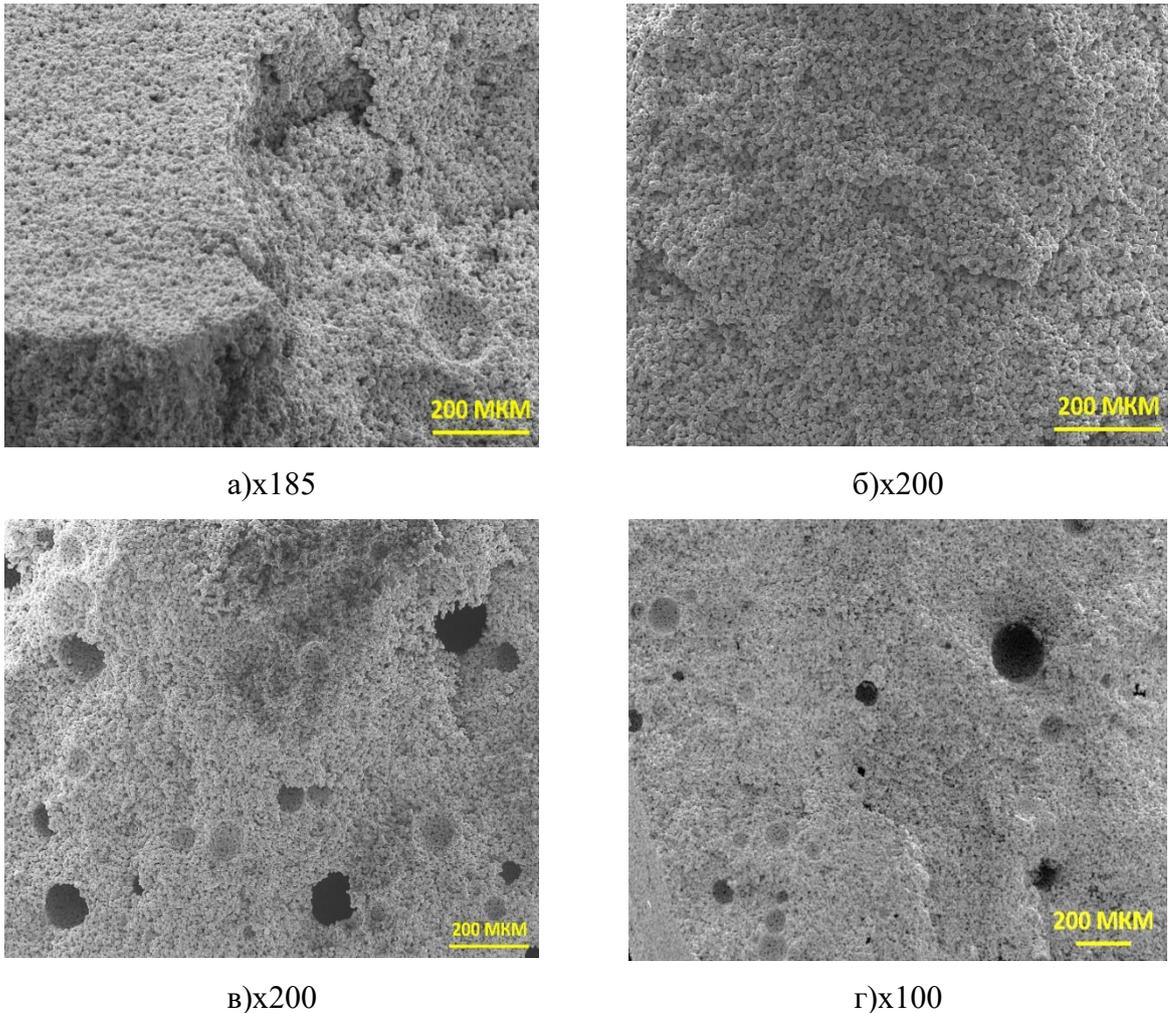


Рисунок 4.13 – Микроструктуры изломов не спеченных компактов на основе диоксида титана: а –  $\text{TiO}_2$ ; б –  $\text{TiO}_2$ +МП; в –  $\text{TiO}_2$ /МУНТ; г –  $\text{TiO}_2$ /МУНТ+МП

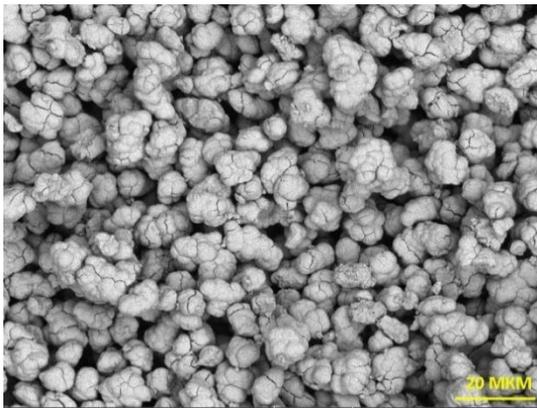
Исходя из полученных снимков, подтверждено, что введение МУНТ способствует интенсивному процессу образования пор еще на стадии формования материала, до его спекания.

Съемка с более высоким ускоряющим напряжением (Рисунок 4.14) показала, что агломераты частиц не имеют какой-либо направленности, что не позволяет подтвердить предположение о том, что эффективная усадка компактов во время ИПС обусловлена

упорядочением частиц порошка во время литья с МП. Поскольку образцы, полученные методом гелевого литья, имеют в своей структуре агломераты, а не отдельные частицы, то идентифицировать процесс микроструктурного упорядочения не представляется возможным.

Однако для всех образцов характерно растрескивание агломератов по границам частиц и агрегатов, из которых они состоят (а, г). Образование данных трещин может быть обусловлено обезвоживанием формовки после гелевого литья.

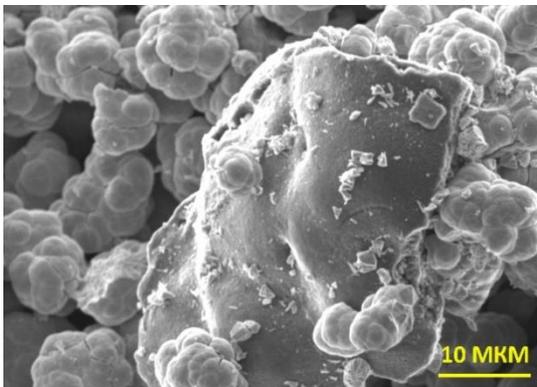
Так же обращает на себя внимание эффект «прилипания» керамических агломератов к углеродным структурам, что обусловлено силами взаимодействия между двумя разнородными по химическому составу компонентами КМ (Рисунок 4.14 б, в).



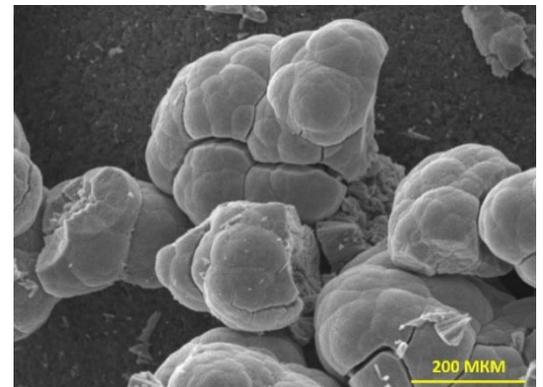
а) x2000



б) x3500



в) x3500



г) x12000

Рисунок 4.14 – СЭМ–изображения агломератов в структуре не спеченных формовок состава  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$

Согласно ГОСТ ISO/TS 80004–6–2016 агломерат («вторичная частица») – это совокупность слабо связанных между собой частиц или их агрегатов («первичные частицы»), или тех и других, площадь внешней поверхности которой равна сумме площадей внешних поверхностей ее отдельных компонентов.

Агрегат, в свою очередь, представляет совокупность сильно связанных или сплавленных между собой частиц, общая площадь внешней поверхности которых может быть значительно меньше вычисленной суммарной площади поверхности ее отдельных компонентов. Агрегаты

также, как и агломераты в своей размерной иерархии частиц, являются «вторичными», а их исходные составляющие структуры – это «первичные частицы».

Размер агломератов 5-20 мкм, тогда как размер агрегатов лежит в пределах до 5 мкм.

Стоит отметить, что в данных размерных структурах различаются и силы взаимодействия: силы, скрепляющие агломерат в одно целое, являются слабыми (силы Ван-дер-Ваальса или простое физическое переплетение частиц друг с другом). Тогда как силы, удерживающие частицы в составе агрегата, являются более прочными и обусловлены, например, ковалентными связями или образованными в результате спекания или сложного физического переплетения частиц друг с другом [160].

#### **4.3 Формирование направленной структуры углеродного наполнителя в объеме керамической матрицы с помощью МП**

Результаты исследований структуры изломов, спеченных образцов на сканирующем электронном микроскопе *VEGA3 TESCAN* (*TESCAN*, Чехия) приведены для образца на основе  $TiO_2$ /МУНТ, синтезированного по схеме расположения магнитов «*opposite*».

На Рисунке 4.15 приведены СЭМ–изображения образцов при различных увеличениях и карта распределения углерода. Зафиксированы агломерация МУНТ, направленная ориентация агломератов (Рисунок 4.15 а, б), и отдельных нанотрубок в составе агломератов (Рисунок 4.15 в). Подтверждена высокая концентрация углерода в образованиях вытянутой формы (Рисунок 4.15 г).

Анализ снимков показал, что под воздействием слабого МП углеродные нанотрубки собираются в агломераты, которые вытягиваются от одного полюса к другому по объему всего образца. При этом УНТ в составе агломератов также имеют направленность, что указывает на структурную иерархию материала.

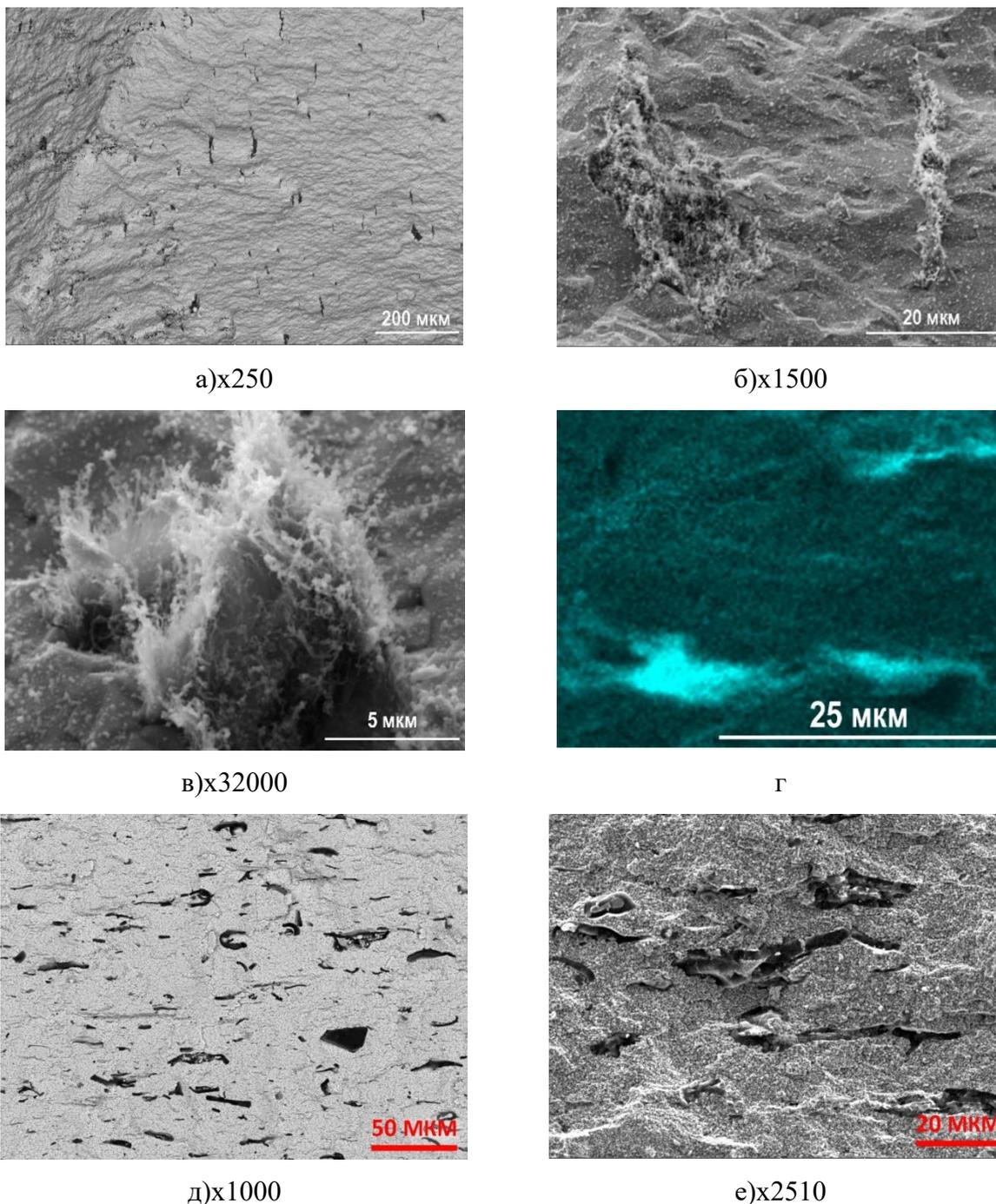


Рисунок 4.15 – СЭМ–изображения изломов спеченных образцов и карта распределения углерода  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$  (а-г);  $3\text{Y-TZP}/\text{МУНТ}$  (д-е)

Кроме того, воздействие магнитным полем или УЗ оказывает влияние и на кристаллическую решетку материала, о чем свидетельствуют результаты проведенной КР–спектроскопии на образцах составом  $\text{Z3Y0.3CuO}/\text{МУНТ}$  (0,5 масс. %).

На Рисунке 4.16 а, б представлены КР–спектры спеченных образцов, после слабого магнитного воздействия (МВ) во время литья (№ 1), ультразвукового воздействия (УЗ) в процессе синтеза шликера (№ 2), а также образец, не подвергавшийся воздействию (№ 3).

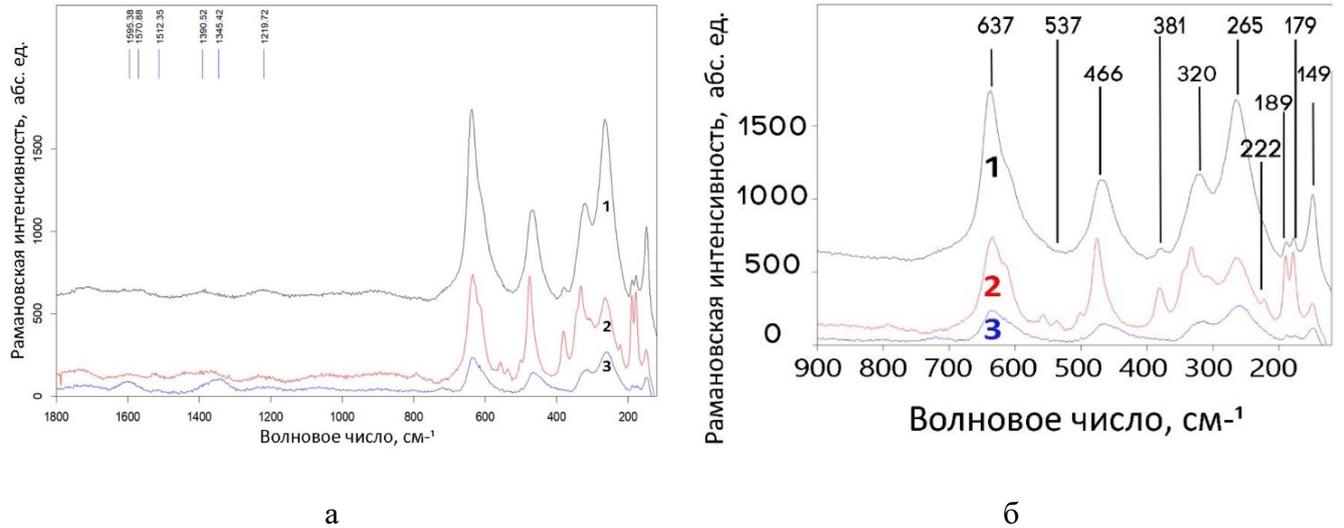


Рисунок 4.16 – КР–спектры образцов в зависимости от физического воздействия в процессе синтеза: а – общий спектр  $ZrO_2 \cdot 3CuO/MUNT$ ; б – область спектра  $ZrO_2$ . №1 – МВ во время литья, №2 – УЗ в процессе синтеза шликера, №3 – без воздействий.

Полученные КР–спектры КМ позволяют судить, что магнитное или ультразвуковое воздействие оказывает влияние на кристаллическое строение керамической матрицы, так и углеродного наполнителя, независимо от природы воздействующей силы.

Анализ пиков в области волновых чисел углеродных структур имеет характерные для них пики интенсивности G и D.

G ( $1580-1590 \text{ см}^{-1}$ ) – спектральная линия первого порядка, весьма чувствительная к деформации в атомарной структуре, может использоваться, чтобы исследовать любые изменения в геометрии углеродных структур;

D ( $1335 \text{ см}^{-1}$ ) – спектральная линии, определяющая деформации, разупорядоченности и дефекты в кристаллической структуре. Незначительная интенсивность пиков говорит о хорошем качестве углеродных структур [161-162].

Что касается анализа в области волновых чисел, относящихся к керамической матрице на основе диоксида циркония, то она представляет собой смесь тетрагональной и моноклинной модификаций.

Количество моноклинной модификации определяется по формуле (4.1):

$$f_m = (I_m^{181} + I_m^{192}) / (0,97(I_t^{148} + I_t^{264}) + I_m^{181} + I_m^{192}) \quad (4.1)$$

где верхние индексы относятся к комбинационному смещению характеристических пиков, а нижние индексы соответственно показывают принадлежность пика к моноклинной или тетрагональной фазе. Возможен некоторый сдвиг положения пиков [76].

Таким образом, расчетное количество моноклинной модификации составило для спектра №1 – 19% (МВ во время литья), для спектра №2 – 60% (УЗ в процессе синтеза шликера) и для спектра №3 – 26% (без воздействий).

#### **Выводы к главе 4**

Проведенные опыты по магнитному структурированию МУНТ в объеме суспензий различных составов показали, что несмотря на парамагнитную природу, УНТ независимо от химического состава той среды, в которую они вводятся, демонстрируют магнитное поведение аналогичное ферромагнетикам даже в сверхслабых МП (5-10 мкТл).

Варьирование конфигурации расположения МП при формовании заготовки гелевым литьем относительно литьевого канала, позволяет получать различный отклик в виде соответствующего расположения наполнителя в отливке.

Метод рентгеновской компьютерной томографии не позволяет проводить дифференциацию МУНТ и пор в керамической матрице из-за слабо выраженного фазового контраста.

Установлено, что процесс усадки компакта во время искрового плазменного спекания зависит от состава матрицы, наличия наполнителя и его выравнивания в объеме материала с помощью МП на этапе формования гелевым литьем.

Образцы, полученные без МП, имеют меньшую усадку по высоте независимо от наличия МУНТ. Вероятно, МП способствует упорядочению частиц порошка и МУНТ во время литья, что в дальнейшем ведет к большей (эффективной) усадке компакта. Величина усадки уменьшается с ростом объемного содержания МУНТ. Данный эффект объясняется тем, что углеродный наполнитель препятствует процессу усадки в объеме порошкового тела.

Под воздействием слабого МП углеродные нанотрубки собираются в агломераты, которые вытягиваются от одного полюса к другому по объему всего образца. При этом УНТ в составе агломератов также имеют направленность, что указывает на структурную иерархию материала.

Воздействие МП или УЗ оказывает влияние на кристаллическую решетку материала.

## ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УККМ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА

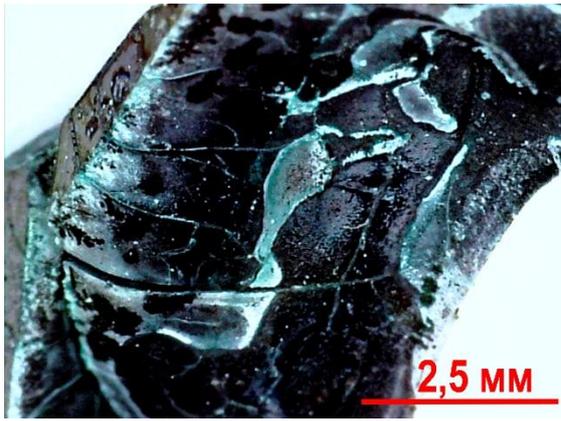
### 5.1 Исследование естественной деструкции углерод-керамического композиционного материала с матрицей на основе Z3Y0.3CuO

В ходе проведения исследований по тематике данной работы были получены образцы углерод–керамического композиционного материала на основе Z3Y0.3CuO с содержанием МУНТ и без, методом ИПС при 1350 °С в среде аргона с дальнейшим отпуском на воздухе при температуре 400-500 °С.

В результате хранения спеченных бездефектных шлиф–образцов в течение 6 месяцев при повышенной температуре (до +35 °С) без внешнего физико–механического воздействия произошло естественное разрушение компактов с многочисленным растрескиванием материала по всему объему и выделением медьсодержащей стеклообразной фазы (Рисунок 5.1).

Первичный анализ изломов с помощью USB–микроскопии (USB–микроскоп «*Digital microscope sititech (Dewang) CS02*» (Китай)) показал, что выделившаяся в результате хранения, медьсодержащая фаза имеет характерные особенности:

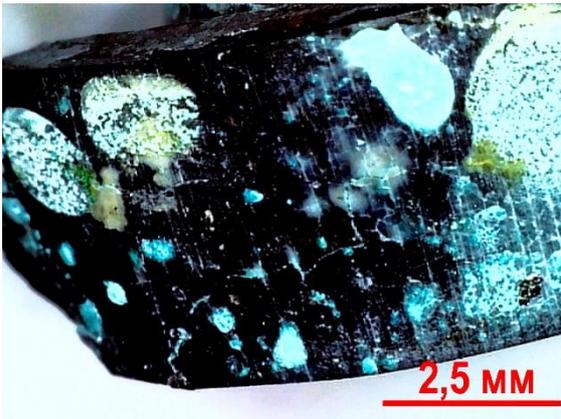
- на внутренних поверхностях изломов компактов присутствует зоны стеклофазы вытянутой каплеобразной формы;
- заполняет поры и трещины;
- имеет различную геометрию на разных поверхностях компакта: на внешних сторонах (поверхность шлифа и торец) фаза выделяется в виде многочисленных локальных включений округлой формы различного диаметрального размера;
- не зависит от наличия и объемного содержания МУНТ.



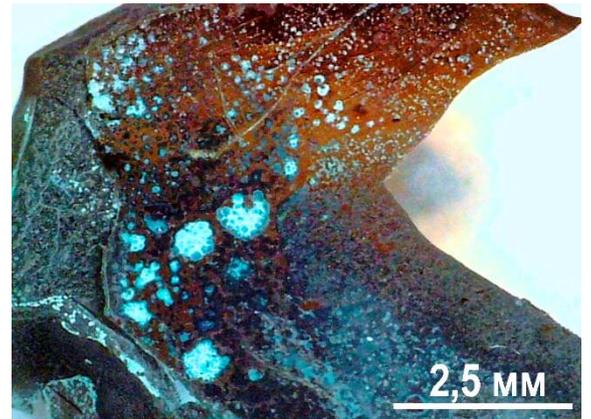
а



б



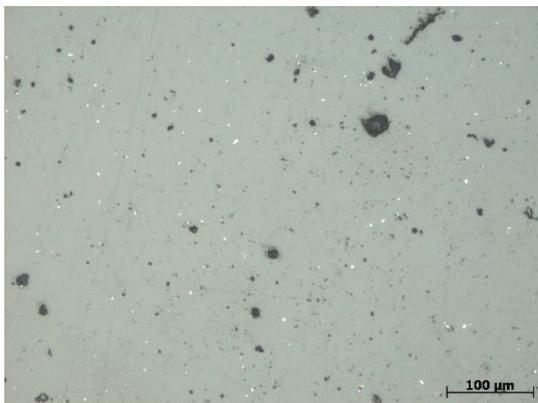
в



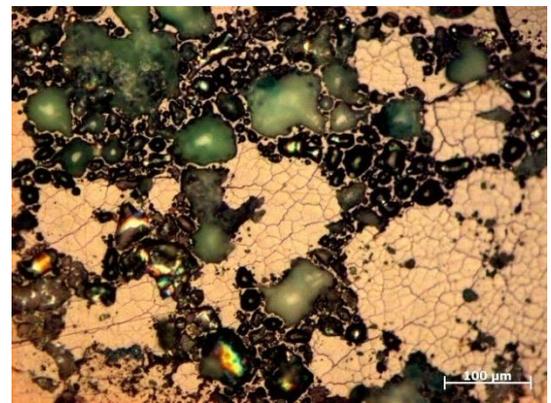
г

Рисунок 5.1 – Фото изломов шлиф–образцов УККМ на основе  $ZrY_{0.3}CuO$  после естественного разрушения: а, б – внутренняя сторона компакта; в – торцевая (диаметральная) сторона компакта; г – полированная поверхность шлиф–образца

На Рисунке 5.2 приведены фото поверхности микрошлифов до (а) и после разрушения (б).



а



б

Рисунок 5.2 – Фотографии поверхности микрошлифов образцов УККМ на основе  $ZrY_{0.3}CuO$ : а – после ИПС; б – через 4 мес.

Дополнительно было проведено изучение образцов методом сканирующей электронной микроскопии. По результатам полученных СЭМ–изображений изломов поверхности видно активное образование кристаллов кубической и цилиндрической формы (Рисунок 5.3).

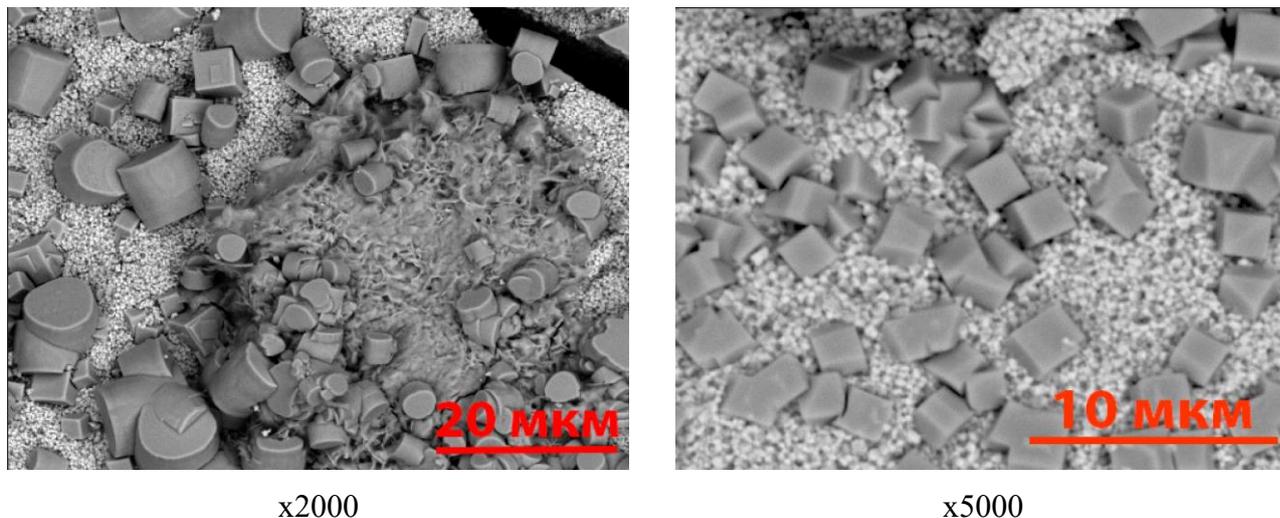


Рисунок 5.3 – СЭМ–изображения изломов образцов углерод–керамического композиционного материала на основе Z3Y0.3CuO после естественного разрушения

Исследование образцов с помощью КР–спектроскопии показало ярко–выраженные пики, не характерные для фаз диоксида циркония и многостенных углеродных нанотрубок. В спектре КР наблюдаются три полосы при 1056, 1070 и 1088 см<sup>-1</sup>, относящиеся к моде симметричного растяжения (валентного колебания) CO<sub>3</sub>. Наличие трех полос поддерживает концепцию трех неэквивалентных карбонатных единиц (Рисунок 5.4). Возможно небольшое смещение пиков, которое зависит от исходного состава [163].

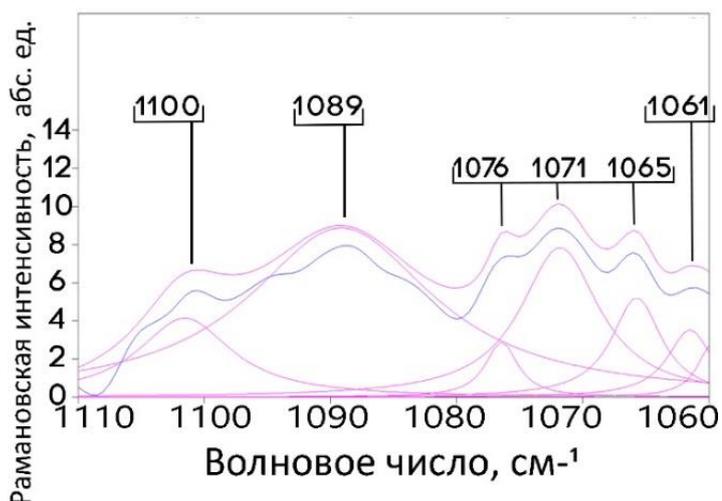
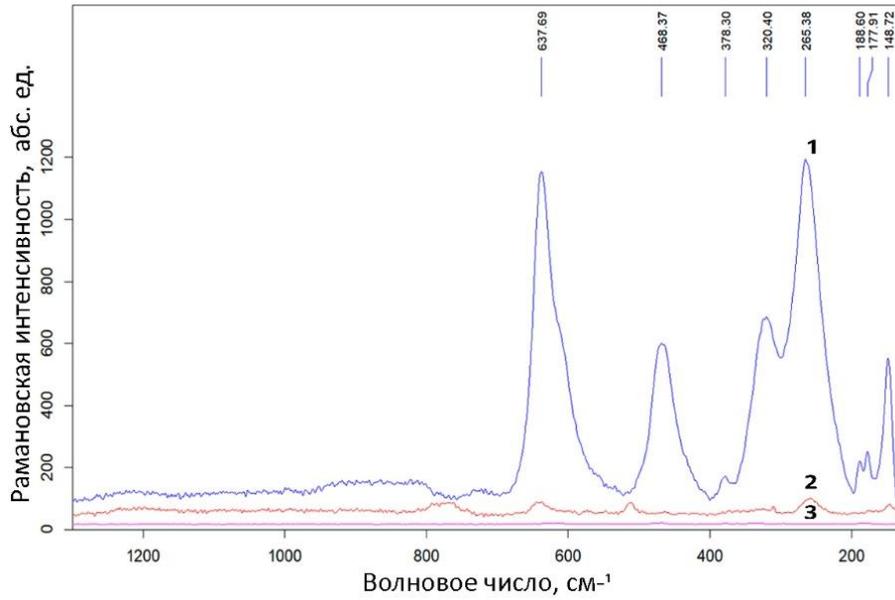
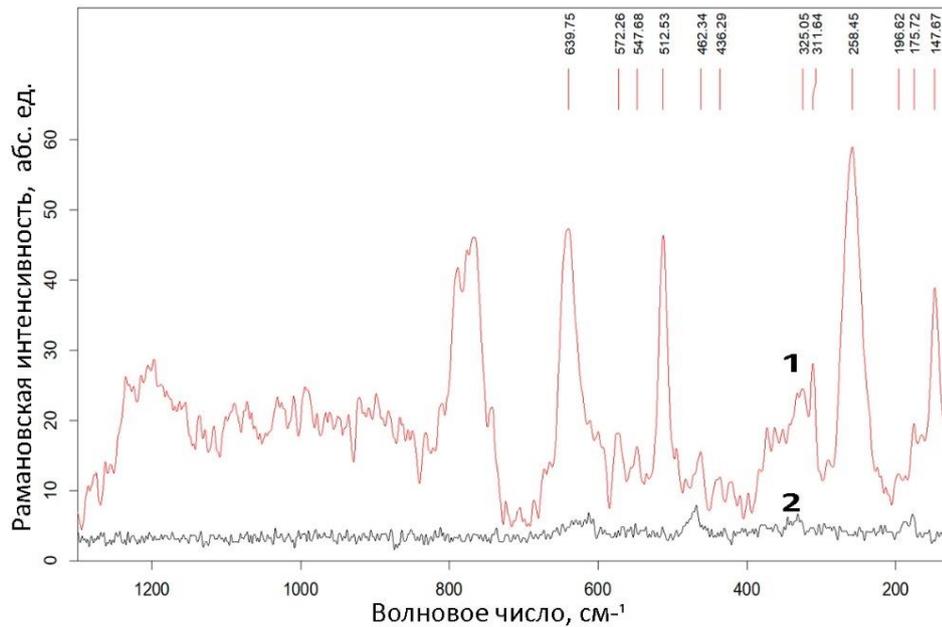


Рисунок 5.4 – КР–спектр УККМ на основе Z3Y0.3CuO после естественной деструкции

Для подтверждения изменений в структуре материала приведены КР–спектры одного и того же образца спустя различные периоды хранения (Рисунок 5.5).



а: №1 – КР-спектр образца, отснятого сразу после ИПС; № 2 – спустя 4 мес хранения;  
 № 3 – спустя год хранения (разрушенный образец)



б: №1 – КР – спектр образца, отснятого через 4 мес после ИПС;  
 № 2 – спустя год хранения (разрушенный образец);

Рисунок 5.5 – КР-спектры УККМ на основе  $ZrO_2 \cdot 0.3CuO$ , отснятые через различные интервалы хранения образцов

Интенсивность КР-спектров отснятого образца подтверждает факт изменения в его кристаллической структуре. Пики, соответствующие фазам тетрагонального и моноклинного диоксида циркония, заметно снижаются в ходе хранения и деструкции материала.

Результаты РСА показали на дифрактограмме пики при малых значениях угла  $2\theta$ , которые характерны для фаз, содержащих соединения оксидов меди, иттрия, хлора. (Рисунок 5.6).

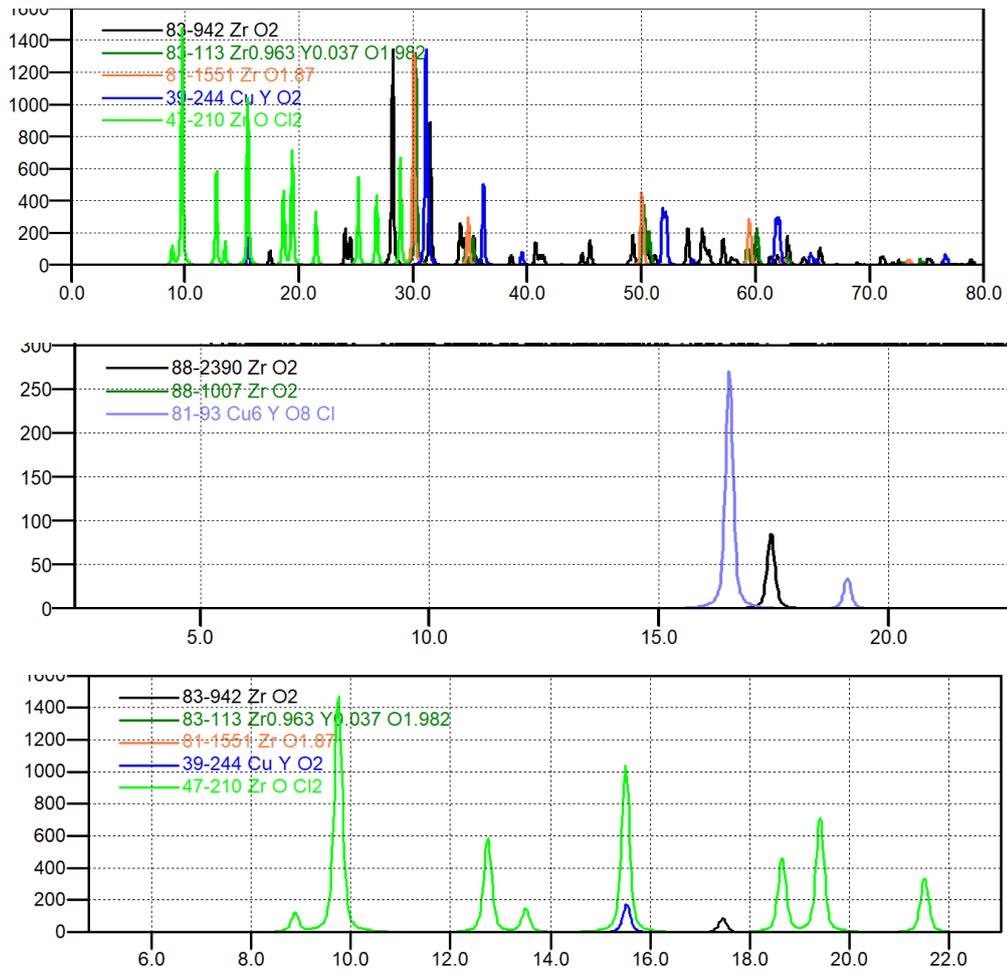


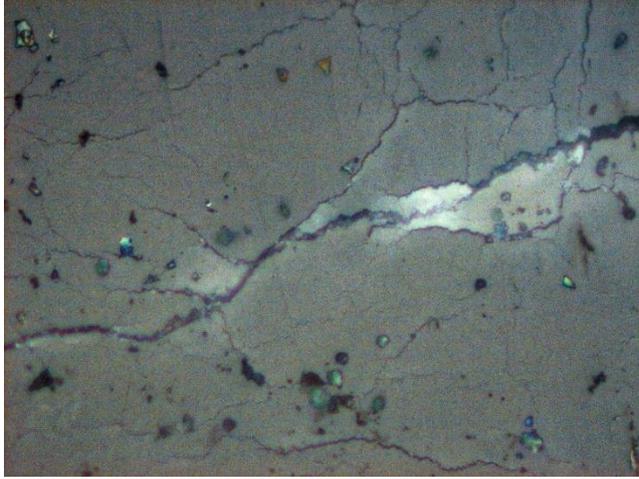
Рисунок 5.6 – Дифрактограмма образца УККМ на основе  $Zr_3Y_{0.3}CuO$  после деструкции

Анализ литературы показал, что данным пикам соответствуют типичные спектры комбинационного рассеяния и рентгеновская дифрактограмма декреспигниита – (Y), который представляет собой минерал на основе гидратхлорида карбоната РЗЭ меди и иттрия ( $Cu(Y, RЗЭ)_4(CO_3)_4(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$ ), относящийся к классу галогенированных карбонатов.

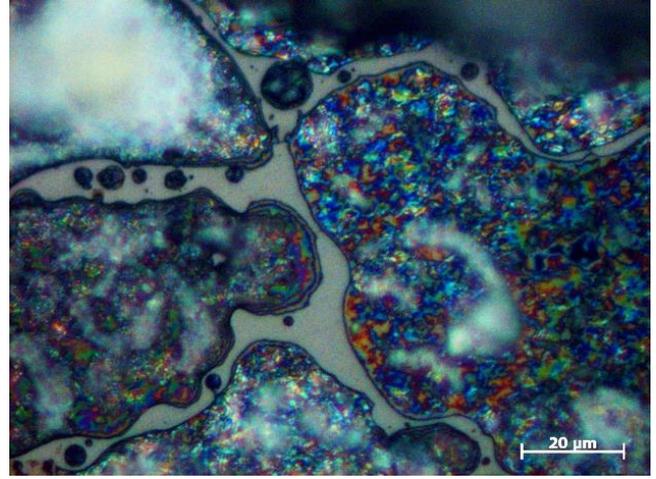
В КР-спектре декреспигниита–(Y) преобладают сильные и узкие полосы в диапазоне  $1050-1100\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям плоских групп  $CO_3$ . Наблюдение трех полос вместо одной предположительно связано с тем, что в карбонатной структуре могут существовать три разных позиции  $CO_3$  с отличающейся симметрией. Два пика при  $3419$  и  $3463\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям ОН–Н либо гидроксильных групп, либо молекул воды. Их низкие частоты колебаний указывают на сильную водородную связь. Колебательные полосы с частотами ниже  $1000\text{ см}^{-1}$ , возможно, связаны с деформационными колебаниями групп  $CO_3$ , вибрационными колебаниями с участием водных частиц и модами решетки.

Данный минерал встречается на медном руднике Парату в Южной Австралии в виде голубых корок на горных породах, представляющих собой покрытия, глобулы и заполнения в тонких трещинах (Рисунок 5.7 а). Глобулы состоят из пластинок псевдогексагональной формы,

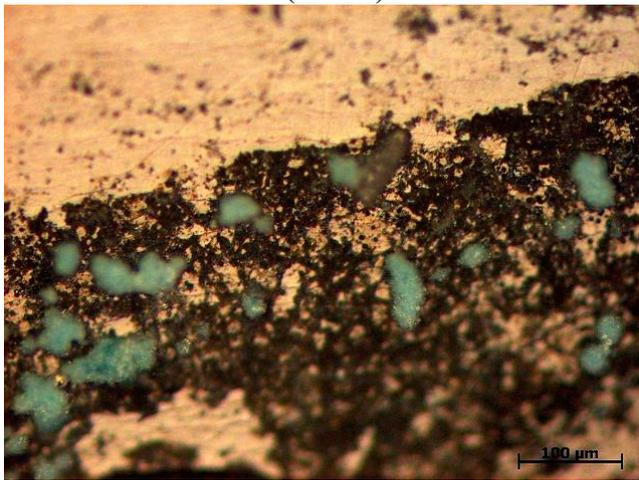
что соотносится с результатами СЭМ (Рисунок 5.2). Связан с кайсихитом-(Y), доннаитом-(Y), малахитом, камфаугитом-(Y), нонтронитом, кальцитом, гипсом и оксигидроксидами Fe. Цвет минерала варьируется от ярко-синего до бирюзово-голубого, что подтвердилось при исследовании образцов с помощью оптической микроскопии (Рисунок 5.7 б-г) [164-167].



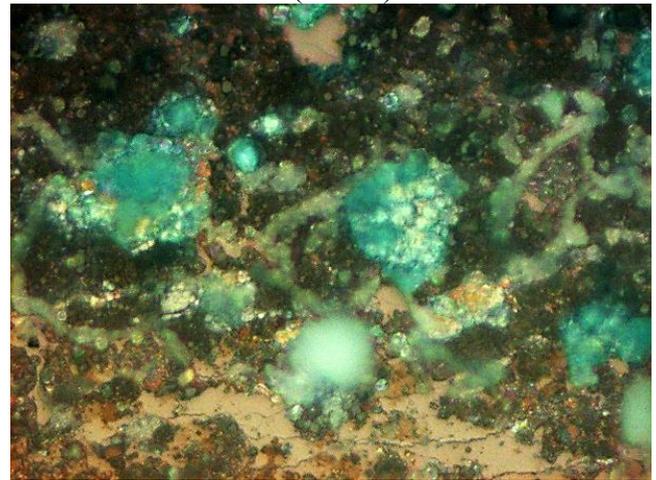
а (x1000)



б (x1000)



в (x200)



г (x500)

Рисунок 5.7 – Фото шлиф-образцов после разрушения с фазами декреспигниита:

а-рост кристаллов из трещин; б-образование стеклофазы ярко-синего цвета;

в, г – образование кристаллов бирюзово-голубого цвета

Результаты энергодисперсионного (ЭДС) анализа изломов образцов углерод-керамического композиционного материала на основе Z3Y0.3CuO трех серий, различающихся по составу и ввиду обработки после естественного разрушения, показали распределение фаз, представленное в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав образцов углерод–керамического композиционного материала на основе Z3Y0.3CuO

Материал	Наличие МП при формовании	Содержание МУНТ, масс. %
Серия 2	МП+отпуск до 500 °С	0
Серия 4	–	0,5
Серия 5	МП+отпуск до 500 °С	

На Рисунке 5.8 представлены СЭМ изображения изломов с образца серии 2, не содержащей в своем составе МУНТ.

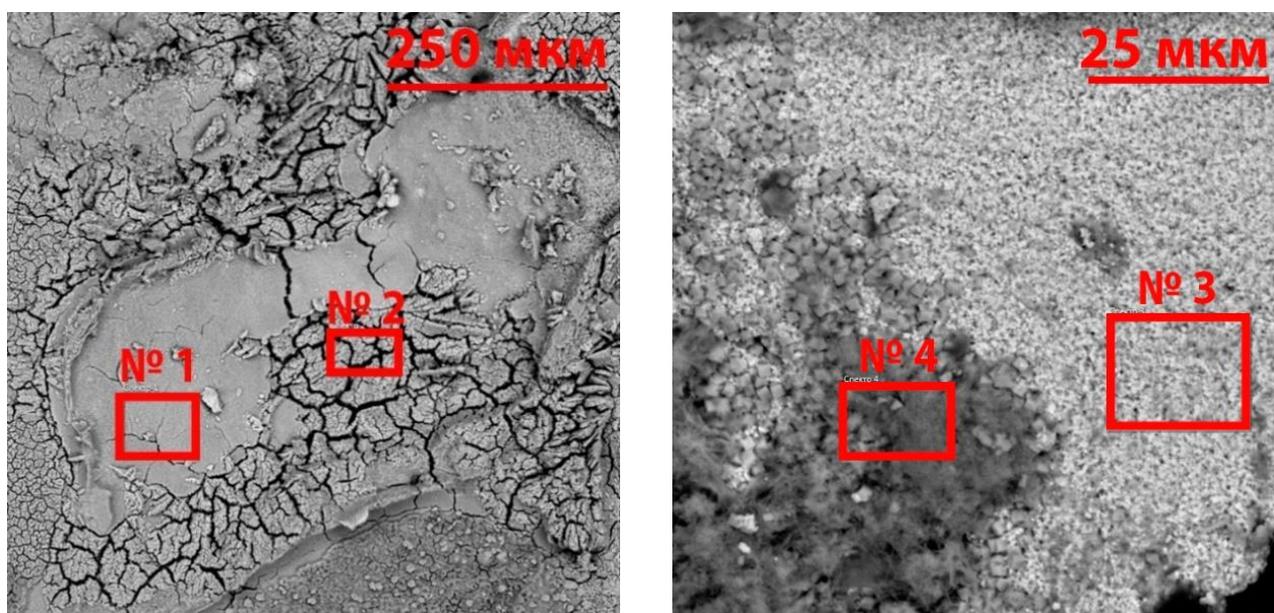
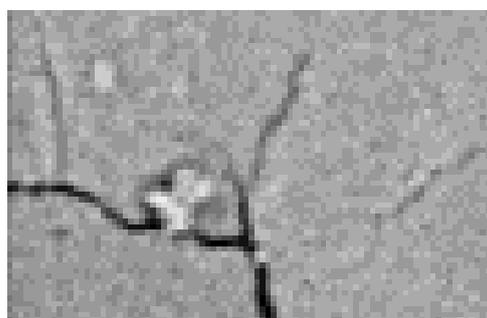
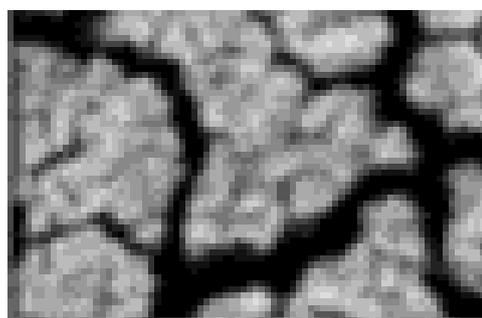


Рисунок 5.8 – СЭМ–изображения образца УККМ серии 2 (Z3Y0.3CuO)

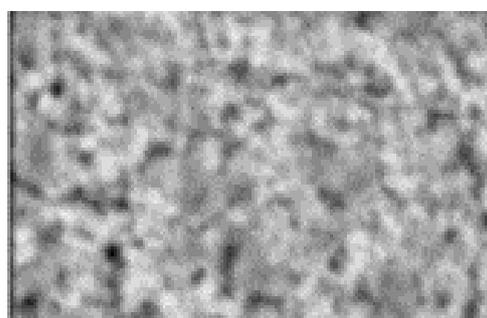
Фрагменты СЭМ–изображений, с которых были получены спектры в увеличенном виде представлены на Рисунке 5.9.



Спектр 1



Спектр 2



Спектр 3



Спектр 4

Рисунок 5.9 – Фрагменты СЭМ–изображений, на которых был проведен ЭДС анализ с образца серии 2

В Таблице 5.2 приведены результаты ЭДС анализа элементного состава и расчета атомного состава (данные после учета атомного веса элементов рассчитывали до первого знака после запятой и умножали на 10) излома образцов.

Таблица 5.2 – Результаты ЭДС анализа элементного состава образцов

Местоположение съемки	Элементный состав (масс. %)	Атомный состав
Спектр 1	O–27,09; Cu–25,23; Y–24,31; Cl–23,21	$Y_4 Cu_4 O_{17} Cl_7$
Спектр 2	O–11,10; Cu–3,13; Y–42,93; Cl–42,84	$Y_5 Cu_{0,5} O_7 Cl_{12}$
Спектр 3	O–24,19; Cu–2,24; Y–5,50; Cl–3,26; Zr–63,19	$Y_{0,6} Cu_{0,4} O_{15} Cl_7 Zr_7$
Спектр 4	O–28,07; Cu–19,12; Y–21,45; Cl–19,28; Zr–11,69	$Y_{2,4} Cu_{0,3} O_{18} Cl_5 Zr_{1,3}$

Результаты ЭДС анализа элементного и атомного состава образцов серии 4 и 5 приведены в Приложении Ж.

По результатам ЭДС анализа и расчета атомного состава локальных структур с поверхности изломов трех различных серий установлено, что кристаллические структуры на СЭМ-изображении представляют собой сложные соединения на основе оксидов меди и иттрия, а также содержат ионы хлора от исходных солей медь аммоний хлористой ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и оксихлорида циркония ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).

Исходя из вышеописанных данных, следует вывод, что разрушение материала не зависит от наличия МУНТ в составе композита, магнитной обработки в процессе гелевого литья и отпуска на воздухе, следовательно, на деструкцию материала влияет исходный состав порошков и процессы, происходящие во время ИПС.

Обнаруженное с помощью КРС, РСА и ЭДС анализа избыточное наличие хлора показывает необходимость отмывки исходных порошков от ионов хлора, например, с помощью нитрата серебра. Однако данный процесс является затруднительным в силу того, что медь образует комплексные соединения с хлором.

Кроме того, на практике было установлено, что дополнительная отмывка исходных порошков от ионов хлора впоследствии ухудшает литьевые свойства шликера, а именно увеличивается время формования образца в виду продолжительной дегидратации порошкового тела. То есть возрастает способность порошков удерживать воду из связки, что негативно сказывается на процессе формования.

Стоит отметить, что разрушение материала не было зафиксировано на образцах с более простыми составами матриц на основе  $\text{TiO}_2$  и  $3\text{Y-TZP}$ . Что говорит о том, что усложнение состава КМ требует более детального анализа используемых технологий в тесной связке с химией исходного сырья.

Кроме того, самопроизвольное разрушение керамик с добавкой  $\text{CuO}$  не встречается и при изотермическом спекании порошковых формовок с их предварительным изостатическим холодным прессованием [75-76], что говорит о том, что при консолидации методом ИПС требуется учитывать не только состав материала, но и параметры спекания с учетом изготовления компакта методом гелевого литья на предыдущем этапе формования.

Проведенный анализ литературы показал, что присутствие  $\text{CuO}$  в межкристаллитной стекловидной фазе изменяет кристаллическую структуру диоксида циркония.  $\text{CuO}$  реагирует с  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с образованием  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  после того, как состав на границах зерен достигает предела растворимости  $\text{CuO}$ .

В работе [168] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии микроструктур спеченного диоксида циркония установлено, что медь присутствует в виде  $\text{Cu}^{++}$  в зернограничной стекловидной фазе.

Тем самым оксид иттрия мигрирует из зерен в границы зерен посредством различных диффузионных процессов во время спекания. Зерна, бедные иттрием, переходят в моноклинную фазу, а зерна, богатые иттрием, становятся кубическими.

Добавка меди может влиять на концентрацию иттрия как в границах зерен, так и в самих зернах.  $ZrO_2$  не растворяется на границах зерен после спекания. Единственной термодинамически стабильной фазой  $Y_2O_3$  и  $CuO$  на воздухе при температуре окружающей среды является  $Y_2Cu_2O_5$ . Поскольку для реакции со всем имеющимся в керамике  $CuO$  необходимо определенное количество  $Y_2O_3$ , этот оксид иттрия может быть получен из стекловидной фазы. Таким образом, когда концентрация легирующей примеси  $CuO$  превышает  $Y_2O_3$  (концентрация, необходимая для образования  $Y_2Cu_2O_5$  в стеклообразной фазе), дефицит иттрия восполняется за счет миграции  $Y_2O_3$  из зерен диоксида циркония. Если количество  $Y_2O_3$ , потерянного из зерен для реакции с  $CuO$ , достаточно велико,  $Y_2O_3$  может уже не хватить для стабилизации тетрагональной фазы, и при охлаждении могут появиться моноклинные зерна.

При отжиге в восстановительной атмосфере происходит обратный процесс. Диссоциация  $Y_2Cu_2O_5$  обеспечивает миграцию  $Y_2O_3$  по границам зерен в сторону зерен диоксида циркония. Затем концентрация  $Y_2O_3$  в зернах диоксида циркония возрастает, и моноклинная фаза при охлаждении уже не наблюдается. Диссоциация  $Y_2Cu_2O_5$  только на стеклофазе приводит к образованию наночастиц металлической меди [169].

Однако данные процессы характерны для изотермического спекания (без приложения нагрузки), тогда как при искровом плазменном спекании превращение тетрагонального циркония в моноклинный, вызванное образованием  $Y_2Cu_2O_5$ , наблюдаемое в случае обычного спекания, полностью предотвращается.

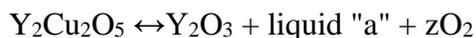
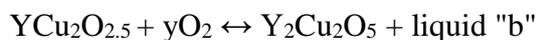
Композит составом  $ZrO_2-3Y_2O_3-8$  мол. %  $CuO$ , полученный методом ИПС при  $1100$  °С и давлении прессования  $100$  МПа, имеет фазовый состав чисто тетрагонального диоксида циркония с металлической медью, тогда как в традиционно-спекенном композите всегда присутствует  $80$  масс. % фазы моноклинного диоксида циркония. Эта разница в микроструктуре вызвана чрезвычайно высокой скоростью нагрева, а также сильно восстановительной атмосферой, связанной с обработкой ИПС [169]

В работе [170] также сообщается, что кислородные вакансии и структура  $ZrO_2-5$  мол. %  $Y_2O_3$  будут индуцировать высокое образование активных частиц  $CuO$  в восстановительной среде.

В работах [171-172] установлено, что соединение  $Y_2Cu_2O_5$  стехиометрическое и плавится перитектически при  $1110$  °С. При этом обнаружена новая промежуточная фаза  $YCu_2O_{2.5}$ , которая существует на воздухе при температуре от  $990$  до  $1105$  °С, и последующая закалка не

позволяет сохранять ее при комнатной температуре. Выше 1110 °С  $YCu_2O_{2.5}$  плавится перитектически с образованием  $Y_2O_3$  и жидкости и полностью окисляется на воздухе до  $Y_2Cu_2O_5$  и  $CuO$  при температурах ниже 990 °С.

Разложение фаз при 1105 и 1100 °С, соответственно, идет по следующим обратимым реакциям при нагреве и охлаждении:



Эвтектическая реакция между  $YCu_2O_{2.5}$  и  $Cu_2O$  была получена при нагревании смеси, изначально содержащей около 92 мольных %  $CuO$  при 1100 °С.

Образование жидкой фазы обусловлено процессами, происходящими во время ИПС.

Существует несколько теорий для физического моделирования процесса ИПС, среди которых наиболее популярна теория микроискры (плазмы). В данной теории при возникновении искрового разряда в зазоре между частицами материала образуется локальное высокотемпературное состояние, таким образом происходит испарение и плавление поверхности частиц, а вокруг данной области образуются "шейки", что способствует быстрому спеканию.

Известно, что при ИПС образец нагревается как снаружи, так и изнутри за счет самонагрева.

Когда искра генерируется в пустых пространствах или точках контакта частиц материала, локальное тепло, выделяемое в столбе разряда, приводит к временному повышению температуры за счет возникновения локального высокотемпературного состояния (столба разряда) от нескольких до десятков тысяч градусов по Цельсию. Эта высокая температура приводит к испарению примесей и плавлению на поверхности частиц. На начальной стадии образования "шейки" тепло мгновенно передается от центра столба искрового разряда к поверхности сферы (частицы порошка) и рассеивается, так что межкристаллитная часть быстро охлаждается [157].

Кроме того, импульсный ток способствует быстрой дестабилизации оксидного слоя на поверхности частиц и усиливает спекание материалов со стабильными оксидами даже в отсутствие восстановительной атмосферы [158].

Тем самым процесс реакции образования стабильной решетки  $Y_2Cu_2O_5$  просто не успевает пройти. Ионы хлора в исходном составе порошка остаются в свободном (не связанном состоянии) находясь в межкристаллитных областях, откуда и начинается последующая деструкция материала, характерная для образования фаз декреспегниита.

Однако стоит учитывать, что на сегодняшний день существование плазмы до сих пор не доказано. Многие исследователи объясняют процесс спекания альтернативными механизмами,

такими как давление искрового разряда, Джоулевый (быстрый) нагрев, локальное плавление и испарение, активация поверхности частиц и др.

Так в работе [173] проводили исследование по обнаружению мгновенной плазмы, образующейся между частицами при спекании с помощью методов атомно-эмиссионной спектроскопии *in situ*, прямое визуальное наблюдение и сверхбыстрые измерения напряжения *in situ*. По результатам измерений присутствие плазмы не было обнаружено. Однако стоит отметить, что по мнению авторов, самые быстротечные плазмы длятся около нескольких наносекунд, тогда как временной интервал измерений в работе лежит в диапазоне миллисекунд.

В работе [174] было обнаружено значительное неоднородное распределение повышения температуры в области от поверхности контакта частицы к центру при прохождении импульсного тока. Температура поверхности, контактирующей с частицами, может достигать точки кипения порошкового материала. Следовательно, для проводящих материалов именно интенсивный Джоулевый нагрев от импульсного тока приводит к образованию шейки, тогда как искровые разряды и/или плазма, если они есть, выполняют роль очистки контактирующих с частицами поверхностей, тем самым обеспечивая благоприятный путь для прохождения тока.

## 5.2 Исследование зависимости твердости и трещиностойкости от объемного содержания многостенных углеродных нанотрубок

Измерение твердости (HV) проводили методом полированной поверхности 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)).

С целью оценки объективности получаемых расчетных показателей твердости и вязкости разрушения рассчитывалась в соответствии с двумя разными формулами (5.1) и (5.2):

$$H = \frac{1,854 \times P}{d^2} \quad (5.1)$$

где P – приложенная нагрузка на индентор, Н;

d – средняя диагональ отпечатка, мкм.

$$H = \frac{0,4636 \times P}{a^2} \quad (5.2)$$

где P – приложенная нагрузка на индентор, Н;

a – полудиагональ отпечатка индентора, мкм.

Что касается трещиностойкости, то согласно стандарту JIS R 1607 она рассчитывается по соответствующим формулам, которые учитывают условие  $c/a > 2,3$  (возле отпечатков индентора формируются медианные трещины).

Однако если отношение  $c/a < 2,3$ , образуются трещины Палмквиста. В таком случае вязкость разрушения рассчитывается по формуле (5.3):

$$K_{1c} = \frac{0,035 \cdot HV \cdot a^{0,5}}{\Phi} \left( \frac{E\Phi}{HV} \right)^{0,4} \cdot \left( \frac{c}{a} - 1 \right)^{0,5} \quad (5.3)$$

где  $\Phi$  – показатель реакции в кристаллической решетке ( $\Phi \approx 3$ );

$HV$  – твердость по Виккерсу (ГПа);

$E$  – модуль Юнга (ГПа);

$c$  – сумма длины трещины ( $l$ ) и полудиаметра ( $a$ ) (мкм);

В 1985 году ученым Ниихара была разработана еще одна формула коэффициента трещиностойкости для трещин Палмквиста (5.4):

$$K_{1c} = 0,203a^2 \cdot HV \cdot c^{-3/2} \quad (5.4)$$

где  $F$  – приложенная нагрузка во время испытания по Виккерсу (Н);

$c$  – сумма длины трещины ( $l$ ) и полудиаметра ( $a$ ) (мкм);

$E$  – модуль Юнга (ГПа);

$HV$  – твердость по Виккерсу (ГПа) [98, 175-180]

Анализ полученных данных  $HV$  показал 100 % сходимости в расчетных значениях, тогда как показатели вязкости разрушения, рассчитанные по двум разным формулам Ниихары, различаются. Обращает на себя внимание то, что на графиках из общей тенденции выбиваются образцы, прошедшие отпуск. Показатели образцов, прошедших отпуск, рассчитанные по формуле 5.3, превышают показатели, полученные по формуле 5.4. Однако, общий тренд свидетельствует о том, что отпуск способствуют росту трещиностойкости материала независимо от используемой формулы. На Рисунке 5.10 для образцов Z3Y0.3CuO /МУНТ приведен сравнительный график значений трещиностойкости, рассчитанных по двум разным формулам с нагрузкой на индентер 98,1Н.

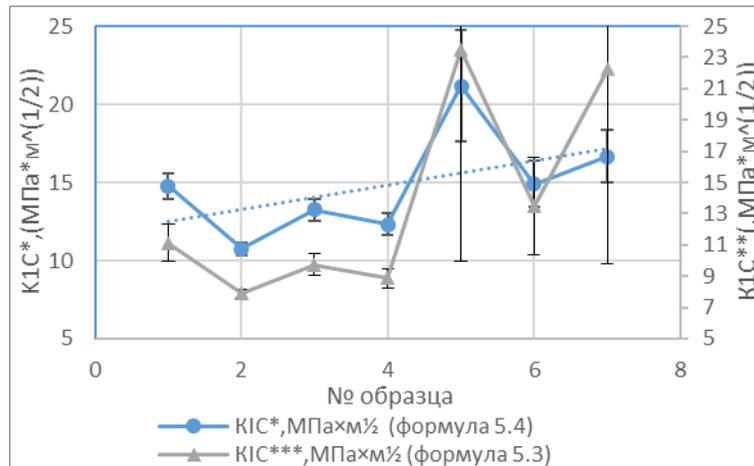


Рисунок 5.10 – Сравнительный график полученных расчетных данных вязкости разрушения для формул №№ 5.3 и 5.4

Все образцы были получены литьем (с МП или без) с дальнейшим ИПС при температуре 1350 °С,  $P=30$  МПа, с выдержкой 5 мин в среде аргона. Для удаления избытка влаги, перед спеканием образцы подвергались сушке в вакуумном шкафу при 250 °С. После спекания, для снятия напряжений в материале, проводился отпуск на воздухе до 400-500 °С.

Известно, что анизотропные УККМ, спеченные с приложением нагрузки, могут обладать разными показателями HV и  $K_{1C}$  относительно направления прессования [32, 180-183].

С целью исследования данного фактора были изучены HV и  $K_{1C}$  образцов составом Z3Y0.3CuO и Z3Y0.3CuO/МУНТ (0,5 масс. %) в двух различных направлениях: перпендикулярно давлению прессования и параллельно.

На Рисунке 5.11 приведена схема, отображающая суть используемого метода.

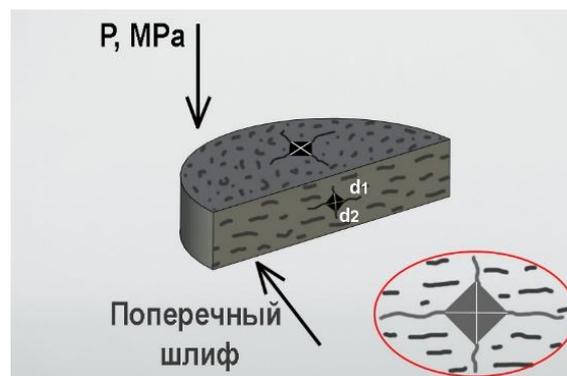


Рисунок 5.11 – Схема исследования компактов на показатели HV и  $K_{1C}$  в двух противоположных направлениях

Исследование микроструктуры полученных образцов проводили на оптическом инвертированном цифровом микроскопе *Carl Zeiss AxioVert 40 MAT* (Германия).

На поперечном шлифе большинство значений HV и  $K_{1C}$  демонстрируют меньшие показатели, нежели чем те, которые получены при измерении в продольном сечении шлиф-образца (Рисунок 5.12).

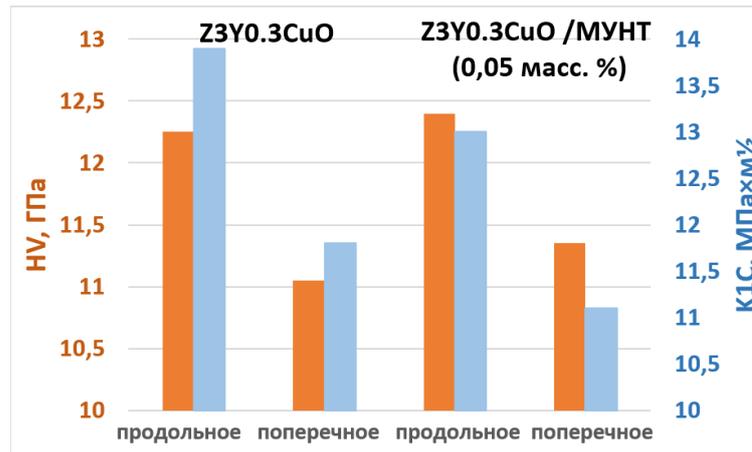


Рисунок 5.12 – График величины HV и K<sub>1C</sub> УККМ на основе ZrO<sub>2</sub>-3CuO в зависимости от направления поверхности образца

Микроструктурный анализ поверхности микрошлифов в двух взаимно-перпендикулярных направлениях показал отличие характерной микроструктуры образцов, отличающихся по расположению углеродного наполнителя в той или иной плоскости компакта, что свидетельствует о ярко-выраженной анизотропии материала. На Рисунке 5.13 приведены фото микроструктур в продольном (а) и поперечном (б) направлении компакта.

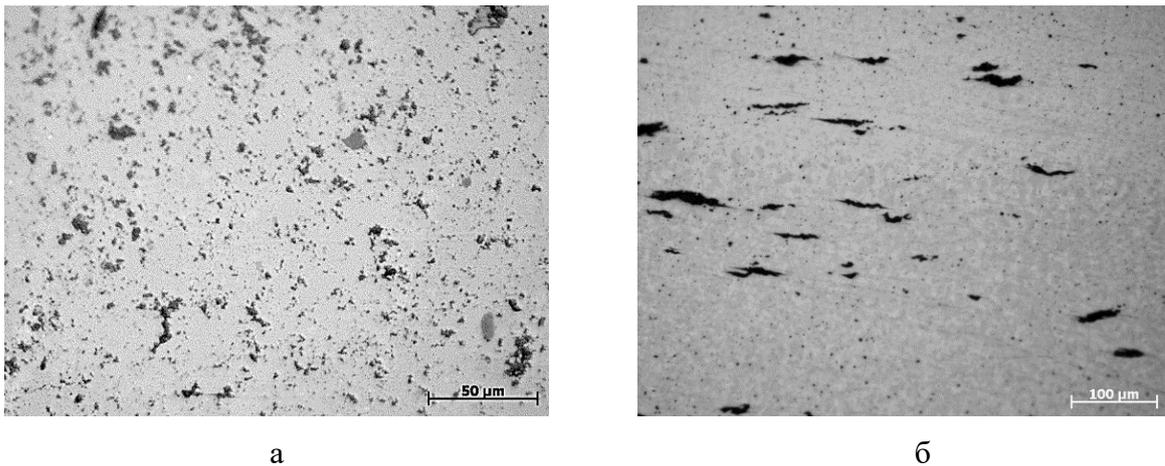


Рисунок 5.13 – Микроструктура образцов: а – в дольном сечении;  
б – в поперечном сечении

Анализ K<sub>1C</sub> и HV в зависимости от объемного содержания МУНТ, показал, что существует определенный оптимум содержания углеродного наполнителя, выше которого начинается деградация физико-механических свойств. Данная зависимость также описывается и в других работах, посвященных улучшению физико-механических свойств УККМ [39, 181-187]. При этом при увеличении объемного содержания МУНТ доверительный интервал HV и K<sub>1C</sub> возрастает, что также свидетельствует об увеличении анизотропии в зависимости от концентрации углеродных структур, приходящихся на единичный объем матрицы.

Стоит отметить, что подобный эффект, присутствует и в материалах с другой химической природой матричной основы, например, добавление углеродной компоненты до определенной концентрации в бетон, также позволяет улучшать его прочностные характеристики [188].

В данной работе показатели вязкости разрушения повышаются в 1,5 раза до 22-27 МПа×м<sup>1/2</sup> от установленных известных значений для УККМ с матрицами, а HV остается на том же уровне, что и для чистого диоксида циркония. Стандартная HV, в большинстве источников приводится в пределах 11-15 ГПа, трещиностойкость 5-14 МПа×м<sup>1/2</sup> [189-191].

Подобную высокую трещиностойкость до 30 МПа в дисперсных системах на основе диоксида циркония удавалось получить еще в конце прошлого столетия [192]. На Рисунке 5.14 приведены графики зависимости  $K_{1C}$  (МПа×м<sup>1/2</sup>) и HV (ГПа) от содержания МУНТ. Исходя из полученных данных оптимальным весовым содержанием МУНТ является предел 0,005-0,05 г, что соответствует массовому содержанию менее 0,5 масс. %.

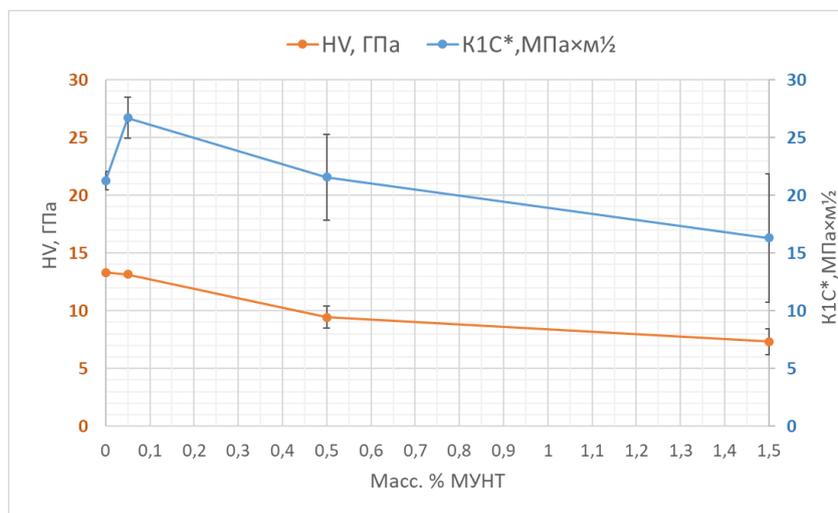


Рисунок 5.14 – Зависимость  $K_{1C}$  (МПа×м<sup>1/2</sup>) и HV (ГПа) от содержания МУНТ

### 5.3 Механизмы распространения трещин в углерод-керамических композитах

Создание новых видов КМ требует понимания не только химической природы взаимодействия и совместимости исходных компонентов матрицы и наполнителя в зависимости от их объемного соотношения, но и физико-механических механизмов, происходящих внутри материала. Тот или иной отклик композита и его структурных компонентов на различные виды нагрузки при испытаниях наглядно показывают особенности его работы в условиях эксплуатации. Понимание процесса механики разрушения материала позволит подбирать оптимальный композиционный состав в соответствии с его дальнейшим назначением.

В работе [193] показано, что наряду с трансформационным упрочнением в синтезированных композитах на основе диоксида циркония с добавлением углеродных

нанотрубок серий «Таунит» и «Таунит–М» эффективно срабатывают дополнительные механизмы торможения трещин, обусловленные армирующим действием УНТ.

Поскольку для керамики ключевыми и, одновременно, критическими физико–механическими свойствами, ограничивающими ее повсеместное применение, являются твердость и трещиностойкость, то в данной работе были исследованы особенности распространения трещин в углерод–керамическом композиционном материале.

Был синтезирован углерод–керамический композиционный шликер на основе субмикронного порошка составом 3Y–TZP. Порошок смешивался с суспензией из деагломерированных МУНТ «Таунит–М» в водном растворе НПАВ (Т–80). Компактные образцы с различным объемным содержанием МУНТ были получены методом шликерного литья с одновременным МВ с дальнейшим ИПС в среде аргона при 1350 °С в течение 5 мин, давление прессования 30 МПа. Исследование твердости (HV) и трещиностойкости ( $K_{1C}$ ) проводили на твердомере Виккерса методом индентирования полированной поверхности при нагрузках 9,8 и 98,1 Н по ГОСТ 2999–75. Полученные значения  $K_{1C}$  лежат в достаточно широком диапазоне: от 12 до 27 МПа·м<sup>1/2</sup>, в виду не только различного объемного содержания МУНТ по 4 сериям образцов, но и высокой анизотропии материала. HV составляет от 7 до 14 ГПа.

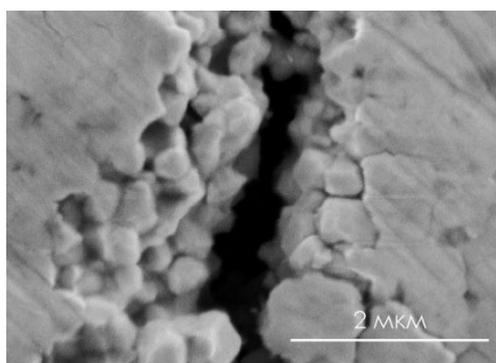
Для измерения плотности ( $\rho$ ) и пористости ( $\Pi$ ) компактов использовали метод Архимеда. Плотность образцов лежит в пределах 5-7 г/см<sup>3</sup>, пористость 7-16 %.

Многие характеристики разрушения композитов сильно зависят от границы раздела между волокном и матрицей. Межфазное взаимодействие двух материалов определяет на сколько эффективно будет выполнять свои функции наполнитель в структуре матрицы.

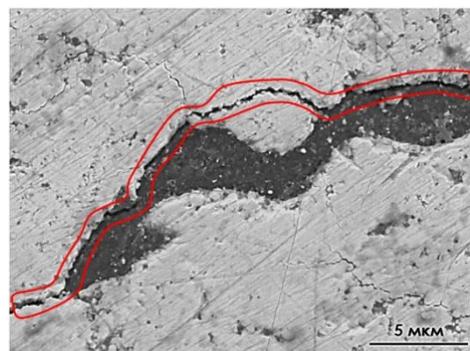
Существует три основных типа распространения микротрещин в композиционных материалах:

- (а) развитие микротрещины в матрице и искривление (отклонение) трещины на межфазной границе;
- (б) распространение трещины по волокну;
- (в) повреждение волокна и его выдергивание (вытягивание) из объема матрицы [194-195].

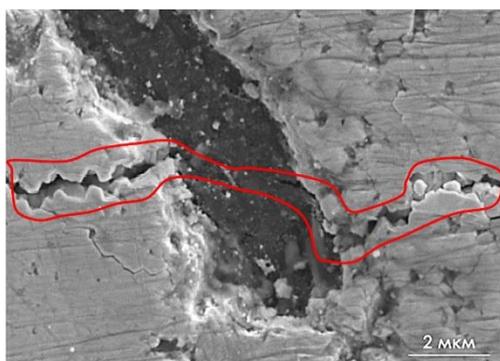
Исследования особенностей распространения трещин в материале проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA (Чехия). На Рисунке 5.15 приведены снимки видов распространения трещин в углерод–керамическом композиционном материале. Анализ показал, что наблюдается межзеренное растрескивание в матрице (Рисунок 5.15 а), искривление трещины на межфазной границе (Рисунок 5.15 б), распространение трещины по волокну с ее дальнейшим отклонением (Рисунок 5.15 в), разрушение углеродных включений и их вытягивание из матрицы (Рисунок 5.15 г, д).



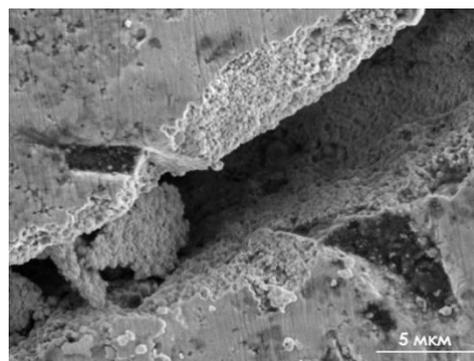
а) x53800



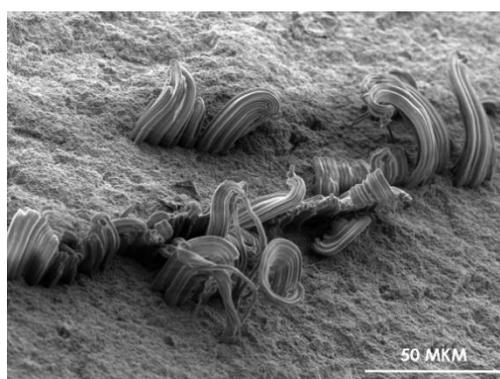
б) x11500



в) x33700



г) x16500



д) x1500

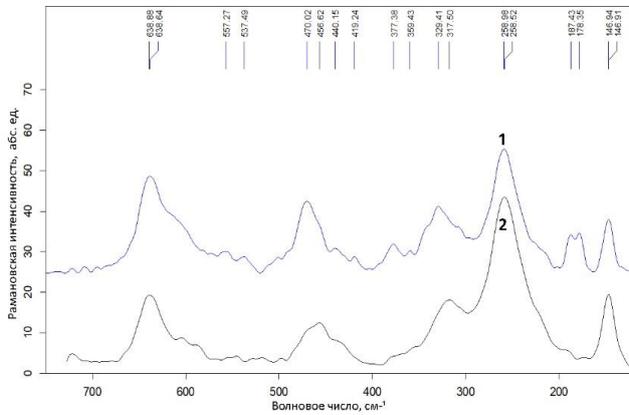
Рисунок 5.15 – СЭМ–изображения видов разрушения УККМ

Исходя из анализа полученных данных, следует вывод, что каждый из представленных видов распространения трещин свидетельствует о фундаментальных свойствах материала, включая, величину энергии распространения трещины, внутреннюю силу трения и сопротивления сдвигу, а также величину межфазного сцепления разнородных компонентов матричной основы и наполнителя.

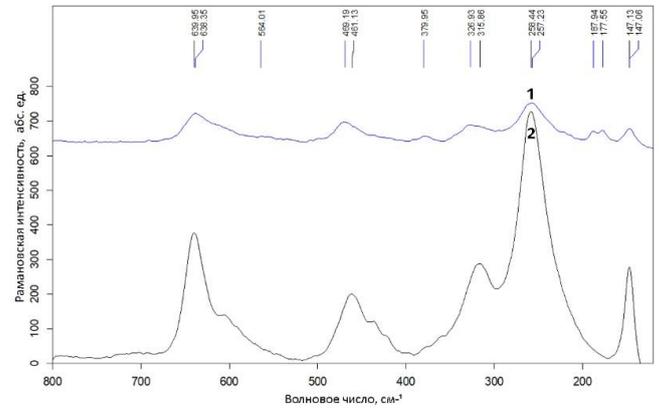
Анализ образцов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света показал зависимость фазового состава материала от магнитного воздействия, вида термообработки и как следствие, показатели вязкости разрушения.

Для образцов на основе 3Y–TZP, полученных с помощью изотермического спекания в вакууме с дальнейшим ИПС в вакууме при 1350 °С в течение 5 мин, после отпуска на воздухе

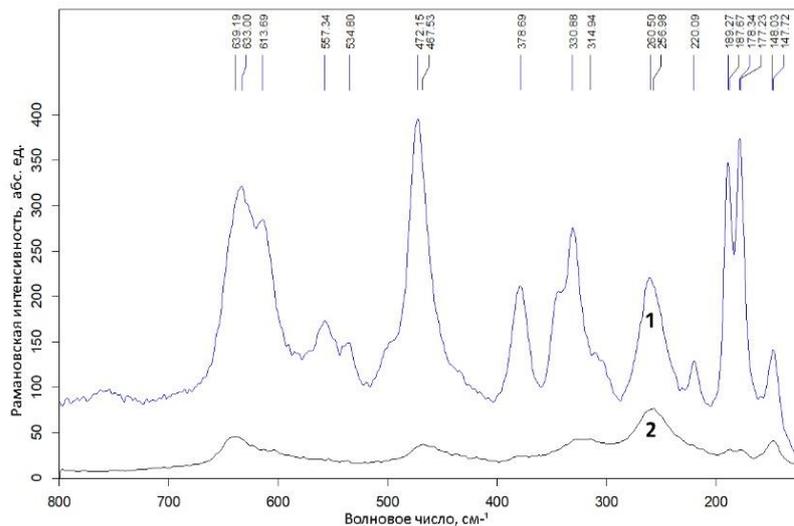
(до 500 °С, выдержка 1 ч при 400 °С, скорость нагрева 200°С/ч) появляются дополнительные пики моноклинной фазы ( $f_m$ ) с волновыми числами 178 и 187  $\text{см}^{-1}$ . На рисунке 5.16 приведены КР–спектры образцов в зависимости от МВ (рис. б, в) или без него (рис. а) и операции отпуска (кривая №1 на всех спектрах).



а – 3Y-TZP без МВ



б – 3Y-TZP с МВ



в – 3Y-TZP /МУНТ с МВ

Рисунок 5.16 – КР–спектры образцов в зависимости от МВ

(рис. б, в) или без него (рис. а) и операции отпуска (кривая №1 на всех спектрах)

Для образцов из чистого диоксида циркония (без МУНТ), не прошедших операцию отпуска на воздухе, абсолютная интенсивность больше. МП способствует росту интенсивности пиков независимо от состава образцов и вида термообработки.

Однако для образца с матрицей на основе Z3Y0.3CuO без углеродных нанотрубок наблюдается обратный эффект, по-видимому, связанный с взаимодействием МУНТ с жидкой фазой, образующейся в результате реакции оксидов иттрия и меди (Рисунок 5.17).

На рисунке 5.17 приведены КР–спектры для образцов на основе  $ZrY_{0.3}CuO$  и с МУНТ серии «Таунит–М» в количестве 0,5 масс. % в зависимости от МВ.

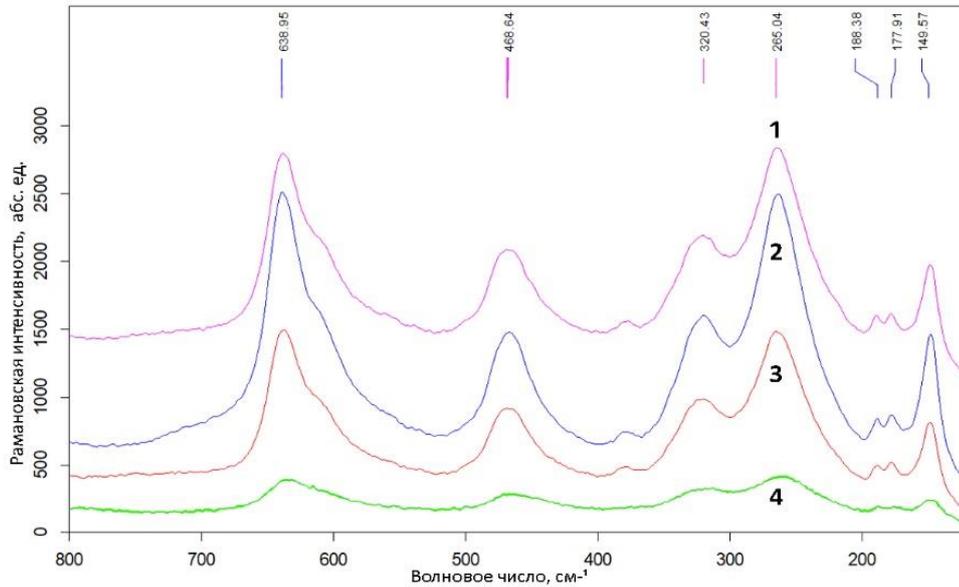


Рисунок 5.17 – КР–спектры композита с матрицей на основе  $ZrY_{0.3}CuO$  в зависимости от магнитного воздействия:

- 1 –  $ZrY_{0.3}CuO+MB$ ; 2 –  $ZrY_{0.3}CuO$ ;  
3 –  $ZrY_{0.3}CuO/МУНТ+MB$ ; 4 –  $ZrY_{0.3}CuO/МУНТ$

Образцы с дополнительным содержанием  $CuO$  не подвергались операции изотермического вакуумного спекания. Перед ИПС была проведена стадия вакуумной сушки образцов до  $250\text{ }^{\circ}C$ .

Зафиксирована прямая зависимость между увеличением содержания моноклинной фазы и ростом трещиностойкости независимо от состава образцов и режима ТО, что согласуется с известной теорией о трансформационном упрочнении керамики за счет тетрагонально-моноклинного фазового перехода. Далее в Таблице 5.3 представлены основные характеристики образцов в зависимости от состава, вида ТО и МВ.

Таблица 5.3 – Характеристики образцов

№ сер.	Режим ТО	$K_{1C}$ , МПа $\times$ м <sup>1/2</sup>	Интенсивность пиков, абс. ед./волновое число см <sup>-1</sup>						$f_m$ , %
			148	1181	1192	2264	4476	6638	
<b>3Y-TZP (Нагрузка на индентер при измерении <math>K_{1C}</math> P=49 Н)</b>									
0.3	Без отпуска	26,6 $\pm$ 2,0	8,9	-	-	42,9	11,9	8,7	-
	Отпуск		14,4	11,0	10,6	31,7	18,8	25,1	33
0'.3	Без отпуска	21,3 $\pm$ 0,8	285,0	-	-	734,2	206,6	384,9	-
	Отпуск		45,2	40,0	37,4	119,6	63,9	88,6	33
1.4	Без отпуска	26,7 $\pm$ 1,8	70,9	60,9	61,3	105,6	66,4	75,4	42
	Отпуск		74,4	307,5	280,7	153,8	329,1	254,6	73
<b>Z3Y0.3CuO: (нагрузка на индентер при измерении <math>K_{1C}</math> P=98,1Н)</b>									
1	Отпуск	10,7 $\pm$ 0,4	895,9	302,6	275,5	1930,8	910,1	1944,0	17
2	Без отпуска	13,2 $\pm$ 0,7	610,8	246,2	235,0	1469,7	722,8	1431,5	19
4	Отпуск	16,7 $\pm$ 1,7	114,0	56,9	67,4	289,3	159,9	264,5	24
5		-	461,7	170,9	144,8	1134,8	566,7	1145,0	17

#### 5.4 Определение коэффициента трения и износостойкости

Износостойкость образцов исследовали на лабораторной машине для трибологических испытаний по схеме «шарик–диск» при сухом скольжении на воздухе при комнатной температуре по известной методике [100-101].

Метод сухого скольжения был выбран исходя из того, что процессы скольжения со смазкой многократно описаны в литературе, и очевидно, что в данных процессах свойства используемых материалов гораздо менее важны, чем в процессах без смазки. Интенсивность поверхностного контакта ниже при наличии смазочного слоя. Кроме того, смазки наносятся в качестве третьего материала на трибосистему. Это приводит к тому, что смазка как функциональный материал имеет конечный срок службы, поскольку она расходуется в процессе эксплуатации рабочего узла. При включении смазки в состав керамического матричного материала, можно создать самоподдерживающуюся смазочную фазу. Износ поверхности материала приводит к тому, что в контакте всегда присутствует небольшое количество смазки. Это создает систему, которая постоянно самосмазывается [196].

Параметры испытаний на износ подбирали исходя из литературного анализа, который показал, значительно различающиеся показатели нагрузок, скоростей, пройденного пути, времени испытаний, материала контртел, размера образцов, несмотря на то, что существует стандарт ISO 20808–2016 с жесткой регламентацией всех вышеуказанных параметров, которые скорее подходят не для каждого метода производства керамических образцов по размеру и расходу материалов на их синтез [197].

В большинстве работ КМ на основе керамики испытывают методом «палец–диск» или «шарик–диск» согласно ASTM G99–03 [198] при нормальной нагрузке от 1-5, 10, 50, 100, 500 Н, пути трения от 100 м и более, с различными скоростями скольжения и времени испытания. Материал контртел также различен –  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , SiC,  $Si_3N_4$ , нержавеющей или быстрорежущие литейные стали, сплав ВК8, диаметр контртел варьируется от 3 до 12 мм [199-208].

ASTM G99–03 дает общее описание методики без жесткого регламента конкретных значений параметров при проведении испытаний на износ. Поэтому из результатов анализа были выбраны оптимальные условия испытаний исходя из размеров образцов, особенностей материала, конструктива и работы испытательной машины. Осевая сила на одно контртело составляла 36 Н, общая дистанция скольжения 100 м. Более высокие нагрузки не тестировались во избежание повреждения образцов и изменения геометрии контакта. Скорость скольжения по круговой траектории составляла 0,15 м/с, т.к. известно, что при трении в паре керамика – керамика испытания заканчиваются уже при скоростях выше 1 м/с вследствие катастрофического разрушения поверхности трения [209]. Сила трения, передаваемая на тензодатчик, регистрировалась на протяжении всего испытания. Спеченные шлиф–образцы диаметром 15 мм были предварительно отполированы до зеркального блеска с шероховатостью поверхности не более 0,02 мкм. Результаты трибологических испытаний 3–х серий различного состава по схеме «шар по диску» представлены в Таблице 5.4 и на сравнительной диаграмме (Рисунок 5.18).

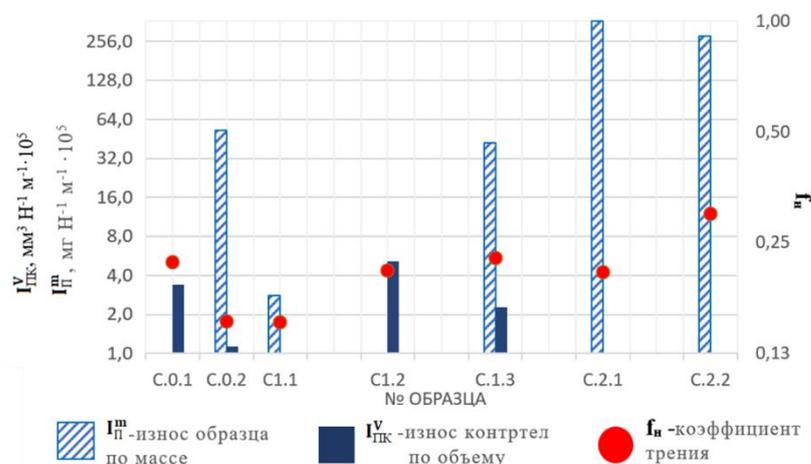
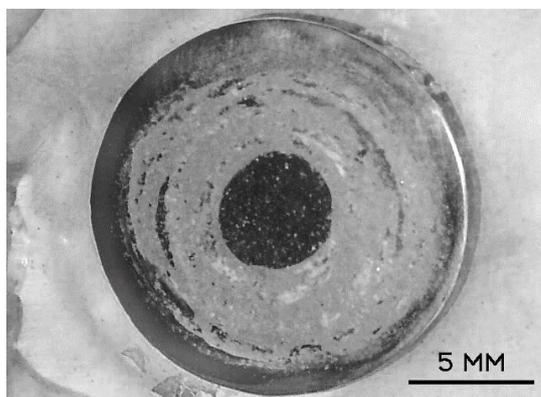


Рисунок 5.18 – Сравнительная диаграмма характеристик износа УККМ

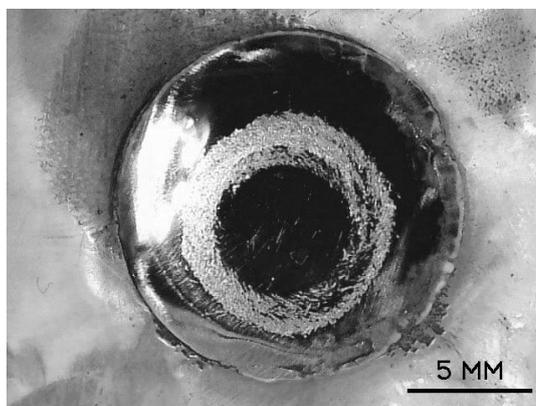
Таблица 5.4 – Состав образцов и расчетные результаты испытаний

№ обр.	№ серии	Состав	M <sub>1</sub> , г	M <sub>2</sub> , г	D <sub>ср. общ.</sub> , мм	Износ Δm, мг	I <sub>П</sub> <sup>m</sup> , мг Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> · 10 <sup>5</sup>	h, мм	ΔV <sub>к</sub> , мм <sup>3</sup>	I <sub>ПК</sub> <sup>v</sup> , мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> · 10 <sup>5</sup>	f <sub>н</sub>
1	С.0	С.0. (3Y-TZP)	5,139	5,139	1,12677	0	0,0	0,081	0,041	3,39	0,22
2		С.0'. (3Y-TZP+МП)	4,9695	4,9676	0,85841	1,9	52,8	0,047	0,014	1,13	0,15
1	С.1	3Y-TZP /МУНТ (0,05 масс. %)	5,3561	5,3560	0,43797	0,1	2,8	0,012	0,001	0,08	0,15
2			5,9232	5,9232	1,24797	0	0,0	0,099	0,062	5,13	0,21
3			5,73032	5,7288	1,0218	1,5	42,2	0,066	0,027	2,28	0,23
1	С. 2	TiO <sub>2</sub> +МУНТ (0,2 масс. %.)	6,8246	6,8113	0	13,3	369,4	0	0	0	0,21
2		TiO <sub>2</sub>	6,36082	6,3507	0,64304	10,1	281,1	0,026	0,004	0,35	0,30
* f <sub>н</sub> – коэффициент трения в начале испытания; Δm, мг – массовый износ образца; D <sub>ср. общ</sub> – средний диаметр пятен износа на контртелах											

Анализ дорожек износа с помощью оптической и USB-микроскопии показал, что процесс изнашивания  $TiO_2$  сопровождается интенсивным поверхностным выкрашиванием материала независимо от наличия углеродного наполнителя, тогда как для 3Y-TZP, характерен другой механизм (Рисунок 5.19). Данный вывод также подтверждается полученными значениями приведенного износа по массе для образцов без добавления МУНТ в керамическую матрицу. Для чистого  $TiO_2$  износ по массе выше в 5 раз, чем для чистого 3Y-TZP.



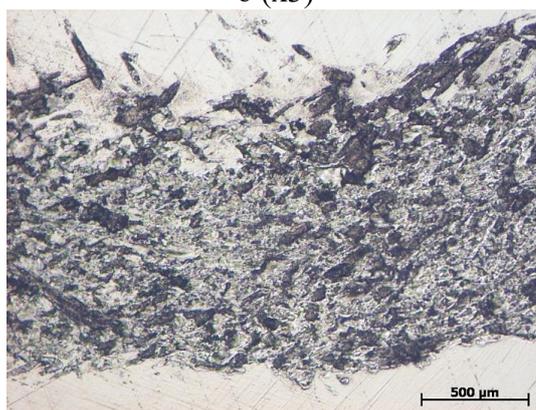
а (x3)



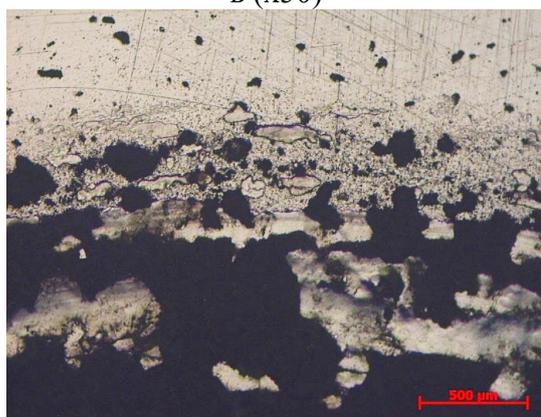
б (x3)



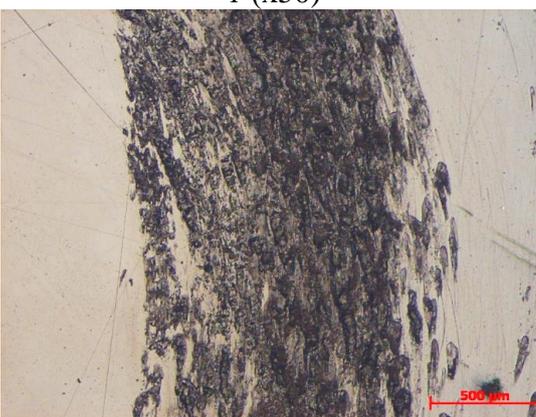
в (x50)



г (x50)



д (x50)



е (x50)

Рисунок 5.19 – Фото дорожек износа (а, б) и микроструктуры шлиф-образцов (в – е) после трибологических испытаний: а –  $TiO_2$ +МУНТ; б – 3Y-TZP /МУНТ; в –  $TiO_2$ ; г – 3Y-TZP; д–  $TiO_2$ +МУНТ; е – 3Y-TZP /МУНТ

По-видимому, матрица на основе диоксида титана, в сравнении с диоксидом циркония, обладает недостаточными прочностными свойствами, чтобы обеспечивать высокую несущую способность поверхностного слоя, что ведет к процессам охрупчивания.

Подобный механизм разрушения композита составом гидроксиапатит– $\text{TiO}_2$ –УНТ после испытаний на износ представлен в работе [199], в которой причину хрупкого разрушения поверхности материала связывают с высоким напряжением сдвига при трении из-за высокого коэффициента трения между шариком и поверхностью образца.

Материалы с высокой твердостью более износостойки, что также применимо при сравнении диоксида титана и диоксида циркония, который имеет теоретическую HV выше.

Согласно приведенной Таблице 5.5, максимальный коэффициент трения – 0,3 имеет образец на основе чистого диоксида титана. Добавление к  $\text{TiO}_2$  МУНТ, снижает данный показатель до 0,21, что также согласуется с общей теорией о том, что углеродный наполнитель выполняет роль смазки и создает углеродный самосмазывающийся слой в виде трибопленки в контактной поверхности [196, 201, 203].

В работе [204] возникновение выкрашивания при высоких нагрузках, вероятно, связано со слабой адгезией между матрицей и МУНТ, а также с растягивающими напряжениями, возникающими во время испытания. Кроме того, выкрашиваемые частицы, образующиеся в результате хрупкого разрушения поверхности образца, выполняют роль дополнительного абразива, что в дальнейшем, интенсифицирует процесс износа [201].

Что касается коэффициента трения для образцов на основе диоксида циркония, то его значения согласуются с исследованиями [200, 208], однако для достижения данного показателя авторам работ требовалось большее массовое содержание МУНТ (1 и 4 масс. %).

Истирание образцов о поверхность контртел сопровождалось повышением температуры поверхности в зоне трибоконтакта до +80-150 °С, что также описано в [205].

Во избежание больших потерь энергии значение коэффициента трения должно быть < 0,2. Низкий коэффициент трения необходим для минимизации нагрева, который приводит к температурным градиентам в контактирующих материалах, что, в свою очередь, приводит к износу, вызванному усталостными процессами. Высокий коэффициент трения может быть связан с высокой шероховатостью поверхности. Это приводит к увеличению интенсивности контактирующих неровностей, создавая большие напряжения в контакте.

Кроме того, когда керамика эксплуатируется при высоких температурах или в вакууме, смазочные материалы на основе органических соединений, не могут функционировать должным образом. Это требует смазывания твердотельными смазками или поверхностями с низким коэффициентом трения, которые можно использовать при экстремальных нагрузках и скоростях, при высоких температурах или в условиях вакуума.

В качестве твердотельных смазок в керамическую матрицу добавляют углеродный наполнитель,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$  и др. Небольшой износ такого материала приводит к наличию на поверхности мягкой фазы, которая увеличивает фактическую площадь контакта образца с контртелом и способствует снижению уровня контактных напряжений на поверхности. Эта мягкая фаза преодолевает разницу в скорости скольжения между поверхностями, и в этом слое происходит сдвиг, что приводит к низкому коэффициенту трения [196].

На характеристики фрикционного износа керамики влияет природа материалов, условия окружающей среды, сопряжение фрикционных материалов и многое другое. Однако универсального механизма, объясняющего фрикционный износ керамики, на сегодняшний день не существует. Известно, что между глубиной трения и скоростью последний фактор оказывает большее влияние на силу трения и качество поверхности.

Различающееся поведение материала при износе возможно объяснить тем, что при сухом трении керамика трескается и ломается, а затем вызывает износ шлифовального зерна. В условиях смазки это проявляется в фрикционном химическом износе. В случае низкой контактной нагрузки и скорости скольжения механизм износа становится адгезионным [210].

Механизм изнашивания можно также отследить и по структуре пятен износа на контртеле. На Рисунке 5.20 представлены микроструктуры пятен износа.

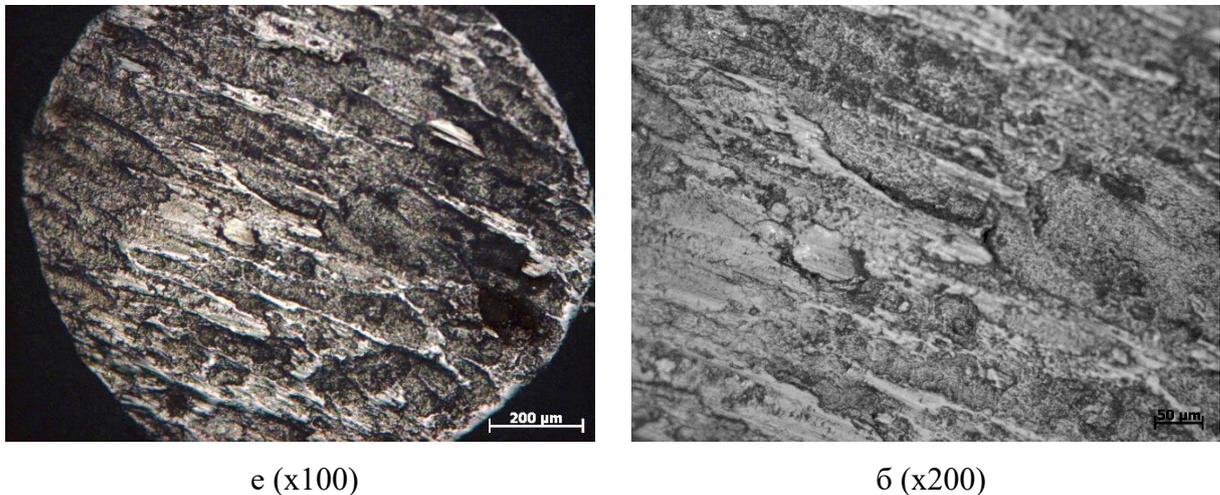


Рисунок 5.20 – Фото структуры пятен износа с поверхности контртела составом  $\text{ZrO}_2$

Структура пятен и дорожек износа для диоксида циркония представляет собой бороздчатую структуру, с многочисленными вытянутыми следами абразивного износа. Согласно [211] данный механизм связан непосредственно с размазыванием частиц износа и вырыванием зерен с поверхности образца, сопровождающийся слабой пластической деформацией поверхности.

### 5.5 Исследование удельного электросопротивления от объемного содержания МУНТ и нестехиометрии матрицы на основе $\text{TiO}_2$

Методом импедансной спектроскопии была исследована зависимость удельного электросопротивления от состава УККМ на образцах из диоксида титана. Всего было исследовано три состава, приведенных в Таблице 5.5

Таблица 5.5 – Состав образцов УККМ на основе  $\text{TiO}_2$

№	Состав образца
1	$\text{TiO}_2$
2	$\text{TiO}_2$ /МУНТ (0,05 масс. %)
3	$\text{TiO}_2$ /МУНТ (2,5 масс. %)

Содержание МУНТ в керамической матрице было выбрано исходя из оптимального состава, при котором композит имеет высокие показатели трещиностойкости (0,05 масс. % – состав №2), что было установлено ранее в данной работе и состав №3 с объемным содержанием МУНТ-2,5%, что согласно литературным данным, характеризуется появлением порога перколяции. Так в работе [212] изменение электропроводности в композите на основе  $\text{TiO}_2$  было зафиксировано при объемном содержании нанотрубок –2%. Образец из чистого  $\text{TiO}_2$  был исследован с целью сравнения свойств нативного состава и композиционного

Импедансные спектры измерялись с помощью импедансметра Р-40Х фирмы Элинс в четырёхэлектродной измерительной ячейке, фото которой приведено на Рисунке 5.21.

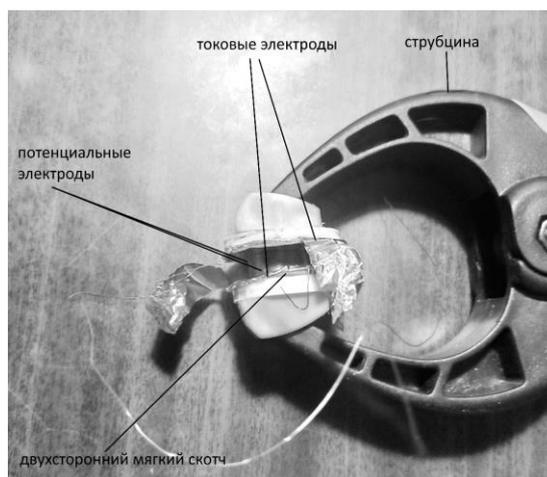


Рисунок 5.21 – 4-хэлектродная измерительная ячейка

Измерения проводились в диапазоне частот 500 кГц – 1 Гц при амплитуде 5 мВ. Данные измерений приведены на Рисунке 5.22.

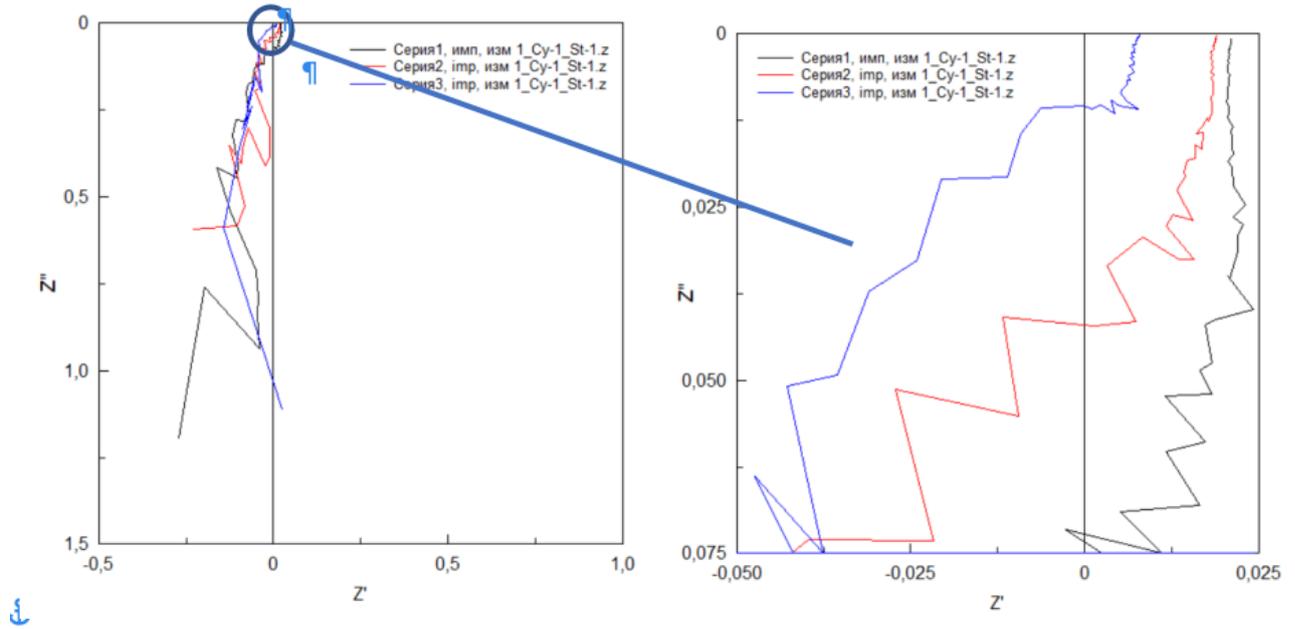


Рисунок 5.22 – Годографы полученных импедансных спектров образцов композита на основе диоксида титана трех различных серий

На той же ячейке были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов, измерения вели в гальваностатическом ступенчатом режиме в диапазоне токов 50-250 мА с шагом 50 мА. Полученные ВАХ приведены на Рисунке 5.23.

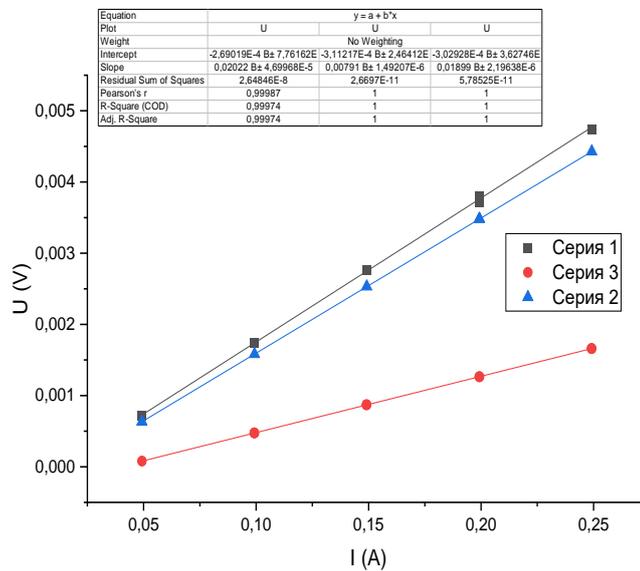


Рисунок 5.23 – Вольтамперные характеристики образцов композита на основе диоксида титана трех различных серий

Таким образом, можно заключить, что удельные сопротивления ( $R$ ) образцов, измеренные при комнатной температуре на воздухе составляют: состав № 1 –  $(5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$  Ом·см, состав № 2 –  $(5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$  Ом·см, состав № 3 –  $(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$  Ом·см, что соответствует удельной

проводимости ( $\sigma$ ) составов №№1,2 в 2000 См/м и 4545,5 См/м для состава №3. Следовательно, электропроводность возрастает с увеличением концентрации МУНТ в матричном объеме композита, что согласуется с ранее проведенным анализом работ.

Данное поведение может объясняться не только с точки зрения объемного содержания МУНТ в керамической матрице, но и тем фактором, что поверхность частиц  $\text{TiO}_2$  окружена нанотрубками, которые препятствуют проявлению  $\text{TiO}_2$  полупроводниковых свойств [212].

Диоксид титана как изолятор имеет большое удельное электрическое сопротивление, однако полученные малые значения электросопротивления образцов УККМ объясняются также зависимостью электропроводности  $\text{TiO}_2$  от стехиометрии. Известно, что удельная электропроводность диоксида титана, близкого по составу к  $\text{TiO}_2$  при температуре 20 °С, составляет  $10^{-11}$  См/м, а в [213] при 500 °С  $\sim 3 \cdot 10^5$  Ом·м. Ширина запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  для рутильной модификации лежит в диапазоне 3,07-3,7 эВ, для окисленного  $\text{TiO}_2$  при комнатной температуре – 3,05 эВ. Для восстановленного  $\text{TiO}_2$ , а также для более низкой оксидной фазы -  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ширина запрещенной зоны имеет тенденцию к уменьшению по мере снижения активности кислорода.

При этом ширина запрещенной зоны рутила для монокристалла  $\text{TiO}_2$  при повышенных температурах меньше, чем для поликристаллического  $\text{TiO}_2$  примерно на 0,3 эВ [65].

С ростом температуры удельная электропроводность увеличивается так же, как и с увеличением содержания кислорода в  $\text{TiO}_2$ . Но под давлением кислорода электропроводность уменьшается. Данная зависимость указывает на то, что тип проводимости  $\text{TiO}_2$  —электронный.

При получении образцов УККМ также зафиксировано изменение цвета материала после спекания. Цвет исходного порошка диоксида титана (ТУ 6–09–3811–79, осч. 7–3), поставляемого в 100 % рутильной модификации - белый, после проведения ИПС в среде аргона при 1200 °С образцы компактов имели черный цвет. Подобное изменение цвета также встречается в [67-68].

Стоит отметить, что в проводимом диссертационном исследовании, исходный порошок диоксида титана, согласно ТУ 6–09–3811–79, осч. 7–3, содержит следующие примеси: V, Fe с массовой долей не более  $1 \cdot 10^{-3}$  %, Co, Mn, Cu, Ni, Cr –  $5 \cdot 10^{-5}$  %, сульфаты –  $5 \cdot 10^{-2}$  %. Так, например, примеси  $\text{Fe}^{3+}$  могут действовать как акцепторные, которые эффективно компенсируются кислородными вакансиями и междоузлиями Ti в результате восстановления  $\text{TiO}_2$  [70]. Следовательно, влияние примесей в исходном порошке не влияет на механизмы переноса электронов в УККМ.

По результатам рентгеноструктурного анализа образца  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$  (2,5 масс. %) получена дифрактограмма, показывающая наличие в УККМ после ИПС фазу нестехиометрического диоксида титана типа Магнели –  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  (Рисунок 5.24).

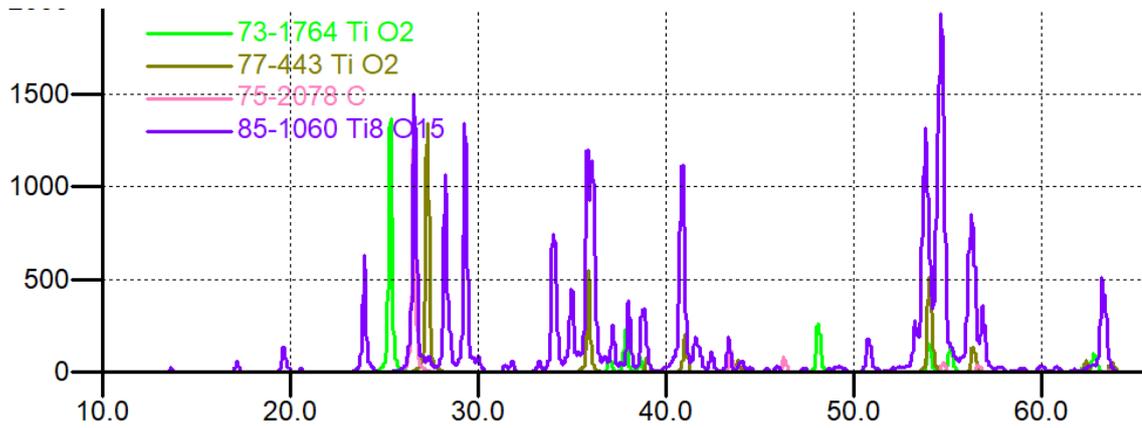


Рисунок 5.24 – Дифрактограмма образца  $\text{TiO}_2/\text{МУНТ}$  (2,5 масс. %) после ИПС

Субстехиометрические оксиды титана с дефицитом кислорода ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $3 < n < 10$ ), известны как фаза Магнели. Обладают превосходной электропроводностью, хорошей коррозионной стойкостью и высокой химической стабильностью в кислых средах и щелочных электролитах.

Ведутся разработки [214] по получению инертных анодов из мелкозернистого  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  для электрохимического окисления органических загрязнителей в сточных водах из-за его высокого перенапряжения для водорода и выделения кислорода, который способен осуществлять прямую электрохимическую очистку органических загрязнителей в воде в широком диапазоне окислительно-восстановительных потенциалов и генерировать  $\text{M}(\text{OH})$  в больших количествах для обеспечения эффективной минерализации органических загрязнителей. В данной работе было получено рекордное значение электропроводности для фазы Магнели  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  равное  $1252,5 \text{ См см}^{-1}$ . Материал был спечен методом горячего прессования при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  при давлении 30 МПа из субмикронных однофазных порошков.

На образце составом № 2 был измерен импеданс двухэлектродной ячейки при разном давлении прижима. Прижим осуществлялся при помощи пружинно-винтового пресса. Давления не измерялись, каждое последующее давление отличается от предыдущего одним дополнительным поворотом винта. Данные измерений приведены на Рисунке 5.25.

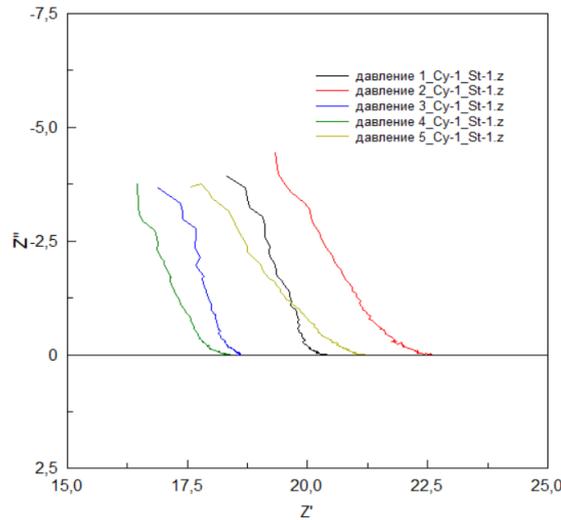


Рисунок 5.25 – Импедансные спектры образца «Серия 2», измеренные при различных давлениях прижима

Установлено, что сопротивление ячейки выросло почти на 3 порядка, что говорит о высоком контактном сопротивлении, которое может быть обусловлено наличием на поверхности тонкого слоя, состоящего в основном из диоксида титана, предположительно вследствие вырывания агломератов МУНТ с поверхности шлифа при подготовке поверхности.

Однако в работе [215] на примере совершенного монокристалла диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия приводится объяснение в различиях электропроводных свойств с точки зрения существования поликристаллического поверхностного слоя с иной (низкосимметричной) структурой отличной от структуры в объеме кристалла.

Акт с заключением по проведенным испытаниям образцов УККМ на основе диоксида титана на зависимость удельного электросопротивления от состава приведен в Приложении И.

### Выводы к главе 5

Естественная деструкция материала на основе  $ZrO_2-3Y_2O_3-0.3CuO$  не зависит от наличия МУНТ в составе композита, приложения МП при гелевом литье и отпуска на воздухе, следовательно, на постепенное разрушение материала влияет исходный состав порошков и процессы, происходящие при ИПС.

Обнаруженное с помощью КР-спектроскопии, рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа избыточное наличие хлора показывает необходимость отмывки исходных порошков от ионов хлора, например, с помощью нитрата серебра.

Композит на основе диоксида титана обладает низкой износостойкостью в сравнении с диоксидом циркония. Для  $TiO_2$  наблюдается выкрашивание материала с поверхности износа, тогда как для  $ZrO_2$  -образование бороздчатого рельефа. Структура пятен износа с поверхности

контртел из диоксида циркония имеет следы, характерные для пластической деформации. Для пар трения керамика-керамика/углерод-керамический композиционный материал при скорости скольжения 0,15 м/с характерен абразивный износ. Добавление МУНТ в керамическую матрицу (независимо от ее состава) способствует снижению коэффициента трения, однако для существенного повышения трибологических характеристик в сравнении с чистой керамикой требуется подбор оптимального содержания МУНТ в матрице.

Проведенные опыты по магнитному структурированию композиционного углерод-керамического материала при формировании заготовки гелевым литьем показали, что варьирование конфигурации расположения МП относительно материала, позволяет получать различный отклик в виде соответствующего расположения наполнителя в отливке.

При этом расположение магнитов по схеме «round» может найти применение при литье с поверхностной модификацией для повышения трибологических свойств различных деталей. Схема «opposite» может быть оптимальной при получении анизотропных тепло- и электропроводящих материалов. Схема «under» демонстрирует радиальное выстраивание наполнителя с пустой центральной областью и может представлять интерес, например, при разработке оптоволоконных материалов на основе тетраэтоксисилана.

УККМ на основе  $ZrO_2-3Y_2O_3$  можно использовать для производства материалов с антифрикционными свойствами (подшипники, втулки, тормозные колодки и т.д.) в отличие от  $TiO_2$ , обладающего низкой поверхностной износостойкостью. Увеличение содержания МУНТ способствует снижению коэффициента трения.

Содержание МУНТ 0,05 масс. % способствует повышению трещиностойкости диоксидциркониевой керамики.

УККМ на основе  $TiO_2$  возможно использовать в электропроводящих и фотокаталитических системах.

## 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. Получен патент Приложение К.
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. Величина усадки уменьшается с ростом объемного содержания МУНТ на 12 %.
4. Анализ  $K_{1C}$  от содержания МУНТ для УККМ с матрицей на основе 3Y-TZP и Z3Y0.3CuO, показал, что существует определенный оптимум содержания наполнителя, выше которого начинается деградация свойств. Исходя из полученных данных оптимальным содержанием МУНТ является менее 0,5 масс %, что повышает  $K_{1C}$  до 22 - 27 МПа $\times$ м<sup>1/2</sup>.
5. Композит на основе TiO<sub>2</sub> обладает низкой износостойкостью в сравнении с 3Y-TZP. Увеличение объемного содержания МУНТ способствует снижению коэффициента трения с 0,3 до 0,21 и удельного электросопротивления образцов на основе TiO<sub>2</sub> от  $(5\pm 1)\cdot 10^{-2}$  Ом $\cdot$ см до  $(2,2\pm 0,4)\cdot 10^{-2}$  Ом $\cdot$ 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. Данные подтверждены результатами СЭМ, РСА и КРС.
7. Установлено, что анизотропия полученного УККМ на основе 3Y-TZP 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.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- АСМ – атомно–силовая микроскопия;
- ГП – горячее прессование;
- ИПС – искровое плазменное спекание;
- КРС – комбинационное рассеяние света;
- КТ – компьютерная томография;
- МВ – магнитное воздействие;
- МП – магнитное поле;
- МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки;
- НПАВ – неионогенное поверхностно-активное вещество;
- ОКР – область когерентного рассеяния рентгеновских лучей [ $L_c$ , Å];
- ПВС – поливиниловый спирт;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РСА – рентгеноструктурный анализ;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ТО – термообработка;
- УЗ – ультразвук, ультразвуковая обработка;
- УЗД – ультразвуковое диспергирование;
- УККМ – углерод-керамические композиционные материалы (сокращение по ГОСТ Р 56465-2015);
- УНТ– углеродные нанотрубки;
- ЭДС – энергодисперсионный анализ;
- D – оптическая плотность [отн. ед.];
- dh – абсолютная объемная усадка компакта при спекании [мм];
- $d_{002}$  – межслоевое расстояние [Å];

$HV$  – твердость [ГПа];

$K_{IC}$  – трещиностойкость [МПа $\times$ м $^{1/2}$ ];

$\eta$  – вязкость [МПа $\cdot$ с];

$P$  – давление прессования [МПа];

$\rho$  – массовая плотность [г/см $^3$ ];

$\Pi$  – пористость компакта [%];

$S_{уд}$  – удельная поверхность [м $^2$ /г];

$T$  – температура спекания [ $^{\circ}$ С];

$T$  – напряжение сдвига [Па];

$Z3Y0.3CuO$  ( $ZrO_2-3Y_2O_3-0,3CuO$ ) – керамика на основе диоксида циркония, стабилизированная оксидом иттрия (3 мол. %) с добавлением оксида меди  $CuO$  (0,3 масс. %);

$3Y-TZP$  ( $ZrO_2-3Y_2O_3$ ) – керамика на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированная оксидом иттрия (3 мол. %).

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Alignment of carbon nanotubes by magnetic fields and aqueous dispersion / B. K. Jang, Y. Sakka, S. K. Woo // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. V. 7. № 156. P.1-7.
2. Овчинников А. А., Атражев В. В. Магнитная восприимчивость многослойных углеродных нанотрубок // *Физика твердого тела.* 1998. Т.40. №10. С.1950-1954.
3. Щурик А. Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь. 2009. 342 с.
4. Марголин В.И., Тупик В.А. Роль слабых и сверхслабых воздействий в нанотехнологии // XXII Всеросс. совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. 2012. 7 с.
5. Слабые и сверхслабые воздействия на различные структуры в нанотехнологиях / В.И. Грачев, В.А. Жабрев, В.И. Марголин, В.А. Тупик // СПб.: ЛЭТИ, 2015. 323 с.
6. Kim T., Tannenbaum R. Magnetic carbon nanotubes: synthesis, characterization and anisotropic electrical properties. 2011. P. 32-57.
7. Magnetic anisotropy of functionalized multiwalled carbon nanotube suspensions / D. Calle, V. Negri, C. Munuera, L. Mateos, I. L. Touriño, P. R. Viñepla, M. O. Ramírez, M. García-Hernández, S. Cerdán, P. Ballesteros Accepted manuscript // *Carbon.* 2018. V. 131. P. 229-237.
8. Alignment of carbon nanotubes under low magnetic fields through attachment of magnetic nanoparticles / M. A. Correa-Duarte, M. Grzelczak, V. Salgueiriño-Maceira, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, M. Farle, K. Sieradzki, R. Diaz // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 41. P.19060-19063.
9. Tsuda K., Sakka Y. Simultaneous alignment and micropatterning of carbon nanotubes using modulated magnetic field // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009. V. 10. №1. P. 1- 7.
10. Alignment of carbon nanotubes in weak magnetic fields / J. Tumpene, N. Karousis, N. Tagmatarchis, B. Nordén // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 5148 –5152.
11. Lo S. Y., Gengb X., Gann D. Evidence for the existence of stable-water-clusters at room temperature and normal pressure // *Physics Letters A.* 2009. V. 373. P. 3872–3876.
12. The effect of rf-irradiation on electrochemical deposition and its stabilization by nanoparticle doping / Y. Katsir, L. Miller, Y. Aharonov, E. B. Jacoba // *Journal of The Electrochemical Society.* 2007. V. 154. № 4. P. 249-259.
13. Горленко Н. П., Саркисов Ю. С. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем // Томск: Томский государственный архитектурно-строительный университет, 2011. 263 с.
14. МП как фактор управления свойствами и структурой цементных систем. Ч.1. Теоретические предпосылки влияния магнитного поля на физико-химические процессы / Н.П. Горленко, В.Н. Сафронов, Ю.А. Абзаев, Ю.С. Саркисов, С.А. Кугаевская, Т.А. Ермилова // *Вестник ТГАСУ.* 2015. № 3. С. 134-150.
15. Горленко Н.П. Низкоэнергетическая активация цементных и оксидных вяжущих систем электрическими и магнитными полями: автореферат дисс... д-ра техн. наук. Томск, 2007. 403 с.

16. Влияние добавок оксида меди на микроструктуру и фазовый состав частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония / С.Е. Порозова, В.О. Шоков, Д.С. Вохмянин, А.Г. Рогожников // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. № 11-12. С. 3-8.
17. Крупнова Т.Г., Ракова О.В. Действие внешних силовых полей на неорганические дисперсные системы (обзор) // Исследования в области естественных наук. 2014. № 2 [Электронный ресурс]. URL: <https://science.snauka.ru/2014/02/6613> (дата обращения: 04.03.2023).
18. Ultrasound freeze casting: Fabricating bioinspired porous scaffold sthrough combining freeze casting and ultrasound directed self-assembly / Т. А. Ogden, М. Prisbrey, I. Nelson, В. Raeymaekers, S. E. Naleway // Materials and Design. 2019.V.164. P.1-10.
19. Shakhov S.A. Sintering of ceramic formed using ultrasound // Glass and Ceramics. 2008. V. 65. № 12. P. 444-446.
20. Техника и технологии XXI века: монография / Т.Ю. Поздеева, И.В. Анциферова, А.Н. Афонин, А.Ю. Алейников, Я.А. Ерисов, С.Ю. Звонов: под ред. И.Б. Красиной // Ставрополь. Центр науч. знания «Логос», 2016. Т. 5. 120 с.
21. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes / В. Gao, С. Bower, J.D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X.P. Tang, L.E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou // Chemical Physics Letters. 2000. V. 327. P. 69–75.
22. Development of supercapacitors based on carbon nanotubes / MA Renzhi , WEI Bingqing, XU Cailu, Ji LIANG, WU Dehai // Science in China Series E-Technological Sciences. 2000. V. 43. № 2. P. 178-182.
23. Dimensionally engineered ternary nanocomposite of reduced graphene oxide/multiwalled carbon nanotubes/zirconium oxide for supercapacitors / J. Josea, J. Vigneshwaran, A. Baby, R. Viswanathan, S. P. Jose, P. B. Sreeja // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 896. P. 163067.
24. In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes / D.A.Walters, M.J. Casavant, X.C. Qin, C.B. Huffman, P.J. Boul, L.M. Ericson, E.H. Haroz, M.J. O'Connell, K. Smith, D.T. Colbert, R.E. Smalley // Chemical Physics Letters. 2001. V. 338. № 1. P. 14-20.
25. Application of nano aluminum oxide and multi-walled carbon nanotube in fluoride removal / I. Rostami, A. H. Mahvi, M. H. Dehghani, A. N. Baghani, R. Marandi // Desalination and Water Treatment. 2017. V. 6. № 72. P. 368-373.
26. Carbon nanotubes reinforced composites for biomedical applications/ W. Wang, Y. Zhu, S. Liao, J. Li // BioMed Research International. 2014. P. 1-14.
27. Zirconia-MWCNT nanocomposites for biomedical applications obtained by colloidal processing / N. Garmendia, I. Santacruz, R. Moreno, I. Obieta //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2010. V. 7. № 21 (5). P. 1445-1451.

28. MWCNT/Ti-doped ZnO nanocomposite as electrochemical sensor for detecting glutamate and ascorbic acid/ S. Pitiphattharabun, K. Meesombad, G. Panomsuwan, O. Jongprateep // *Int. J. Appl. Ceram Technol.* 2022. V.19. № 1. P. 467-479.
29. Influence of CVD parameters on Co-TiO<sub>2</sub>/CNT properties: A route to enhance energy harvesting from sunlight / W.C. Guaglianoni, A.P. Garcia, T.M. Basegio, M.A.A. Bassani, S. Arcaro, C.P. Bergmann // *Int. J. Appl. Ceram Technol.* 2021. V.18. № 4. P. 1297-1306.
30. Study on cobweb-like carbon nanotubes/calcium aluminate cement and its effect on the properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C castables / Y. Zang, G. Xiao, D. Ding, J. Chen, C. Lei, J. Luo, X. Chong // *Int. J. Appl. Ceram Technol.* 2022. V.19. № 1. P. 557-568.
31. Improvement in mechanical properties of enamel via carbon nanotube addition / Y. Wang, K. Xu, L. Zhang, Z. Chen, S. Liang, Z. Li // *Int. J. Appl. Ceram Technol.* 2021.V.18. № 2. P. 490-498.
32. Development of pressureless sintered and hot-pressed CNT/alumina composites including mechanical characterization / C. Bechteler, A. Rübling, R. Girmscheid, H. Kühl // *Int. J. Ceramic Eng. Sci.* 2021. V. 3. № 5. P. 237-248.
33. Хасанов О.Л. Структура и свойства циркониевой керамики, изготовленной ультразвуковым компактированием нанопорошков // *Конструкции из композиционных материалов.* 2007. № 1. С. 60-72.
34. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С. Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях // *Известия Томского политехнического университета.* 2005. Т. 308. № 7. С. 30-34.
35. Lu K. Sintering of nanoceramics // *International Materials Reviews.* 2008. V. 53. № 1. P. 21-38.
36. Композит на основе диоксида циркония, модифицированного углеродными нанотрубками: структура и механические свойства / Е.А. Ляпунова, М.В. Григорьев, А. П. Скачков, О. Б. Наймарк, С.Н. Кульков // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика.* 2015. № 4. С. 308-316.
37. Моделирование радиального магнитно-импульсного уплотнения гранулярной среды в квазистатическом приближении / Г.Ш. Болтачев, Н.Б. Волков, С.В. Добров, В.В. Иванов, А.А. Ноздрин, С.Н. Паранин // *Журнал технической физики.* 2007. Т. 77. В. 10. С. 58-67.
38. Comparative study on carbon nanotube- and reduced graphene oxide reinforced alumina ceramic composites / J.-H. Shin, J. Choi, M. Kim, S.-H. Hong // *Ceramics international.* 2018. V. 44. № 7. P. 8350-8357.
39. Recent advances on carbon nanotubes and graphene reinforced ceramics nanocomposites / I. Ahmad, B. Yazdani, Y. Zhu // *Nanomaterials.* 2015. V. 5. P. 90-114.
40. Review of graphene-ceramic matrix composites / H. Porwal, S. Grasso, M. Reece // *Advances Applied Ceramics.* 2013. V. 112. №8. P. 443-454.

41. Graphene or carbon nanofiber-reinforced zirconia composites: Are they really worthwhile for structural applications? / R. Cano-Crespo, B.M. Moshtaghioun, D. Gómez-García, R. Moreno, A. Domínguez-Rodríguez // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018.V. 38. № 11. P. 3994-4002.
42. Meshalkin V.P., Belyakov A.V. Methods used for the compaction and molding of ceramic matrix composites reinforced with carbon nanotubes // *Processes*. 2020. V. 8. №8. P. 1004-1041.
43. Engineering of oriented carbon nanotubes in composite materials / R. Beigmoradi, A. Samimi, D. Mohebbi-Kalhari // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 415-435.
44. Composites reinforced in three dimensions by using low magnetic fields / R. M. Erb, R. Libanori, N. Rothfuchs, A.R. Studart // *Science*. 2012. V. 335. P. 199-204.
45. Sokolov A.S., Harris V.G. 3D crystallographic alignment of alumina ceramics by application of low magnetic fields // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. V. 38. № 15. P. 5257-5263.
46. Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion / A. Peigney, E. Flahaut, Ch. Laurent, F. Chastel, A. Rousset // *Chemical Physics Letters*. 2002. V. 352. P. 20-25.
47. Ferrand H. Le. Magnetic slip casting: a review of current achievements and issues. 2021. 36 p.
48. High electrical conductivity and anisotropy of aligned carbon nanotube nanocomposites reinforced by silicon carbonitride / J. Yang, R. Downes, A. Schrand, J. G. Park, R. Liang, C. Xu // *Scripta Materialia*. 2016. V. 124. P. 21-25.
49. Sierra-Romero A., Chen B. Strategies for the preparation of polymer composites with complex alignment of the dispersed phase // *Nanocomposites*. 2018. V. 4. № 4, P. 137-155.
50. Структурирование дисперсных ферромагнетиков в магнитовибрирующем слое / Ю.М. Вернигоров, И.Н. Егоров, Н.Я. Егоров // *Вестник ДГТУ*. 2010. Т.10. № 5. Вып. 48. С. 648-653.
51. Evaluation of mechanical and frictional properties of CuO added MgO/ZTA ceramics / B.K. Singh, S. Samanta, S.S. Roy, R.R. Sahoo, H. Roy, N. Mandal // *Mater. Res. Express*. 2020. V. 6. № 12. 20 p.
52. Получение высокоактивных гетероструктур  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  методом «мягкой химии», обладающих высокой фотоактивностью и магнитными свойствами / А.В. Виноградов, В.В. Виноградов, А.В. Агафонов // *Российские нанотехнологии*. 2012. Т. 7. № 11-12. С. 53-56.
53. Tribological influences of CuO into 3Y-TZP ceramic composite in conformal contact / S. Mazumder, O.P. Kumar, D.K. Kotnees, N. Mandal // *Journal of Tribology*. 2019. V.141. № 3. 25 p.
54. Electroconductive composite of zirconia and hybrid graphene/alumina nanofibers / I. Hussainova M. Drozdova, D. Pérez-Coll, F. Rubio-Marcos, I. Jasiuk, J. A.N.T. Soares, M. A. Rodríguez b // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. V.37. №12. P. 3713-3719.
55. Electrical conduction mechanisms in graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites / R. Poyato, J. Osuna, A. Morales-Rodríguez, Á. Gallardo-López // *Ceramics international*. 2018. V. 44. № 12. P. 14610-14616

56.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries/ H. Wang, L-F. Cui, Y. Yang, H. S. Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, H. Dai//*J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. №40. P. 13978-13980.
57. Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards high-performance anode materials for lithium storage / S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Müllen //*Angew. Chem. Int. Edit.* 2010. V. 49. № 45. P. 8408-8411.
58. High-energy  $\text{MnO}_2$  nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors / Z-S. Wu, W. Ren, D-W. Wang, F. Li, B. Liu, H-M. Cheng // *ACS Nano*. 2010. V. 4. № 10. P. 5835-5842.
59. Defect disorder of titanium dioxide / T. Bak, J. Nowotny, M. K. Nowotny// *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 43. P. 21560-21567.
60. Photocatalytic and conductive MWCNT/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite thin films / K. E. Tettey, M. Q. Yee, D. Lee // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. V. 2. № 9. P. 2646-2652.
61. Павлов А. В. Синтез и исследование свойств бериллиевой керамики, модифицированной наночастицами диоксида титана: автореф. дисс... канд. тех. наук. Красноярск, 2023. 148 с.
62. Dense graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites: processing, hardness and electrical conductivity /A. Gallardo-López, I. Márquez-Abril, A. Morales-Rodríguez, A. Muñoz, R. Poyato // *Ceramics International*. 2017. V. 43. №15. P. 11743-11752.
63. Electrically conductor black zirconia ceramic by SPS using graphene oxide / N. W. Solís, P. Peretyagin, R. Torrecillas, A. Fernández, J. L. Menéndez, C. Mallada, L. A. Díaz, J. S. Moya // *Journal of Electroceramics*. 2017. V. 38. № 1. P. 119-124.
64. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites // Y. C. Fan, Y. Fan, L. Wang, J. Li, J. Li, S. Sun, F. Chen, L. Chen, W. Jiang // *Carbon*. 2010. V. 48. № 6. P. 1743-1749.
65. Электрохимическое модифицирование титана в водноорганических электролитах: монография / Марьева Е.А., Попова О.В.; Южный федеральный университет. Таганрог, 2016. 151 с.
66. Lu Y., Hirohashi M., Sato K. Thermoelectric properties of non-stoichiometric titanium dioxide  $\text{TiO}_{2-x}$  fabricated by reduction treatment using carbon powder // *Materials Transactions*. 2006.V. 47. № 6. P. 1449 – 1452.
67. Fabrication and physical properties of thin  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  membranes from single crystal  $\text{TiO}_2$ /M. Abazari, J. S. Sim, B. Viswanath, S. Ramanathan// *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2012.V. 30. №2. P.1-7.
68. Gregori G., Merkle R., Maier J. Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems // *Progress in Materials Science*. 2017. V. 89. P. 252–305.
69. Fabrication of non-stoichiometric titanium dioxide by spark plasma sintering and its thermoelectric properties / Y. Lu, K. Sagara, L. Hao, Z. Ji, H. Yoshida // *Materials Transactions*. 2012. V. 53. № 7. P. 1208 – 1211.

70. Nowotny J. Effect of hydrogen on semiconducting properties of TiO<sub>2</sub> single crystal Jonker analysis // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 18316–18326.
71. Roca R. A., Badillo F. A. L., Eiras J. A. Spark plasma sintering and electric conductivity of anatase TiO<sub>2</sub> nanoceramics // *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2022. V. 33. P. 4375–4387.
72. Sellers M. C. K., Seebauer E. G. Manipulation of polycrystalline TiO<sub>2</sub> carrier concentration via electrically active native defects // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2011.V.29. № 6. P.1-9.
73. Influence of titanium and oxygen vacancies on the transport and conducting properties of barium titanate / Y. A. Zulueta, J. A. Dawson, Y. Leyet, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, M. T. Nguyen // *Phys. Status Solidi B*. 2016. V. 253. № 2. P. 345–350.
74. Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей / В.Н. Анциферов, С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. № 3. С. 402-408.
75. 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.
76. 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.
77. Прибор для измерения поверхности дисперсных и пористых материалов серии СОРБИ: модификации СОРБИ-М. ЗАО «МЕТА» (МЕТА\_401.00.00.00 РЭ): Руководство по эксплуатации. Новосибирск, 2007. 56с.
78. 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.
79. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т.1. 93 с.
80. Плетнев, М. Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник. М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. 768 с.
81. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
82. Kaw K. *Mechanics of composite materials*. 2nd ed. by Taylor & Francis Group. 2006. 473 p.
83. Погребенков В.М., Ревва И.Б. Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсам «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров», «Технология тонкой и строительной керамики» для студентов дневной и заочной формы обучения. Томск: ТПУ. 2015. 28 с.

84. Зиганьшин И. Р. Пористые материалы на основе диоксида циркония, допированного оксидами иттрия и церия: дисс...канд. тех. наук. Пермь, 2012. 126 с.
85. ГОСТ Р 52956-2008. Материалы магнитотвердые спеченные на основе сплава неодим-железо-бор. Классификация. Основные параметры. М.: Стандартиформ, 2008. 12 с.
86. ГОСТ 473.4-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. М.: Изд-во стандартов, 1982. 2 с.
87. Измерение размеров наночастиц методом динамического рассеяния света: метод. пособие/ под ред. П. Г. Георгиева. М.: ЦКП ИБГ РАН. 2013. 60 с.
88. Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Аналитика. Методология. 2011. №1. С.28–32.
89. Власов А. И., Елсуков К. А., Косолапов И. А. Электронная микроскопия: учеб. пособие. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2011. 168 с.
90. Атомно-силовая микроскопия как метод изучения с нанометровым разрешением морфологии поверхности объектов: учеб.Пособие/ под ред. П. Г. Георгиева. М.: ЦКП ИБГ РАН. 2013. 13 с.
91. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера. 2006. 384 с.
92. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов, А. О. Токарев, В. И. Синдеев // М.: Мир. 2004. 384 с.
93. Technical Note: Efficacy of USB microscopes for imaging forensic materials. R. Brackera, A. S. Stendera / Forensic Science International. V. 304. 2019. p. 6.
94. Сайт производителя USB-микроскопов «DinoLite». URL: <https://www.dinolite.us/applications/industrial/> (Дата обращения: 06.03.2023);
95. User manual «Digital microscope sititech (Dewang) CS02-1000X». p. 8.
96. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учеб. пособие. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск. 2009. 87 с.
97. Прусов Е.С. Компьютерная томография для задач трехмерного материаловедения [Электронный ресурс] // Фундаментальные исследования. 2015. № 5-2. С. 318-323. URL: <https://fundamentalresearch.ru/ru/article/view?id=38215> (дата обращения: 13.01.2022).
98. Методы измерения микротвёрдости и трещиностойкости наноструктурных керамик: учебное пособие / О.Л. Хасанов, В.К. Струц, В.М. Соколов, В.В. Полисадова, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева // Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. 101 с.
99. ASTM C1327 – 082008 Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics // Дата публикации 01.01.2015

100. Wear resistance of steel parts after electrospark alloying by graphite electrodes / D. M. Karavaev, E. V. Matygullina, M. D. Doshchennikov, D. A. Sinyushov // Russian Engineering Research. 2019. V. 39. № 10. P. 889-891.
101. Wear resistance of composites based on expanded graphite and a steel base with structured macroscopic relief / D.M. Karavaev, E.V. Matygullina, N.N. Zubkov, D.V. Smirnov, O.Yu. Isaev, T.R. Ablyaz // Russian Engineering Research. 2020. V. 40. № 10. P. 867-869.
102. Методики изучения трибологических характеристик пленок / А.Л. Каменева, Д.М. Караваяев, А.В. Пепельшев, Н.В. Пименова // Технологии металлов. 2012. № 2. С. 34–37; № 3. С. 48-52.
103. Lasia A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications / Springer. New York. 2014. 369 p.
104. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications / John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. Canada. 2005. 606 p.
105. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: СПб университет. 2000. 616 с.
106. Stanimirovic Z. Stanimirović I. Ceramic Injection Molding. 2012. P. 131-148.
107. Лоскутова Н.Н., Алибеков С.Я. Сравнительный анализ методов производства изделий из керамики // Master`s journal. 2016. № 1. С. 80-83.
108. Egész Á., Gömze László A. Measurable properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic injection molding raw materials // Materials science. Anyagtudomány. 2013. V. 65. № 4. P. 107-111.
109. Attia U. M., Alcock J. R. Fabrication of ceramic micro-scale hollow components by micro-powder injection moulding // Journal of the European Ceramic Society. 2012. V. 32. № 6. P. 1199-1204.
110. Powder injection molding - an excellent micromanufacturing process to produce low-cost zirconia dental implants and abutments / S.H. Lourenco, R. Coelho, M.T. Vieira // Biomed J. Sci. &Tech. Res. 2018. V. 10. № 3. P.7771-7772.
111. With G., Witbreuk P.N.M. Injection moulding of zirconia (Y-TZP) ceramics // Journal of the European ceramics society. 1993. V. 12. № 5. P. 343-351.
112. Effect of injection molding and sintering behaviors on Y-TZP dental implants / Y.-S. Yang, C.-Y. Chen, C.-S. Chen // J. Phys. Chem. Biophys. 2016. V. 6. № 3. P. 1-6.
113. BASF SE. Catamold: feeds tock for powder injection molding guidelines for processing. 2009. p.16.
114. Thermoplastic ceramic injection molding of zirconia toughened alumina components / F. Kern, M.A. El-Ezz, R. Gadow // ICACC34 Daytona Beach, USA. 2010. P. 223-237.
115. Jie-Sheng L. Injection molding of ultra-fine zirconia (Y-TZP) powders // Journal of Ceramic Processing Research. 2006. V. 7. №1. P. 14-19.
116. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник. Новосибирск: НГТУ. 2002. 384 с.

117. Carbon nanotube synthesis and organization / E. Joselevich, H. Dai, J. Liu, K. Hata, A. H. Windle // Carbon Nanotubes. 2008. P. 101-165.
118. Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: a review / R.I. Rubel, M.H. Ali, M.A. Jafor, M.M. Alam // AIMS Materials Science. 2019. V. 6. № 5. P. 756-780.
119. Modification strategies for improving the solubility/dispersion of carbon nanotubes / S. Tayyab Raza Naqvi, T. Rasheed, D. Hussain, M. Najam ul Haq, S. Majeed, S. shafi, N. Ahmed, R. Nawaza // Journal of Molecular Liquids. 2020. V. 297. P. 1-12.
120. Влияние отжига на СВЧ-характеристики углеродных нанотрубок и нанокompозитных материалов, созданных на их основе / Д.А. Усанов, А.В. Скрипаль, А.В. Романов // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 6. С. 86-91.
121. Патент № 2528985 РФ. МПК C01B 31/02, B82B 3/00. Способ модифицирования углеродных нанотрубок / А. Г. Ткачев, А. В. Мележик, Т. П. Дьячкова, А. А. Аладинский. Опубл. 20.09.2014. Бюл. № 26.
122. The optimum dispersion of carbon nanotubes for epoxy nanocomposites: evolution of the particle size distribution by ultrasonic treatment / T.R. Frømyr, F.K. Hansen, T. Olsen // Journal of Nanotechnology. 2012. V. 2012. P. 1-14.
123. Sonication-induced modification of carbon nanotubes: effect on the rheological and thermo-oxidative behaviour of polymer-based nanocomposites / R. Arrigo, R. Teresi, C. Gambarotti, F. Parisi, G. Lazzara, N.T. Dintcheva // Materials. 2018. V. 11. № 383. P. 1-14.
124. Влияние ультразвуковой обработки водных суспензий “поливиниловый спирт – углеродные нанотрубки” на электропроводность полимер-углеродных композитных пленок, полученных методом “спин-коутинга” / Н. С. Шабанов, А. К. Ахмедов, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский, А. Ш. Асваров // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3-4. С. 17-20.
125. Русаков А.А. Рентгенография металлов: учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
126. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7. № 4. С. 351-373.
127. Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок / В.Н. Сивков, А.М. Объедков, О.В. Петрова, С.В. Некипелов, К.В. Кремлев, Б.С. Каверин, Н.М. Семенов, С.А. Гусев // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 1. С. 185-191.
128. Беленков Е.А. Закономерности структурного упорядочения многослойных углеродных нанотрубок // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2001. № 1. С. 51–60.
129. Behavior of x-ray analysis of carbon nanotubes / F.H. Abdulrazzak, A.F. Alkiam, F.H. Hussein // Carbon nanotubes. Intechopen. P. 1-16.

130. Purification of catalytically produced multiwall nanotubes / F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998. V. 94. № 24. P. 3753-3758.
131. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
132. Li H., Yanhua Q. Dispersion, sedimentation and aggregation of multi-walled carbon nanotubes as affected by single and binary mixed surfactants / *Royal Society Open Science*. 2019. V 6. № 7. P. 1-16.
133. He M. Slurry rheology of limestone and its effects on wet ultra-fine grinding // *Licentiate thesis*. 2005. 185 p.
134. Effect of particle size on the shaping of ceramics by slip casting / C. Tallon, M. Limacher, G. V. Franks // *Journal of the European Ceramic Society*. V. 30. 2010. P. 2819-2826.
135. The rheological performance of aqueous ceramic ink described based on the modified Windhab model / Y. Wang, W. Yang, Q. Wang, K. Liu, C. Wang, Q. Chang // *Materials Research Express*. V. 7. № 7. 2020. P. 1-9.
136. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review / X-L. Xie, Y-W. Mai, X-P. Zhou // *Materials science and engineering: R: Reports*. 2005. V. 49. № 4. P. 89-112.
137. Razib MABM, Saleh T. A Review on micro-patterning processes of vertically aligned carbon nanotubes array (VACNTs Array) // *Current Nanoscience*. 2019.V.15. № 4. P. 328-353.
138. Directional alignment of carbon nanotubes in polymer matrices: Contemporary approaches and future advances / P.S. Goh, A.F. Ismail, B.C. Ng // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014. V. 56. P.103-126.
139. Novel thin-film composite reverse osmosis membrane with superior water flux using parallel magnetic field induced magnetic multi-walled carbon nanotubes / X. Hu, J. Sun, R. Peng, Q. Tang, Y. Luo, P. Yu. *Journal of Cleaner Production*. 2020. V. 242. 13 p.
140. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2006. 293 с.
141. Magnetic alignment of short carbon fibres in curing composites / J. Ciambella, D.C. Stanier, S.S. Rahatekar // *Composites Part B: Engineering*. 2017. V. 109. P. 129-137.
142. Polymer nanocomposites with improved mechanical and thermal properties by magnetically aligned carbon nanotubes / M. Liu, H. Younes, H. Hong, G. Peterso // *Polymer*. 2019. V. 166. P. 81-87.
143. Sundaresan A., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles // *Nano Today*. 2009. V. 4. P. 96-106.
144. Вайнберг И. А., Вайнберг Э. И. Состояние и перспективы промышленной рентгеновской компьютерной томографии // *Двигатель*. 2013. № 3 (87). С. 18-23.

145. X-ray computed tomography of polymer composites / S.C. Garcea, Y. Wang, P.J. Withers // *Composites Science and Technology*. 2018. V.156. P. 305-319.
146. A review of current challenges and case study toward optimizing micro-computed X-Ray tomography of carbon fabric composites / A. Rashidi, T. Olfatbakhsh, B. Crawford, A. S. Milani // *Materials (Basel)*. 2020. V. 13. № 16. P. 1-30.
147. Казначеева А.О., Кокорев П.А. Анализ артефактов изображений в компьютерной томографии // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики: Университет ИТМО*. 2008. Т.08. № 2. С. 84-88.
148. Advanced X-Ray tomographic methods for quantitative characterisation of carbon fibre reinforced polymers / J. Kastner, B. Plank, A. Reh, D. Salaberger, C. Heinzl // *4th International Symposium on NDT in Aerospace*. Augsburg, Germany. 2012. P. 1-9.
149. Одноосное компактирование нанопорошков на магнитно-импульсном прессе / А.А. Боков, Г.Ш. Болтачев, Н.Б. Волков, С.В. Заяц, А.М. Ильина, А.А. Ноздрин, С.Н. Паранин, Е.А. Олевский // *ЖТФ*. 2013. Т. 83. В. 10. С. 68-77.
150. Colloidal processing and ionic conductivity of fine-grained cupric-oxide-doped tetragonal zirconia / Y. Sakka, K. Ozawa, T. Uchikoshi, K. Hiraga // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. V. 84. № 9. P. 2129-2131.
151. Федосова Н. А., Варданян А. Э., Кольцова Э. М. Численное моделирование процесса искрового плазменного спекания керамического композита / *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. 29. № 4. С. 33-35.
152. Разработка математической модели процесса искрового плазменного спекания керамоматричного композита  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ , модифицированного углеродными нанотрубками / Н.В. Мамонова, Н.А. Попова, В.В. Скудин, Э.М. Кольцова // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. 31. № 8. С. 93-95.
153. Analysis of reactions during sintering of CuO-doped 3Y-TZP nano-powder composites / L. Winnubst, S. Ran, E. A. Speets, D. H.A. Blank // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. V. 29. P. 2549-2557.
154. Sintering behaviour and microstructure of 3Y-TZP + 8 mol% CuO nano-powder composite / S. Ran, A.J.A. Winnubst, H. Koster, P.J. de Veen, D.H.A. Blank // *J. of the European Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 683-687.
155. Sintering behavior of 0.8 mol%-CuO-doped 3Y-TZP ceramics / S. Ran, L. Winnubst, W. Wiratha, D. H. A. Blank // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 1. P. 151-155.
156. Aktaş B. Microstructure, mechanical and electrical properties of CuO doped 8YSZ // *High Temp. Mater. Proc.* 2013. V. 32. № 6. P. 551-556.
157. Cavaliere P., Sadeghi B., Shabani A. Spark plasma sintering: process fundamentals. 2019. P. 3-20.
158. Study of effect of particle size on densification of copper during spark plasma sintering / S. Diouf, C. Menapace, A. Molinari // *Powder Metallurgy*. 2012. V.55. № 3. P. 228-234.

159. Клишин А. П. Формирование кристаллических фаз в оксидах алюминия и циркония в постоянном магнитном поле при спекании компактированных порошков: дисс... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2019. 173 с.
160. ГОСТ ISO/TS 80004-6-2016 Нанотехнологии. Ч. 6. Характеристики нанобъектов и методы их определения. Термины и определения. М.: Стандартиформ. 2016. 36 с.
161. Спектры комбинационного рассеяния углеродного наноматериала «Таунит» / О. А. Маслова, А.С. Михейкин, И.Н. Леонтьев, Ю.И. Юзюк, А. Г. Ткачев // Российские нанотехнологии. 2010. Т.5. №9-10. С.89-93.
162. Филиппов М. М. Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования //Труды Карельского научного центра РАН. 2014. № 1. С. 115-134.
163. Frost R. L., Palmer S. J. Raman spectrum of decrespignyite  $[(Y, REE)_4Cu(CO_3)_4Cl(OH)_5 \cdot 2H_2O]$  and its relation with those of other halogenated carbonates including bastnasite, hydroxybastnasite, parisite and northupite // Journal of Raman Spectroscopy. 2011. V. 42. № 11. P. 2042-2048.
164. Mandarino J. A. New minerals // The Canadian Mineralogist. 2002. V. 40. P. 1527-1550.
165. Jambor J. L., Roberts A. C. New Mineral Names //American Mineralogist. 2002. V. 87. P. 1731-1735.
166. Decrespignyite-(Y), a new copper yttrium rare earth carbonate chloride hydrate from Paratoo, South Australia / K. Wallwork, U. Kolitsch, A. Pring, L. Nasdala // Mineral. 2002. V. 66. P. 181-188.
167. Сайт, содержащий интегрированную базу данных спектров комбинационного рассеяния, рентгеновской дифракции и химических данных для минералов. URL: <https://truff.info/> (дата обращения: 10.02.2023 г.)
168. Effect of CuO additives on the reversibility of zirconia crystalline phase transitions / L. Lemaire, S. M. Scholz, P. Bowen, J. Dutta, H. Hofmeister, H. Hofmann // J. of materials science. 1999. V. 34. P. 2207-2215.
169. Manipulating microstructure and mechanical properties of CuO doped 3Y-TZP nano-ceramics using spark-plasma sintering / S. Ran, J. Vleugels, S. Huang, K. Vanmeensel, D. H.A. Blank, L. Winnubst // Journal of the European Ceramic Society. 2010. V. 30. P. 899-904.
170. Total oxidation of propene and toluene on copper/yttrium doped zirconia / M. Labaki, J.-F. Lamonier, S. Siffert, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs // Kinetics and Catalysis. 2004. V. 45. P. 227-233.
171. Gadalla A. M., Kongkachuichay P. Compatible phases of the  $Y_2O_3$ -CuO-Cu<sub>2</sub>O system in air // Journal of Materials Research. 1991. V. 6. № 03. P. 450-454.
172. Zhang W., Osamura K. Phase diagram of Cu<sub>2</sub>O-CuO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in air // Metallurgical Transactions A. 1990. V. 21. № 8. P. 2243-2248.
173. The absence of plasma in “spark plasma sintering” / D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee // Citation: J. Appl. Phys. 2008. V. 104. №3. 8 p.

174. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering / X. Song, X. Liu, J. Zhang. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 2. P. 494–500.
175. Определение трещиностойкости с использованием АСМ / В.А. Лапицкая, Т.А. Кузнецова, С.А. Чижик, П.С. Гринчук // *Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сборник докладов XIII Международной конференции. Национальная академия наук Беларуси, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова. Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука", Минск. 2018. 353 с.*
176. Башта А. В. Определение твердости и трещиностойкости конструкций керамики методом индентирования // *Сборник научных трудов "Вестник НТУ "ХПИ": Химия, химическая технология и экология. 2010. № 65. С. 106-113.*
177. Fracture toughness measurement of dental ceramics using the indentation fracture method with different formulas / S. Maehara, A. Fujishima, Y. Hotta, T. Miyazaki // *Dental Materials Journal.* 2005. V. 24. № 3. P. 328-334.
178. Glandus J. C, Rouxel T. Study of the Y-TZP toughness by an indentation method // *Ceramics International.* 1991. V.17. P. 129-135.
179. Evaluation of  $K_{IC}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman // *J. of Materials Science Letters.* 1982. V.1. №1. P. 13-16.
180. Microstructure and anisotropy of mechanical properties of graphene nanoplate toughened  $Al_2O_3$  - based ceramic composites / X. Meng, C. Xu, G. Xiao, M. Yi, Y. Zhang // *Ceramics International.* 2016 V. 42. № 14. P. 16090-16095.
181. Anisotropy and enhancement of thermoelectric performance of  $Sr_{0.8}La_{0.067}Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$  ceramics by graphene additions / D. Srivastava, C. Norman, F. Azough, D. Ekren, K. Chen, M. J. Reece, R. Freer // *Journal of Materials Chemistry A.* 2019. V. 7. P. 24602-24613.
182. Preparation and anisotropic properties of textured structural ceramics: a review / Z. Zhang, X. Duan, B. Qiu, Z. Yang, D. Cai, P. He, D. Jia, Y. Zhou // *Journal of Advanced Ceramics.* 2019.V. 8. № 3. P. 289-332.
183. Recent developments in carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites: a review on dispersion and densification techniques / K.F. Chan, M.H.M. Zaid, M.S. Mamat, S. Liza, M. Tanemura, Y. Yaakob // *Crystals.* 2021. V. 11. №5. 457 p.
184. Mechanical properties of carbon nanotube–alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering / T. Zhang, L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, K. Balani, A. Agarwal // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2009. V. 40. № 1. P. 86-93.
185. Effect of carbon nanotubes reinforcement on the mechanical properties of alumina and ZTA composites for ballistic application / C. A. de O. Couto, S. Ribeiro, F. R. Passador // *Cerâmica.* 2018. V. 64. № 1. P. 86-93.

186. Preparation and mechanic properties of multi-wall carbon nanotube reinforced alumina matrix composites by spray drying and hotpressing sintering / S. Tan, Y. Zhuang, J. Yi // Mater. Res. Express. 2021. V. 8. № 6. P. 1-9.
187. Research on the interface properties and strengthening–toughening mechanism of nanocarbon-toughened ceramic matrix composites / Y. Liu, X. Jiang, J. Shi, Y. Luo, Y. Tang, Q. Wu, Z. Luo // Nanotechnology Reviews. 2020. V. 9. № 1. P. 190-208.
188. Аль-Машхадани Али Мохаммед Рашид. Получение водных суспензий нанопластин сдвиговой эксфолиацией слоистых кристаллов для модифицирования бетона: дисс...канд. тех. наук. Тамбов, 2022. 131 с.
189. Структура и механические свойства кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония после термообработки / М.А. Борик, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, С.В. Серяков, Н.Ю. Табачкова // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 8. С. 1578-1584.
190. Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония: синтез, структура и свойства при динамическом нагружении / В. В. Милявский, А. С. Савиных, Ф. А. Акопов, Л. Б. Боровкова, Т. И. Бородин, Г. Е. Вальяно, В. С. Зиборов, Е. С. Лукин, Н. А. Попова // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. Вып. 5. С. 707-712.
191. Синтез и характеристика физико-механических свойств стабилизированной циркониевой керамики из природного бадделеита / Ю.И. Головин, Б.Я. Фарбер, В.В. Коренков, А.И. Тюрин, А.В. Шуклинов, Р.А. Столяров, А.О. Жигачев // Вестник ТГУ. 2012. Т.17. Вып.3. С. 875-879.
192. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика. Межотрасл. науч.-техн. центр техн. керамики. М.: Наука, 1993. 185 с.
193. Механические свойства модифицированных углеродными нанотрубками нанокерамик из бадделеита / Ю.И. Головин, Б.Я. Фарбер, В.В. Коренков, А.И. Тюрин, А.В. Шуклинов, Р.А. Столяров, А.О. Жигачев, И.А. Шуварин, Т.С. Пирожкова // Вестник ТГУ. 2012. Т.17. Вып.5. С. 1380-1383.
194. Ceramic composites: a review of toughening mechanisms and demonstration of micropillar compression for interface property extraction / J. Kabel, P. Hosemann, Y. Zayachuk, D. E. J. Armstrong, T. Koyanagi, Y. Katoh, C. Deck // Journal of materials research. 2018. V. 33. № 4. P.424-439.
195. Jeongguk K. Investigation of failure mechanisms in ceramic composites as potential railway brake disc materials // Materials. 2020. V.13. № 22. 11 p.
196. Kerkwijk B. Wear and friction of nanostructured zirconia and alumina ceramics and composites: PhD Thesis. University of Twente. 1999. 127 p.
197. ISO 20808–2016 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of friction and wear characteristics of monolithic ceramics by ball-on-disc method. 11 p.

198. ASTM G99-03 Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, US. 7 p.
199. Tribomechanical properties evaluation of HA/TiO<sub>2</sub>/CNT nanocomposite / E. Zalnezhad, F. Musharavati, T. Chen, F. Jaber, K. Uzun, M. E. H. Chowdhury, A. Khandakar, J. Liu, S. Bae // *Scientific Reports*. V. 11. № 1. P. 15.
200. Tribological and electrical properties of ceramic matrix composites with carbon nanotubes / P. Hvizdos, V. Puchý, A. Duszová, J. Dusza, C. Balázs // *Ceramics International*. 2012. V. 38. № 7. P. 5669-5676.
201. Friction and wear behaviors of reduced graphene oxide–and carbon nanotube–reinforced hydroxyapatite bioceramics / H. Hu, Z. Li, W. Sun, R. Li, H. Li, K.A. Khor // *Front. Mater.* 2020. V. 7. P. 1-13.
202. Lammini S. Synthesis and characterization of multiwall carbon nanotube reinforced yttria stabilized zirconia composites: Ph. D. Dissertation. Budapest. 2020. 114 p.
203. The friction and wear properties of RGO/3Y-TZP composites under dry sliding / L. Liu, L. Shi, X. Guo, A. Li, F. Zhang // *Advanced Composites Letters*. 2019. V. 28. № 2. P. 1-9.
204. Microhardness and friction coefficient of multi-walled carbon nanotube–yttria–stabilized ZrO<sub>2</sub> composites prepared by spark plasma sintering / A. Kasperski, A. Weibel, D. Alkattan, C. Estournès, V. Turq, Ch., Laurent, A. Peigney // *Scripta Materialia*. 2013. V. 69. № 4. P. 338-341.
205. Coefficient of friction and wear resistance of zirconia–MWCNTs composites / L. Melk, J. J. R. Rovira, M.-L. Antti, M. Anglada // *Ceramics International*. V. 41. №1. P. A. 2015. P. 459-468
206. Чайка Э.В. Увеличение скорости изнашивания керамики из частично стабилизированного диоксида циркония в процессе трения // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2008. № 10. С. 18-21.
207. Трение и износ керамики на основе ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях высокоскоростного скольжения по стали / Н.Л. Савченко, К.М. Пятова, С.Н. Кульков // *Вестник Томского Государственного Университета. Математика и механика*. 2007. № 1. С. 84-88.
208. Структурные изменения поверхности трения и износостойкость керамики ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Н.Л. Савченко, П.В. Королев, С.Ю. Тарасов, С.Н. Кульков // *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. Вып. 11. С. 29-35.
209. Особенности трибологического поведения керамики на основе диоксида циркония в условиях высокоскоростного трения / Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Механика и машиностроение*. 2011. Т. 13. № 4. Вып. 3. № 1. С. 857-862.
210. Structural characterization and frictional properties of carbon nanotube/alumina composites prepared by precursor method / G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida, K. Adachi // *Materials Science and Engineering B*. 2008. V. 148. №1-3. P. 265-269.

211. Friction and wear characteristics of silicon nitride ceramics under dry friction condition / J. Yao, Y. Wu, J. Sun, J. Tian, P. Zhou, Z. Bao, Z. Xia, L. Gao // *Materials Research Express*. 2021. V. 8. №3. 12 p.
212. GÜLER S. H., GÜLER Ö. The electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> reinforced by carbon nanotubes // *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg*. 2017. V.23. №. P. 870-873.
213. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. *Металлургия*: 1978, 472 с.
214. A high strength and conductivity bulk Magnéli phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> with superior electrochemical performance / H. J. Liu, M. Q. Luo, L. X. Yang, Ch. L. Zeng, C. Fu. // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 17. P. 25538-25546.
215. Shkerin S. N. The YSZ electrolyte surface layer: existence, properties, and effect on electrode characteristics / *Fuel cell technologies: state and perspectives*. P.301-306.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

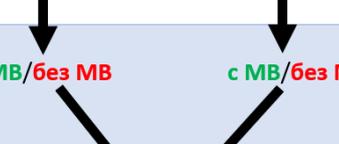
	ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА	ОБЪЕКТ/ПРЕДМЕТ ИССЛЕДОВАНИЯ	ЦЕЛЬ ЭТАПА
1 ЭТАП	<b>ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ:</b> -керамические порошки $(\text{ZrO}_2\text{-3Y}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2\text{-3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3CuO}, \text{TiO}_2)$ -МУНТ (Таунит-М, Таунит-МД)	МУНТ, керамические порошки Углеродные и углерод-керамические суспензии различных составов	<b>Выявление технологического состава шликерных масс</b> по реологии, седиментации, дефектности МУНТ
2 ЭТАП	 <b>ГЕЛЕВОЕ ЛИТЬЕ:</b> УККМ      Чистая керамика	Образцы <b>УККМ</b> $(\text{ZrO}_2\text{-3Y}_2\text{O}_3 + \text{МУНТ},$ $\text{ZrO}_2\text{-3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3CuO} + \text{МУНТ},$ $\text{TiO}_2 + \text{МУНТ})$ Образцы <b>чистой керамики</b> $(\text{ZrO}_2\text{-3Y}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2\text{-3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3CuO}, \text{TiO}_2)$	<b>Сравнение свойств УККМ и чистой керамики</b> на следующих этапах исследований
3 ЭТАП	 <b>ИПС</b>	Образцы: <b>УККМ с МВ/без МВ</b> <b>Чистая керамики с МВ/без МВ</b>	Исследование <b>влияния МВ на формирование анизотропии структуры и усадку при ИПС</b>
4 ЭТАП		РЕЖИМЫ СПЕКАНИЯ ОБРАЗЦОВ: <b>УККМ с МВ/без МВ</b> <b>Чистой керамики с МВ/без МВ</b>	Исследование <b>зависимости усадки от состава</b> и МВ
5 ЭТАП	<b>СПЕЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ:</b> <b>УККМ с МВ/УККМ без МВ</b> <b>Чистая керамика с МВ/без МВ</b>	ТВЕРДОСТЬ, ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ	<b>Выявление наилучшего состава УККМ по свойствам</b> и возможности практического применения

Рисунок 1 – План-схема проводимых исследований по теме диссертации

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Получение композиционного углерод-керамического шликера

Плотность компактных образцов была рассчитана по формуле (1):

$$\rho_k = \rho_{k1} \cdot \vartheta_{k1} + \rho_{k2} \cdot \vartheta_{k2} \quad (1)$$

где  $\rho_{k1}$  – плотность диоксида циркония (6,05 г/см<sup>3</sup>) и диоксида титана (4,23 г/см<sup>3</sup>);

$\vartheta_{k1}$  – объемная доля диоксида циркония;

$\rho_{k2}$  – плотность МУНТ (0,06 г/см<sup>3</sup>);

$\vartheta_{k2}$  – объемная доля МУНТ.

Массовую долю компонентов определяли по формуле (2):

$$W_{kn} = \frac{\rho_{kn}}{\rho_k} \cdot \vartheta_{kn} \quad (2)$$

$$m_1 (\text{ZrO}_2) = m_{\text{п}} \cdot W_{k1}$$

$$m_2 (\text{МУНТ}) = m_{\text{п}} \cdot W_{k2}$$

Расчет массы керамического порошка для шликера проводили по формуле (3):

$$m_{\text{п}} = \rho_{\text{ZrO}_2} \cdot V_{\text{ц}} \quad (3)$$

где  $V_{\text{ц}}$  – объем литевой формы, заполняемый шликером, см<sup>3</sup>

Величину данного объема рассчитывали по формуле (4):

$$V_{\text{ц}} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (4)$$

где  $h$  – высота литевого канала, см;

$r$  – радиус литевого канала, см;

$\pi=3,14$

Масса углеродсодержащей суспензии на основе ПВС и Tween-80 взята исходя из массы порошка в соотношении 2:1.

**ПРИЛОЖЕНИЕ В****Измерение плотности и пористости керамик методом Архимеда**

Расчет плотности проводили по формуле (5):

$$\gamma = \frac{m}{m_1 - m_2} \gamma_B \quad (5)$$

где  $m$  – масса сухого образца, г;

$m_1$  – масса водонасыщенного образца, г;

$m_2$  – масса образца в воде, г;

$\gamma_B$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>.

Пористость образца рассчитывали по формуле (6):

$$\Pi = \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_K}\right) * 100 \% \quad (6)$$

где  $\gamma$  – плотность исследуемого образца;

$\gamma_K$  – плотность скомпактированного КМ.

Теоретическая плотность компактов КМ рассчитана по формуле (7):

$$\rho_K = \rho_{K1} * v_{K1} + \rho_{K2} * v_{K2} \quad (7)$$

где  $\rho_{K1}$  – плотность керамической матрицы, г/см<sup>3</sup>;

$v_{K1}$  – объемная доля керамического порошка;

$\rho_{K2}$  – плотность многостенных углеродных нанотрубок, г/см<sup>3</sup>;

$v_{K2}$  – объемная доля МУНТ.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г



а



б

Рисунок 2 – Схема устройства и комплектация USB-микроскопа (а), принцип подключения (б) [75]

**ПРИЛОЖЕНИЕ Д**

Измерение твердости и трещиностойкости методом индентирования

Твердость (HV, Па) определяли по формуле [79]:

$$HV = 0,1891 \frac{P}{d^2} \quad (8)$$

где P – нагрузка, Н;

d – средняя диагональ отпечатка, мкм.

Вязкость разрушения ( $K_{1c}$ ) измеряли методом полированной поверхности, приведенном в работе [78]. Исходя из приведенного источника, трещиностойкость рассчитывается по формуле (9):

$$K_{1c} = 0,16 \sqrt{\left(\frac{E}{HV}\right) * \frac{P}{c^{3/2}}} \quad (9)$$

где E – модуль упругости,

HV – твердость по Виккерсу,

P – нагрузка,

c – длина трещины.

Длину трещины, определяли по схеме, приведенной в методике [78].

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Определение коэффициента трения и износостойкости

Планшайбу с держателем (№5) закрепляли в машину трения. Контртела–шарики истирали по шлиф–образцу, предварительно установленному в специальную оснастку (№7), опорой которой служил шарик (№9) и стойка (№10) с подшипником (№11). Держатель (№5) соединяли с валом через торцовую шпонку и приводили в движение через ременную передачу (№2) от электродвигателя (№1) [80].

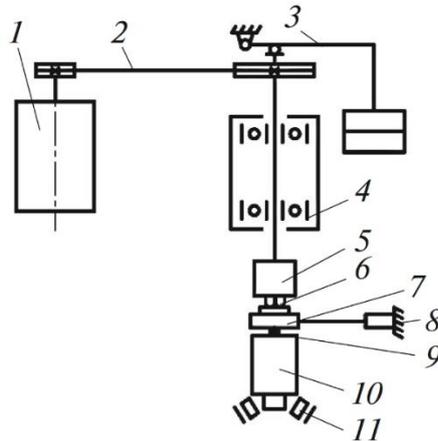


Рисунок 3 – Лабораторная машина для трибологических испытаний по схеме «шарик-диск»: 1 – электродвигатель; 2 – ременная передача; 3 – устройство для нагружения; 4 – подшипник; 5 – фиксатор; 6 – контртела–шарики; 7 – шлиф–образец в оснастке; 8 – тензометрический датчик силы; 9 – шарик; 10 – стойка; 11 – подшипник [80]

В процессе экспериментального определения силы трения контртел–шариков (6) при контакте со шлиф–образцом в оснастке (7) стремились повернуть шлиф–образец в направлении вращения шариков, чему препятствовал тензометрический датчик, удерживающий диск силой противодействия. Регистрацию этой силы  $F_d$ , возникающей в процессе трибологических испытаний, производили на измерительной установке LTR–U–8, оснащенной тензометрическим модулем LTR212 и компьютером. Передачу силы  $F_d$  со шлиф–образца в оснастке (7) на тензометрический датчик силы (8) осуществляли через жестко прикрепленный к диску рычаг. По регистрируемой с частотой опроса 150,2 Гц силе  $F_d$ .

По формуле (10) рассчитывали момент трения  $M_{TP}$ , а затем по формуле (11) – коэффициент трения:

$$M_{TP} = F_d \cdot l_d \quad (10)$$

где  $F_d$  – сила, действующая на тензометрический датчик;  $l_d$  – расстояние от оси вращения держателя 5 до тензометрического датчика силы 8.

$$f = \frac{M_{\text{ТР}}}{F_a \cdot r} = \frac{F_d \cdot l_d}{F_a \cdot r} \quad (11)$$

где  $F_a$  – осевая сила на три шарика;  $r$  – радиус кольца износа образца.

За момент и коэффициент трения принимали средние значения от полученных за первые 20 секунд с начала испытаний.

Образцы до и после испытаний взвешивали на аналитических весах ВЛА–200г–М(ЗЛГ) с погрешностью взвешивания  $\pm 0,15$  мг и определяли величину массового износа ( $\Delta m$ );

По формуле (12) вычисляли приведенный износ по массе  $I_{\text{П}}^m$  (величина, обратная износостойкости):

$$I_{\text{П}}^m = \Delta m / (F_a \cdot L_{\text{Т}}) \quad (12)$$

где  $\Delta m$  (мг) – массовый износ;  $F_a$  – осевая сила на один образец;  $L_{\text{Т}}$  (м) – путь трения;

По формуле (13) вычисляли приведенный износ контртела–шарика по объему  $I_{\text{К}}^V$ :

$$I_{\text{К}}^V = \Delta V_{\text{к}} / (F_a \cdot L_{\text{Т}}) \quad (13)$$

где потеря объема контртела ( $\text{мм}^3$ ):

$$\Delta V_{\text{к}} = \pi \cdot h^2 (R - 1/3 \cdot h) \quad (14)$$

где  $h$  – высота изношенного сегмента (мм),  $d$  – диаметр пятна износа (мм),  $R$  – радиус сферы (мм)

Высоту изношенного сегмента (мм) вычисляли по формуле:

$$h = R - (R^2 - [d/2]^2)^{1/2} \quad (15)$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Результаты энергодисперсионного анализа изломов образцов углерод–керамического композиционного материала на основе  $ZrO_2 \cdot 3CuO$  трех серий, различающихся по составу и виду обработки после естественного разрушения.

На Рисунке 4 представлены изломы образца составом  $ZrO_2 \cdot 3CuO$ /МУНТ (серия 4), отлитого без магнитного поля. Фрагменты СЭМ-изображений в увеличенном виде представлены на Рисунке 5.

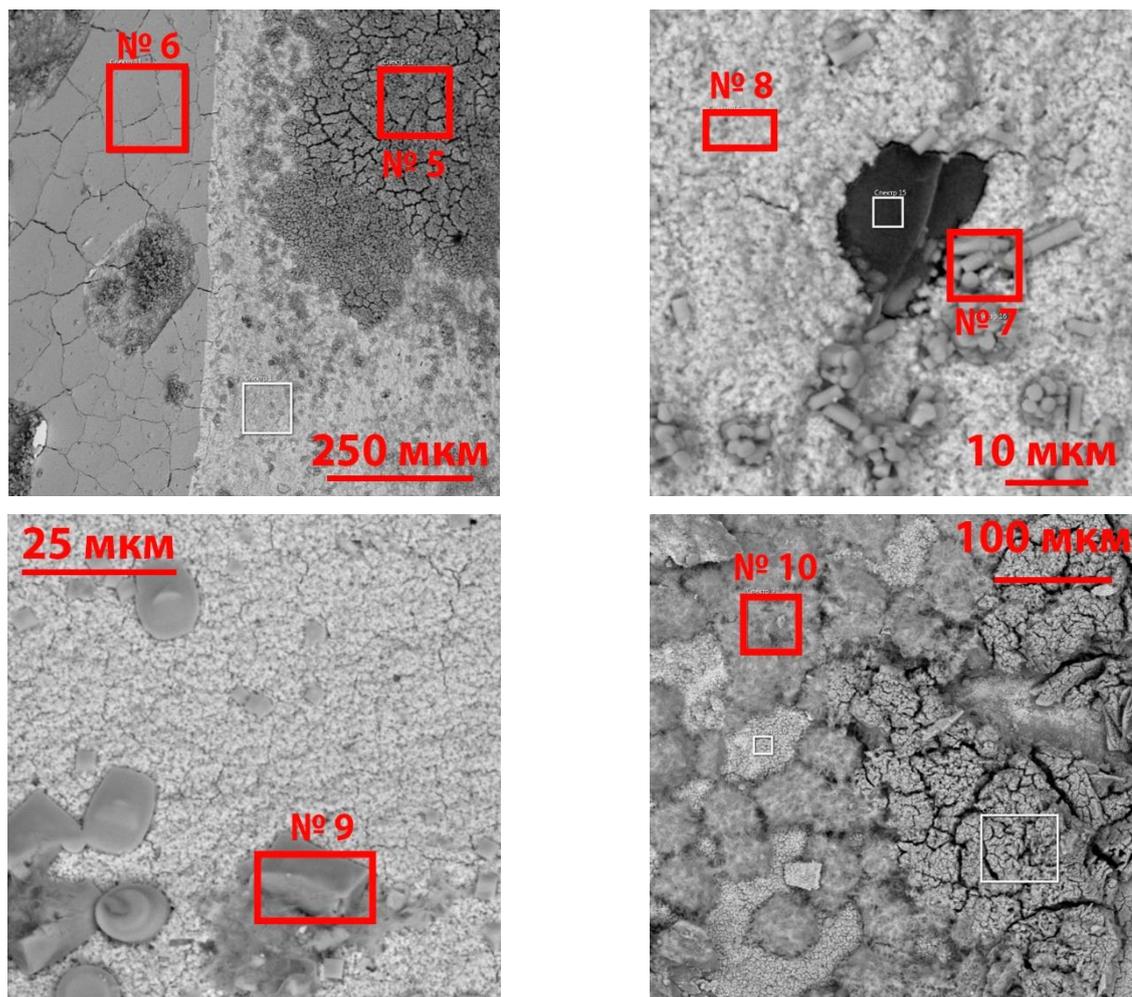
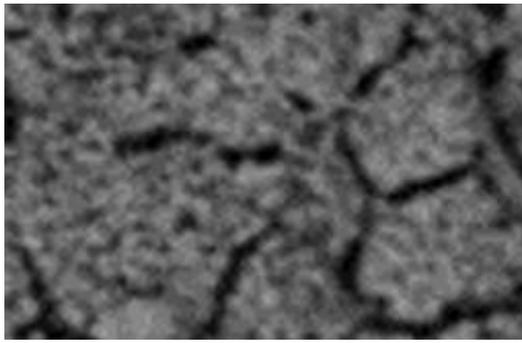
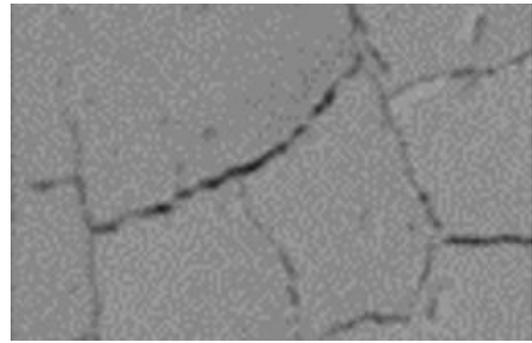


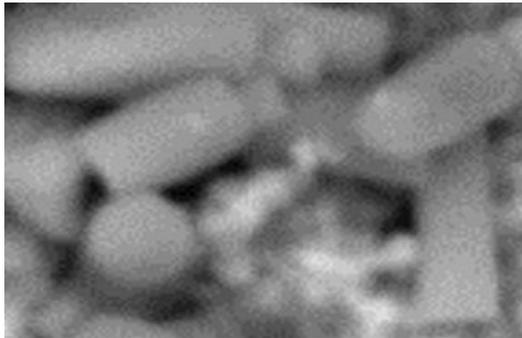
Рисунок 4 – СЭМ-изображения образца УККМ серии 4 ( $ZrO_2 \cdot 3CuO$ /МУНТ)



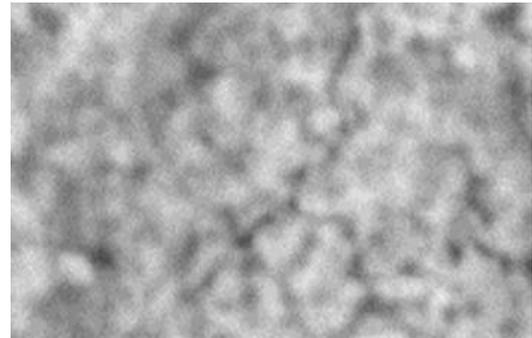
Спектр 5



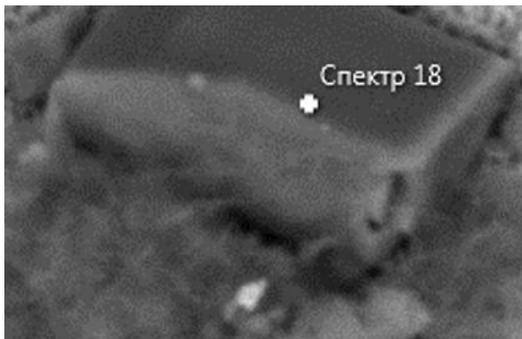
Спектр 6



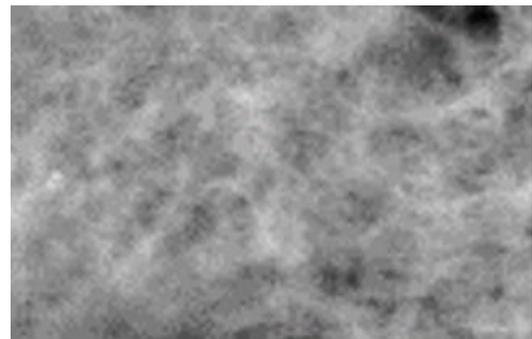
Спектр 7



Спектр 8



Спектр 9



Спектр 10

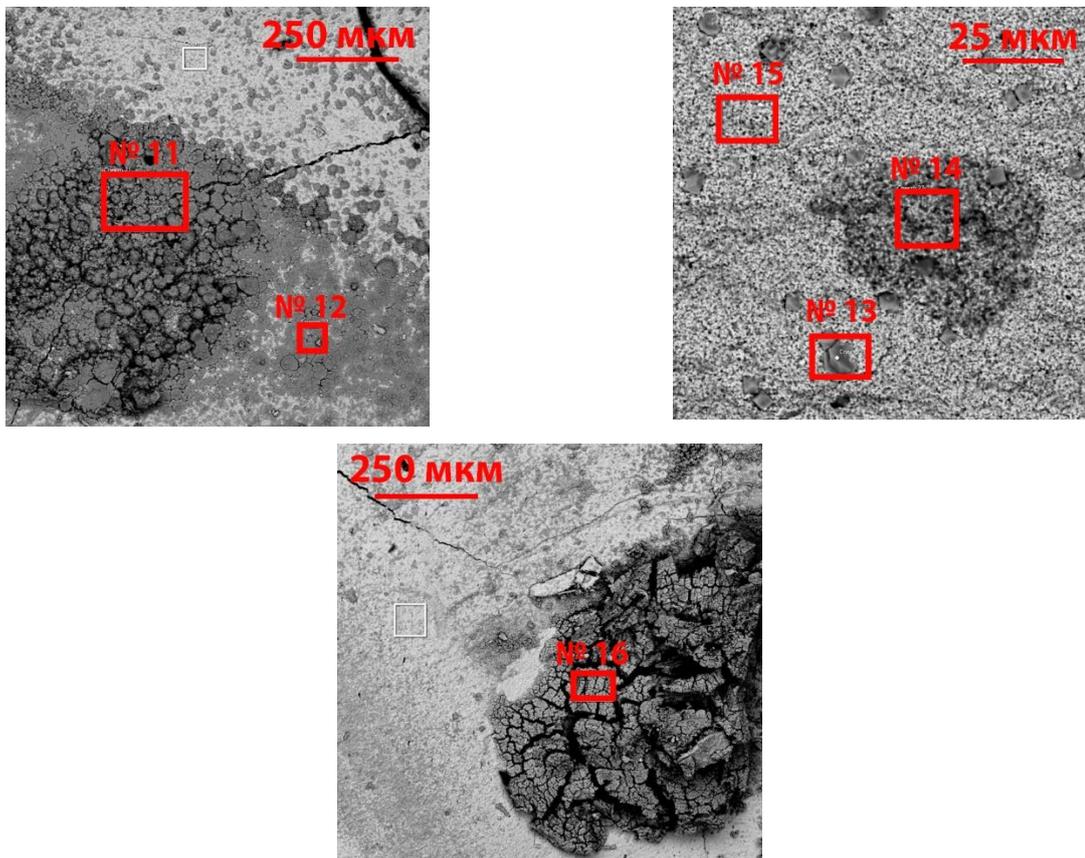
Рисунок 5 – Фрагменты СЭМ-изображений, на которых был проведен энергодисперсионный анализ с образца серии 4

В Таблице 1 приведены результаты энергодисперсионного анализа элементного состава и расчета атомного состава излома образцов.

Таблица 1 – Результаты энергодисперсионного анализа элементного состава образцов

Местоположение съемки	Элементный состав (масс. %)	Атомный состав
Спектр 5	O-18,4; Cu-24,21; Y-29,55; Cl -27,83	$Y_{3,3}Cu_4O_{12}Cl_8$
Спектр 6	O-35,18; Y-2,72; Cl -0,57; Zr-60,26	$Y_{0,3}O_{22}Cl_{0,2}Zr_7$
Спектр 7	O-25,01; Cu-33,05; Y-21,4; Cl -20,35	$Y_{2,4}Cu_{5,2}O_{16}Cl_6$
Спектр 8	O-16,43; Cu-3,68; Y-11,07; Cl -7,02; Zr-60,03	$Y_{1,2}Cu_{0,6}O_{10}Cl_{0,2}Zr_{6,6}$
Спектр 9	O-34,09; Cu-26,45; Y-19,49; Cl -18,34; Zr-1,48	$Y_{2,2}Cu_{4,1}O_{21}Cl_{5,2}Zr_{0,2}$
Спектр 10	O-18,67; Cu-44,25; Y-20,9; Cl -16,19	$Y_{2,3}Cu_7O_{12}Cl_{4,6}$

На Рисунке 6 представлены изломы образца составом  $ZrO_2-3Y_2O_3-0,3CuO/МУНТ$  (серия 4), отлитого с магнитным полем. Фрагменты СЭМ-изображений в увеличенном виде представлены на Рисунке 7.

Рисунок 6 – СЭМ-изображения образца УККМ серии 5 ( $ZrO_2-3Y_2O_3-0,3CuO/МУНТ$ )

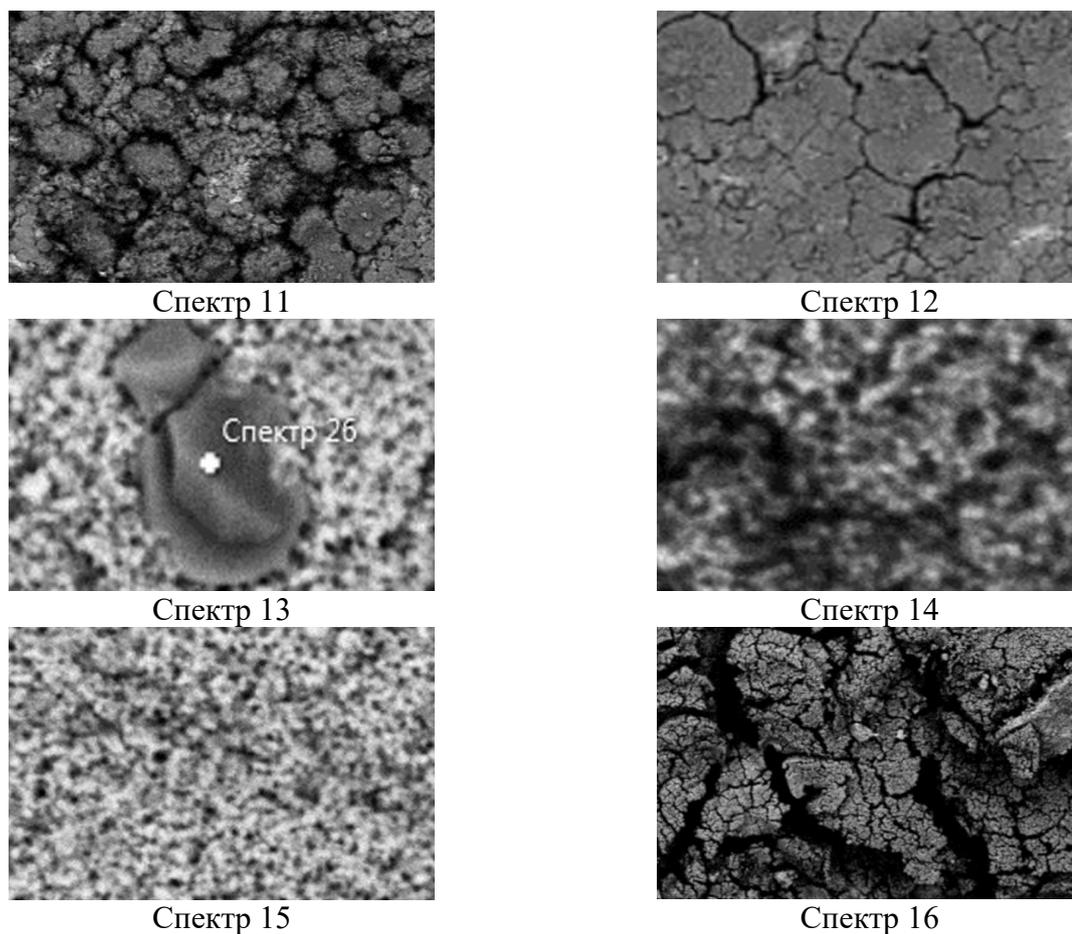


Рисунок 7 – Фрагменты СЭМ-изображений, на которых был проведен энергодисперсионный анализ с образца серии 5

В Таблице 2 приведены результаты энергодисперсионного анализа элементного состава и расчета атомного состава излома образцов.

Таблица 2 – Результаты энергодисперсионного анализа элементного состава образцов

Местоположение съемки	Элементный состав (масс. %)	Атомный состав
Спектр 11	O-22,6; Y-20,45; Cl -18,43; Cu-38,53	$Y_{2,3} Cu_{60,2} O_{14} Cl_{5,3}$
Спектр 12	O-25,79; Cu-24,53; Y-22,52; Cl -20,21; Zr-3,96	$Y_{2,5} Cu_{3,8} O_{16} Cl_{5,8} Zr_{0,4}$
Спектр 13	O-22,14; Cu-33,34; Y-18,35; Cl -20,09; Zr-5,85	$Y_{2,1} Cu_{5,2} O_{14} Cl_{5,7} Zr_{0,6}$
Спектр 14	O-13,6; Y-5,65; Cl -17,05; Zr-51,37	$Y_{0,6} O_{8,5} Cl_{4,9} Zr_{5,6}$
Спектр 15	O-25,45; Y-5,23; Cl -2,3; Zr-65,37	$Y_{0,6} O_{16} Cl_{0,7} Zr_{7,2}$
Спектр 16	O-8,87; Cu-0,54; Y-47,09; Cl -43,5;	$Y_{5,3} Cu_{0,01} O_{0,6} Cl_{12,4}$

**ПРИЛОЖЕНИЕ И****ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ**

образцов, полученных в рамках диссертационной работы

**Поздеевой Татьяны Юрьевны**

*(ФГАОУ ВО Пермский национальный исследовательский политехнический университет)*

**Объект испытаний:**

Образцы цилиндрической формы углерод-керамического композиционного материала (УККМ) трех составов (№1 -  $\text{TiO}_2$ ; №2 -  $\text{TiO}_2$ +МУНТ (0,05 масс. %); №3 -  $\text{TiO}_2$ +МУНТ (2,5 масс. %)), синтезированных методом гелевого литья с магнитным воздействием с последующим искровым плазменным спеканием при 1200 °С;

**Цель испытания:**

Измерение удельного электросопротивления УККМ в зависимости от состава.

**Дата проведения испытаний:** 15.02.2023-25.02.2023 г.

**Место проведения испытаний:** Лаборатория твердотельных электрохимических систем ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

**Заключение:**

Все полученные образцы УККМ имеют черный цвет и блестящую полированную поверхность, в том числе у образца № 1 ( $\text{TiO}_2$ ). Вероятнее всего это связано со значительной нестехиометрией оксида титана, возможно в процессе синтеза были получены оксиды титана со структурой фаз магнели.

Измерение электропроводности проводилось методом импедансной спектроскопии в 4-электродной ячейке. Удельное электросопротивление образцов УККМ составило № 1 –  $(5\pm 1)\cdot 10^{-2}$  Ом·см, № 2 –  $(5\pm 1)\cdot 10^{-2}$  Ом·см, № 3 –  $(2.2\pm 0.4)\cdot 10^{-4}$  Ом·см.

Известные значения удельного электросопротивления для  $\text{TiO}_2$  лежат в интервале  $10^5 - 10^{15}$  Ом·см в зависимости от нестехиометрии, для фаз магнели удельное сопротивление составляет  $10^{-2} - 10^{-3}$  Ом·см.

Полученные УККМ на основе  $\text{TiO}_2$  могут найти применение в составе электродов в различных электрохимических системах, например, в составе анодов в электролизных установках для получения хлора.

Примечание: исследование удельного электросопротивления углерод-керамических композитов импедансной спектроскопией требует доработки методики, а также требуется уточнение состава полученных материалов.



## ПРИЛОЖЕНИЕ К

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2775926****СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ  
ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ**

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Порозова Светлана Евгеньевна (RU), Мицинов Борис Павлович (RU), Поздеева Татьяна Юрьевна (RU)*

Заявка № 2021133701

Приоритет изобретения 19 ноября 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 12 июля 2022 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 19 ноября 2041 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 616480277c14c19f0294fedb241450bc7  
Издатель, **Зубов Юлий Сергеевич**  
достоверности с 19.11.2022 по 26.05.2023

*Ю.С. Зубов*