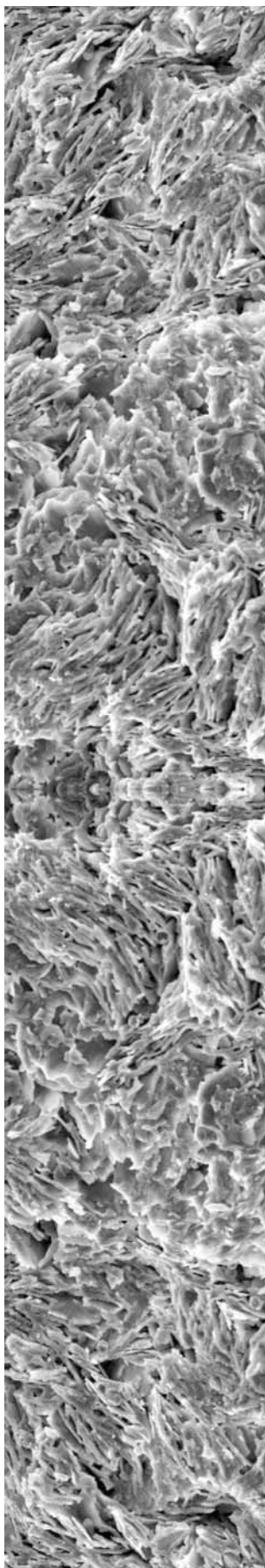


Глава 17

СВЕРХТВЕРДЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НИХ

П.А. ВИТЯЗЬ, А.Ф. ИЛЬЮЩЕНКО,
А.А. БАРАН, Л.В. СУДНИК,
С.Г. БАРАЙ, А.А. ШЕВЧЕНКО,
В.Н. КОВАЛЕВСКИЙ, С.К. ГОРДЕЕВ

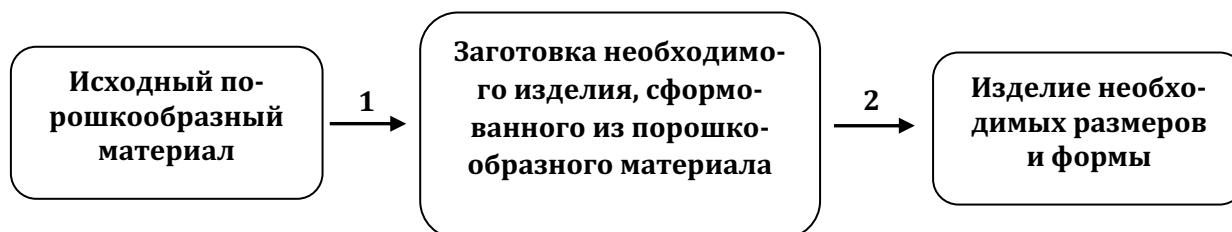


1. СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ С КЕРАМИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ

1.1. Получение алмазных композиционных материалов

Особое место среди карбидных материалов занимают карбидокремниевые керамики, как спеченные (SSiC), так и реакционносвязанные (RBSiC), обладающие низкой плотностью, хорошими механическими свойствами, высокими твердостью и износостойкостью, низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), устойчивостью на воздухе при высоких температурах. Такое сочетание свойств карбидокремниевых керамик обеспечивает им также заметные преимущества по удельным механическим характеристикам [1].

Композит алмаз–SiC, известный под маркой «Скелетон – D» (ЦНИИ материалов, С.-Петербург, Россия), получают пропиткой пористого алмазосодержащего полуфабриката жидким кремнием, находит применение при изготовлении изделий, работающих в условиях высоких температур, давлений и агрессивных сред [2, 3]. Предложенный альтернативный метод позволяет получить тугоплавкие и композиционные материалы и изделия из них требуемого размера и формы на стадии изготовления заготовки [3]. Затем производят преобразование состава, и структуры исходной заготовки материала посредством химических реакций. Схема получения материала в виде изделия заданной формы представлена на рисунке 1.

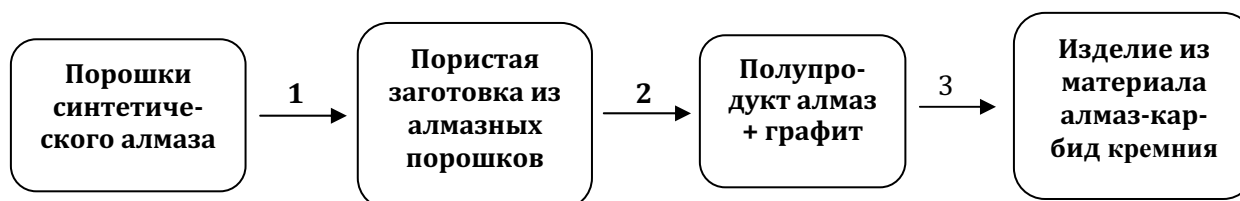


Стадии процесса: 1 - придание заготовке необходимых формы размеров (формование)
2 - осуществление химических реакций, не изменяющих форму и размеры, но преобразующих состав и строение материала заготовки.

Рис. 1. Получение изделий необходимых форм и размеров с использованием химических реакций в объеме заготовки

Такой подход актуален при получении сверхтвердых материалов, механическая обработка которых крайне затруднена. Придание формы изделию на ранних стадиях технологического процесса является не только перспективным, но и единственно возможным. При этом весь процесс создания материала осуществляется при давлении не выше атмосферного и обеспечивает получение изделий сложных форм и больших размеров с уникальными свойствами. Использовали коммерческие марки порошков алмазов с размером частиц от 3 до 63 мкм. Кремний использовали с содержанием примесей менее 0,08 % масс.

Получение алмазных композиционных материалов осуществляли по схеме, приведенной на рисунке 2.



Стадии процесса: 1 – формование; 2 – термообработка; 3 - пропитка жидким кремнием заготовки

Рис. 2. Схема последовательных операций получения композиционного материала алмаз-карбид кремния

Схема включала холодное формование заготовок из алмазных порошков, термообработку заготовок и пропитку жидким кремнием. Формование порошков в заготовки ($\varnothing 20$, $h=2$ мм) осуществляли "в сухую" или с добавлением временного связующего. Первая стадия процесса - формование для придания размеров и формы конечному изделию, а также повышения объемного содержания алмазных частиц. Термообработку и пропитку жидким кремнием осуществляли в вакуумной печи при давлении 0,1 мм рт. ст. и при температуре до 1600 °С. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием рентгеновской трубки с медным катодом. Структурные исследования поверхности проводили с помощью электронного микроскопа JEOL-840.

Пропитка образцов кремнием осуществляется при температурах 1600 °С. В ходе нагрева и изотермической выдержки образцов значительная доля алмаза претерпевает переход в графитоподобную структуру, что подтверждают и результаты рентгеноструктурного исследования заготовок, изготовленных из алмазного порошка и термообработанных при 1550 °С. Интенсивный пик при $2\theta \approx 26^\circ$ указывает на трансформацию части алмаза в графитоподобный углерод. Последующая пропитка термообработанных заготовок кремнием приводит к преобразованию образовавшегося графитоподобного углерода в карбид кремния: рентгеноструктурные исследования показывают наличие в составе пропитанных кремнием материалов алмаза, карбида кремния (β -SiC) и кремния. Присутствие графитоподобного углерода и других фаз не обнаружено. С увеличением размера алмазных частиц наблюдается уменьшение плотности получаемых материалов. В материалах, полученных из порошков алмазов с размерами частиц 3-10 мкм, основной фазой является SiC, а степень превращения алмаза в SiC достигает 27-36 %. Для порошков алмаза с частицами 10-40 мкм содержание SiC ниже, а Si больше, что снижает плотности материалов. Наибольшее содержание Si в образцах композитов, изготовленных из крупных зерен (50-63 мкм) (рис. 3). Степень превращения алмаза в карбид в этом случае наименьшая - только 7 %.

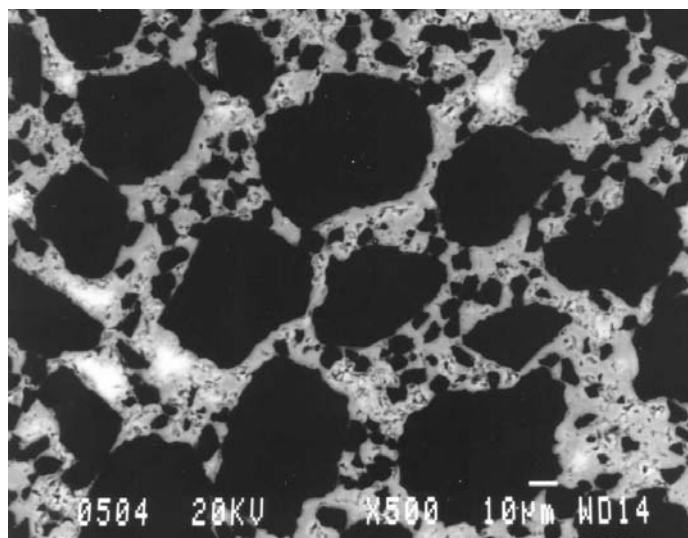


Рис. 3. Микроструктура композиционного материала алмаз – карбид кремния, полученного из алмазных частиц размеров: 14-10 мкм и 63-50 мкм

В структуре материалов алмаз-карбид кремния отчетливо выделены три фазы - алмаз, SiC, Si. Следов графитоподобного углерода или других фаз обнаружено не было. В образцах отсутствует пористость (безусадочная технология), что позволяет использовать для расчета состава материалов уравнения (1) - (4). На фотографии видна взаимосвязь фаз материала: алмаза (черная), карбида кремния (серая) и кремния (белая). Эксперименты на изделиях размерами - $\varnothing 70$ мм) показали, что изменение линейных размеров при преобразовании заготовки из порошков алмаза в конечный продукт не превышают 0,2 %, что позволит получать изделия сложной формы (рис. 4).



Рис. 4. Образцы изделий сложной формы, изготовленные с использованием особенностей безусадочной технологии

Изделия очень сложных форм с заданным рельефом поверхности могут быть изготовлены из материала с высокими твердостью и износостойкостью. Полученные материалы алмаз-карбид кремния обладают удельной жесткостью на 15 % выше, чем у бериллия и SiC-керамики (таблица 1). По этой характеристике они уступают лишь монокристаллам алмаза.

Таблица 1. Модуль упругости и удельная жесткость материалов

Материал	Модуль упругости Е, ГПа	Плотность, ρ , г/см ³	Удельная жесткость, $E/(\rho \cdot g)$, 10 ⁶ м
Алмаз-карбид кремния:			
- из алмазных частиц 10-14 мкм	580	3,22	18
-из алмазных частиц 20-28 мкм	570	3,18	18
-из алмазных частиц 50-63 и 10-14 мкм	630	3,30	19
Бериллий	300	1,85	16
Реакционносвязанный карбид кремния	400	3,15	13
Алмаз	1100	3,51	31

Исследования термической стабильности композитов алмаз-карбид кремния показывают (таблица 2), что материал, несмотря на присутствие в нем термически нестабильной фазы алмаза, устойчив при высоких температурах, вплоть до 1500 °С, так как жесткая карбидокремниевая матрица, окружающая алмазные частицы, препятствует переходу алмаза в графитовую модификацию.

Таблица 2. Термическая стабильность композита алмаз-карбид кремния (показано изменение модуля упругости (ГПа) материала после обработки при высоких температурах в вакууме в течение 45 мин при каждой температуре)

Температура обработки	Размер алмазных частиц, мкм					
	10-14		20-28		(50-63)+(10-14)	
	E _T	Δ, %	E _T	Δ, %	E _T	Δ, %
20°; E ₀	585	0	568	0	718	0
1200°С	585	0	568	0	718	0
1400°С	585	0	557	2	713	1
1500°С	580	1	527	7	709	1
1600°С	-	-	512	10	709	1

Примечание: $\Delta = (1 - E_T/E_0) \cdot 100 \%$

Прочность материалов измерялась методом трехточечного изгиба на образцах 5x5x50 мм на базе 40 мм (таблица 3).

Таблица 3. Прочность при изгибе (МПа) композита алмаз-карбид кремния.

Размер алмазных зерен в составе композита, мкм	Отшлифованные образцы шероховатостью Ra= 0.1-0.15 мкм	Образцы с нешлифованной поверхностью Ra= 2-3мкм	
	20 °С	20 °С	1200 °С
(63-50)+(14-10)	450	300	300
28-20	400	270	270

Входящие в композиционный материал фазы обладают высокой теплопроводностью: алмаз – 800-2000 Вт/м/К; SiC – 80–180 Вт/м/К; Si – 150 Вт/м/К (указанные диапазоны связаны со структурным совершенством материалов). Поэтому можно предполагать высокую теплопроводность и самого композита (таблица 4). При этом достигаются уровни теплопроводности выше, чем у меди и серебра. Важной особенностью является также низкий ТКЛР, обеспечивающий материалу сохранение формы и размеров при нагреве. Определение твердости по Кнуппу, выполненные на композитах с алмазными частицами 10-14 мкм показали, что твердость материала лежит в интервале 50-55ГПа. Для сравнения следует привести твердость алмаза – 85 ГПа и кубического нитрида бора – 45 ГПа.

Таблица 4. Теплопроводность (λ) и ТКЛР (α) КМ алмаз-карбид кремния

Размер алмазных частиц, мкм	10-14	20-28	(63-50)+(14-10)
λ, Вт/м/К	290	370	500
α, 10 ⁻⁶ /К (30-100°С)	2,3	2,2	2,0

Высокая твердость придает композитам алмаз-карбид кремния устойчивость к абразивному износу. В таблице 5 приведены результаты тестов по шлифованию различных материалов алмазными суспензиями. Исследования были выполнены в идентичных условиях. Видно, что

износостойкость алмазосодержащих композитов в таких условиях более чем в 300 раз превышает карбидные керамики и более чем в 800 раз твердые сплавы.

Таблица 5. Устойчивость к абразивному износу композитов алмаз-карбид кремния в сравнении с другими материалами.

Материал	Скорость износа, мкм ³ /м	Относительная скорость износа
Композит с зернами алмаза (63-50мкм)+(10-7мкм)	0,85	1
Композит с зернами алмаза (14-10мкм)	2,5	3
Реакционносвязанный SiC	270	320
Спеченный SiC	280	330
Твердый сплав WC-Co	690	810

Представленные результаты показывают, что композиты алмаз – карбид кремния представляет собой новую группу сверхтвердых композитов, основной особенностью которых, отличающей их от известных сверхтвердых материалов (алмаз, кубический нитрид бора), является возможность получения композитов в виде изделий очень сложных форм и больших размеров, реализуя "безусадочную" технологию. Эта особенность позволяет рассматривать материал алмаз – карбид кремния, как особый вид инженерной керамики, сочетающий в себе уникальные свойства по износостойкости, жесткости, теплопроводности, ТКЛР. Возможность контролируемого варьирования составом и свойствами материалов, получения градиентных материалов с неравномерным распределением алмазных частиц по объему материала позволяет легко адаптировать их для различных областей применения.

1.2. Получение сверхтвердого материала из порошков – композитов

Обладая высоким комплексом свойств, композит алмаз – карбид кремния имеет относительно низкую вязкость разрушения и значительные потери массы алмаз на графитацию. Повышение вязкости разрушения и локальной прочности сверхтвердого композита алмаз – карбид кремния до уровня твердых сплавов является пока еще нерешенной проблемой. Одним из направлений повышения свойств сверхтвердого композита алмаз – карбид кремния является разработка комбинированной технологии, в которой известная безусловная технология получения композита «Скелетон Д» сочетается с нанотехнологией обработки поверхности алмазных порошков (модифицированием, упрочнением или нанесением на поверхность алмазных порошков слоистых покрытий) [1, 2]. Синтетические алмазы имеют фрагментированную поверхность и содержат примеси, определяющие уровень прочности кристаллов. Поэтому вязкость разрушения алмазосодержащих композиций определяется качеством сопряжения поверхностных слоев алмаза и карбидной матрицы. Для композита «Скелетон – Д» между компонентами устанавливается химическая связь в результате превращения поверхностных слоев алмаза в графит, его растворение и взаимодействие с жидким кремнием. Использование порошков – композитов на основе алмаза и многослойного покрытия SiC – (Si+C) – Al₂O₃ – C для создания композиционного материала позволяет формировать переходную зону между алмазом и матрицей за счет аморфной бездефектной структуры SiC и слоя конденсата Si+C, в котором образование прочной химической связи протекает в процессе реакционного спекания в твердой фазе, а наличие слоя Al₂O₃ активизирует спекание матрицы [4].

В основу создания порошков – композитов положен принцип раздельного синтеза, при котором процесс нанесения конденсата разделен с процессом их химического взаимодействия

(реакционным спеканием). Реакционное спекание компонентов ($\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$) протекает в вакууме в ограниченном объеме (в покрытии) в твердой фазе при относительно низких температурах за счет взаимодействия элементарных активных кремния и углерода и в объеме пористой заготовки в присутствии жидкой фазы (кремния) при 1500 – 1700 °С в процессе получения композиционного материала [2].

Выявлены закономерности влияния технологических режимов магнетронного распыления композиционного катода (кремний – графит) на температурные режимы осаждения эмиссионного потока из смеси атомов кремния и углерода и показано, что в режимах (напряжение $U=450 - 650$ В, ток $I=1,5 - 2$ А, давление $P=0,3 - 0,5$ Па и расстояние от катода до порошка $l = 120$ мм) в покрытии толщиной до 20 нм обеспечиваются условия раздельного синтеза SiC, с формирования смеси Si+C с аморфной структурой на кристаллах алмаза. Реакция образования SiC в тонком слое покрытия протекает по бездиффузионному механизму под воздействием плазмы тлеющего разряда при отключенной магнитной системе. Схема этапов получения порошков – композитов представлена на рисунке 5.

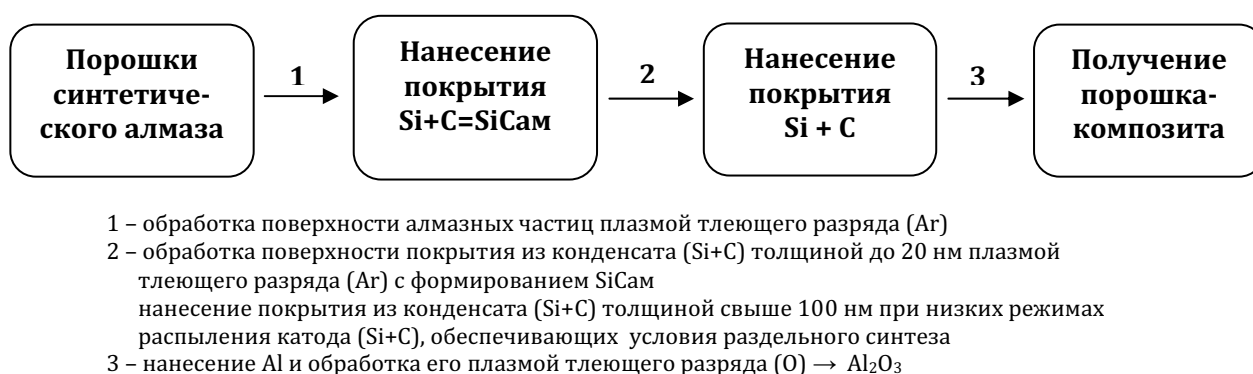


Рис. 5. Стадии процесса получения порошков – композитов

Для получения сверхтвердого материала алмаз – SiC на порошки – композиты пиролизом наносится слой углерода, полное силицирование которого осуществляли пропиткой жидким кремнием. В частицах реализуются огранки, характерные для плотноупакованных структур с минимальной поверхностной энергией. Полученные порошки – композиты, представляющие алмазные кристаллы с покрытием SiC_{ам} – (Si+C), для создания сверхтвердых материалов являются неравновесными объектами, со значительным запасом избыточной поверхностной энергии, и энергии дефектов кристаллической решетки. В покрытии толщиной ~ 20 нм доля поверхностных атомов составляет ~ 30%, что изменяет характер распределения сил и масс в конденсируемом слое. Условия напыления смеси атомов (Si+C) в начальный момент распыления охлажденных катодов обеспечивают получение конденсата в аморфном состоянии. После напыления в течение 1,5 - 2 ч происходит нагрев графита до температуры 560 – 600 °С, что приводит к образованию столбчатых кристаллов. Реакционное спекание в конденсате может образовывать α – SiC при нагреве 650 – 850 °С. Тонкий слой Al₂O₃ препятствует окислению в процессе хранения и транспортировки порошка-композита, а в условиях формирования карбидокремниевой матрицы композиционного материала выполняет роль активирующей процесс спекания добавки. Морфология поверхности покрытия кристаллов алмаза представлена на рисунке 6. Тонкая структура зоны соединения частиц порошка алмаза ACM 14/10 с покрытием представлена на рисунке 7. Получение мелкозернистой структуры SiC достигалось за счет увеличения количества потенциальных центров кристаллизации введением дисперсных частиц первичного SiC, активированных помолом или взрывом [5]. Структура сверхтвердого материала состоит из каркаса, сформированного кристаллами алмаза, и дисперсного первичного SiC (наполнителя каркаса) с переходной зоной из наноструктурного α-SiC, термическая стабильность алмаза в композите гарантируется до 1500 °С.

Для композиционного порошка она определялась с помощью TG-DTA – измерений. Установлено, что превращение частиц алмаза со слоистым покрытием в графит при нагреве до 1000 °С не наблюдается, чему препятствует образование α -SiC на поверхности кристалла алмаза. Значительное различие в коэффициентах термического расширения между алмазом ($\alpha=3,1 \times 10^{-6}/\text{K}$) и карбидом кремния SiC ($\alpha=4,6 \times 10^{-6}/\text{K}$) не приводит к разрушению оболочки SiC, так как в процессе нагрева происходит релаксация термических напряжений в процессе изменения объема покрытия за счет химической реакции.

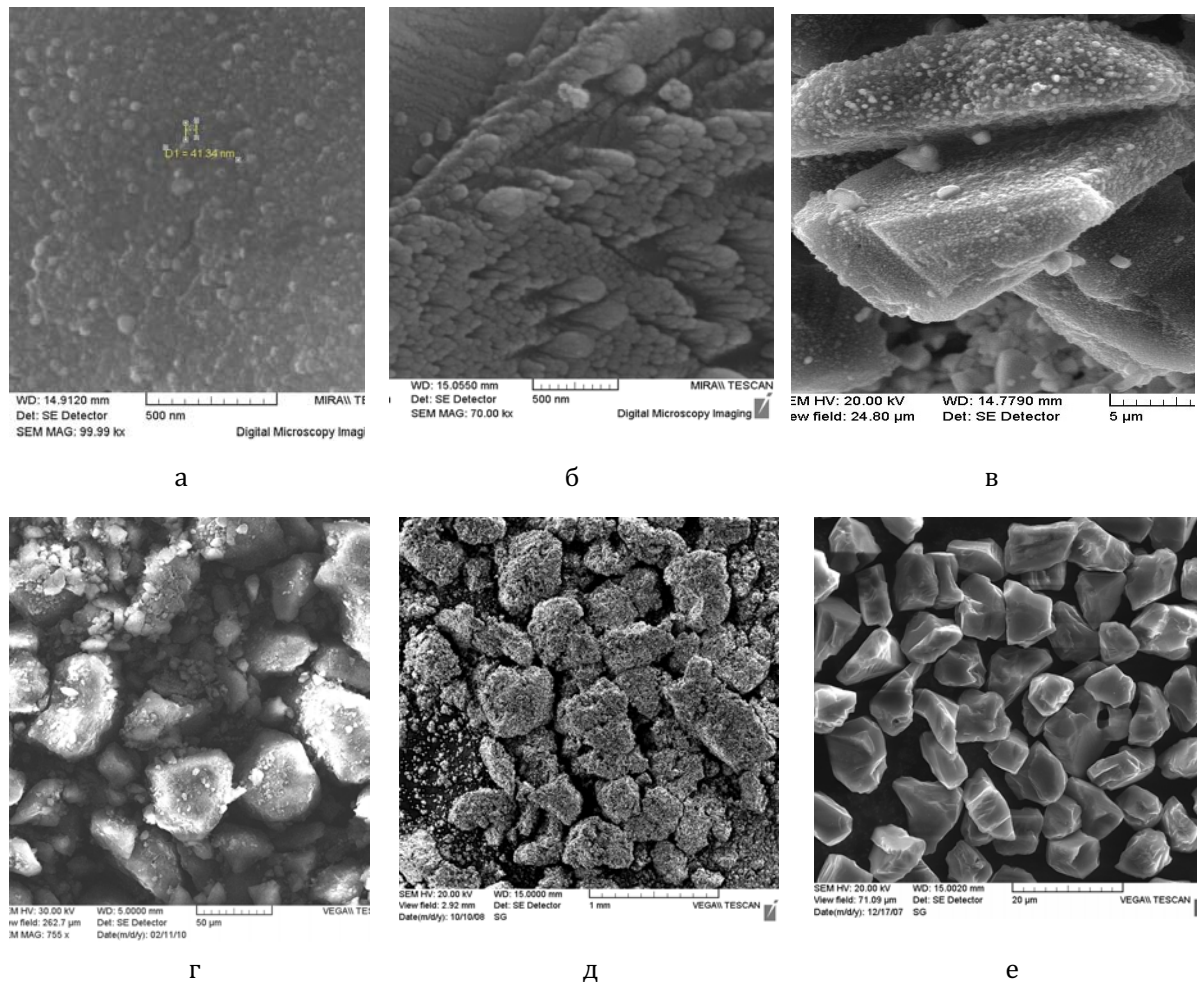


Рис. 6. Морфология поверхности SiC - покрытия (до 20 нм) (а), столбчатые кристаллы SiC (б) в покрытии (свыше 100 нм), кристаллы АСМ 14/10 с покрытием (в), частицы УДА с покрытием (г), гранулы из частиц УДА (д), исходные кристаллы АСМ 14/10 (е)

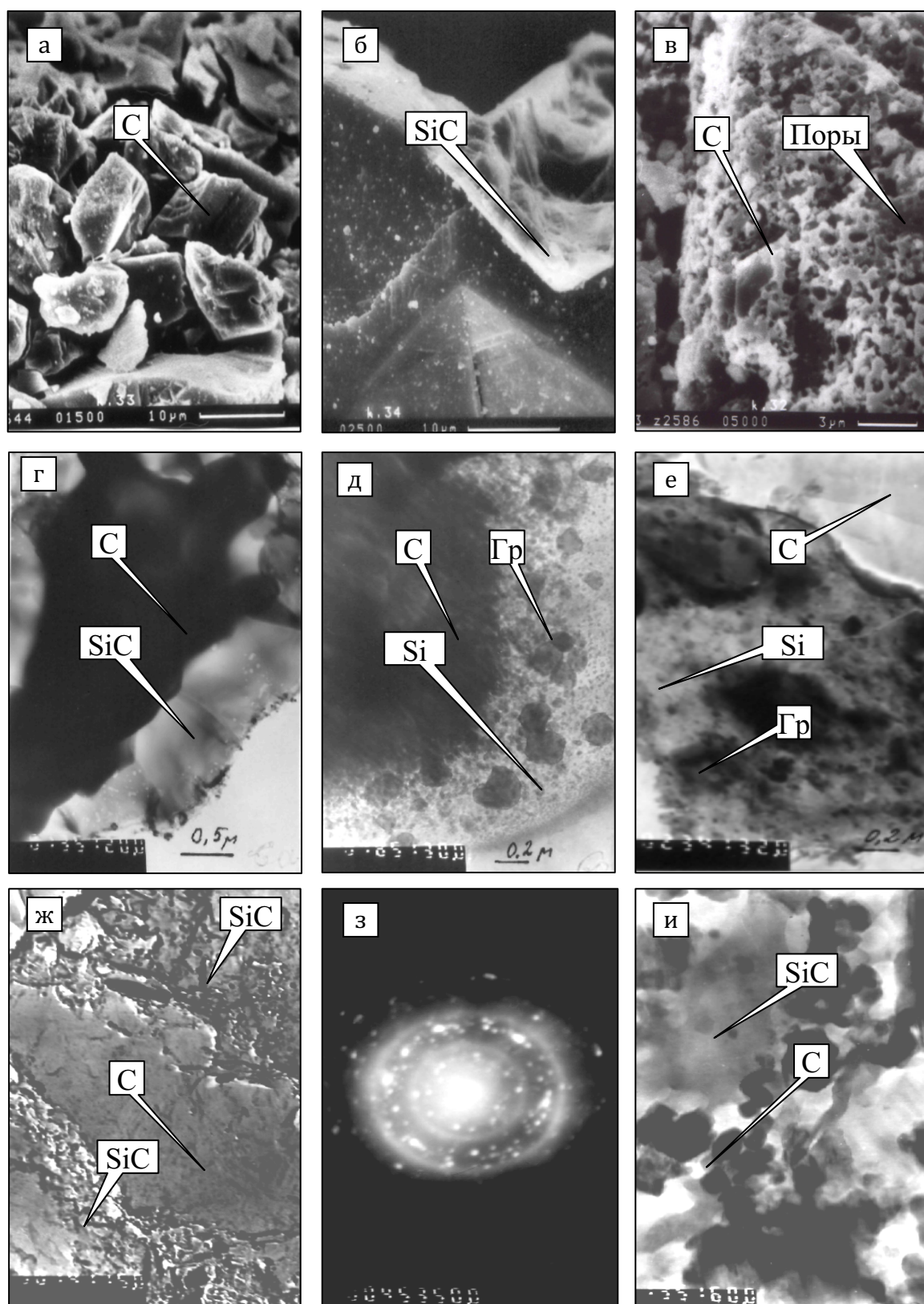
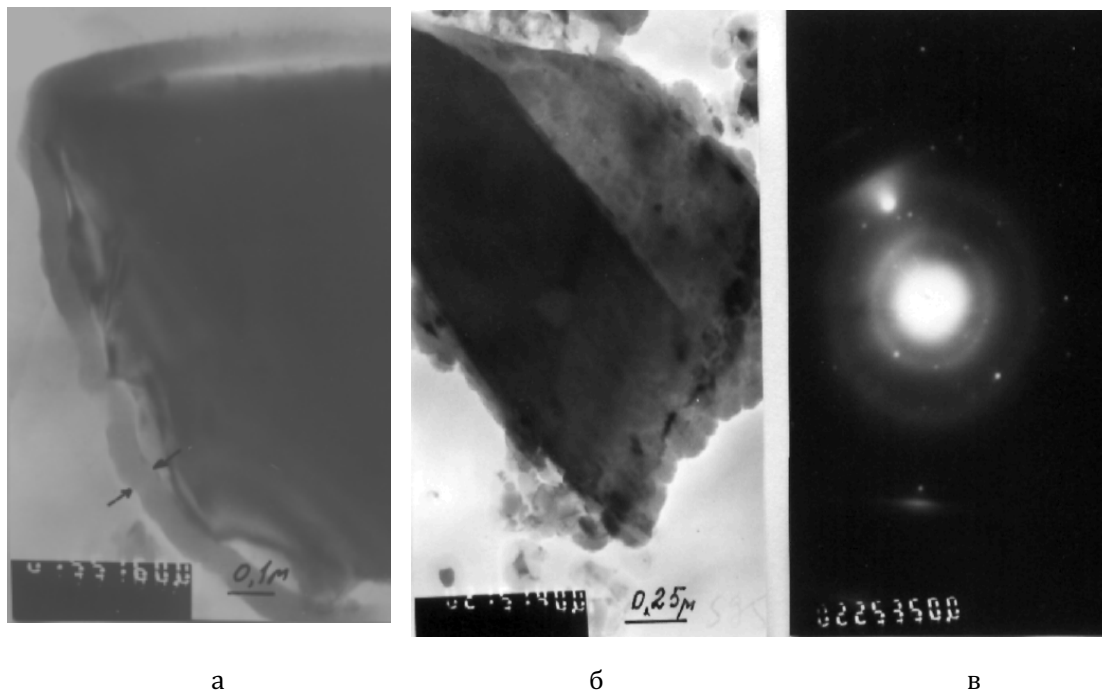


Рис. 7. Частицы АСМ 14/10 (а), состояние поверхности покрытия SiC (б) и пиролизованного графита (в), структура порошков-композилов с аморфным покрытием (г) и покрытием Si+C (д, е), тонкая структура композита алмаз-SiC (ж, и) и картина микродифракции (з)

Из общепринятых механизмов повышение вязкости разрушения керамики в полученном сверхтвердом материале реализуется гетерогенная мелкозернистая структура композита, в которой присутствуют дисперсные частицы первичного α – SiC, наночастицы аморфного SiC и α – SiC покрытия и карбидокремниевая матрица β – SiC, важно проведение исследований по оценке сопротивления распространению трещин. Разрушение порошков - композитов на прессе под давлением 100 МПа приводит к отслоению покрытия на отдельных участках без нарушения ее целостности (рис. 8).



а - слоистое покрытие; б - 28/20 с конденсатом Si+C;
в - картина микродифракций конденсата

Рис. 8. Разрушение порошков алмаза ACM 63/50

Наличие аморфного слоя SiC на поверхности алмаза обеспечивает хорошее сопряжение контактирующих поверхностей. Разрушение кристаллов алмаза покрытых конденсатом Si+C хрупкое. Разрушение и оценка прочности композитов с различным содержанием алмаза зависит от состояния поверхности образцов. Композит из ACM 63/50 и 14/10 имел прочность на изгиб после синтеза 480 МПа, а для образцов с полированной поверхностью 570 МПа. Полученные сверхтвердые материалы алмаз-карбид кремния обладают высоким модулем упругости 580 - 720 ГПа, твердостью по Кнуппу 50-55 ГПа, микротвердость карбидокремниевой матрицы 28000 - 31000 МПа. Композиции получены с различной долей алмаза (от 30 до 54 объем. %). Более высокие характеристики соответствуют большей объемной доле алмаза. Использование дисперсных добавок SiC приводит к созданию мелкозернистой структуры карбидокремниевой матрицы и переходных зон между компонентами позволило получить повышение вязкости разрушения $KM K1C=10-12 \text{ МПа} \times \text{м}^{-0,5}$.

Применение порошков композитов при создании сверхтвердых материалов представляется перспективным, так как позволяет исключить потери алмаза на графитацию и повысит вязкость разрушения материала. Однако остается проблема замены твердого сплава композитом алмаз – карбид кремния, поскольку низкие технологические свойства мелких, меньше 3 мкм частиц алмаза, не позволяют качественно наносить покрытие на них, без которого такие алмазы, имеющие абразивную стойкость в 30 раз выше чем у твердых сплавов, не могут быть реализованы.

2. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНИЛЬНОГО ЖЕЛЕЗА НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ СВЯЗКИ Fe-Ni-Cu-Sn, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ АЛМАЗНЫХ КРУГОВ ДЛЯ РЕЗКИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ

Наличие достаточно широкого и устойчивого спроса в республике на алмазный инструмент для резания строительных материалов и дорожных покрытий и потребности в нем удовлетворяются в основном за счет импорта из стран СНГ и дальнего зарубежья. Это обуславливают актуальность проведения работ, направленных на совершенствование как технических, так и экономических характеристик алмазного отрезного инструмента отечественного производства и обеспечение его конкурентоспособности на внутреннем рынке.

Произошедший в последние годы существенный рост цен на металлы на мировом рынке, в том числе и на металлические порошки, привел к ощутимому увеличению доли затрат на материалы связок в себестоимости алмазного инструмента. Если ранее стоимость связки отрезного инструмента составляла 8-12 % от общей величины затрат на материалы, то в настоящее время ее доля возросла до 24-30 %. Особенно это сказалось на стоимости связок с большой долей никеля и кобальта, цена на порошки которых выросла в 2-3 раза.

В этой связи все большее внимание уделяется разработке связок на основе более дешевых элементов, прежде всего железа и меди. Большие возможности в этом плане открываются при использовании в связках Fe-Ni-Cu-Sn железного карбонильного порошка фракции (4-12 мкм), с большей удельной поверхностью вместо распыленного.

Связки на основе железа для отрезного инструмента применяются достаточно широко [6, 7] в т.ч. и в настоящее время [8]. Однако достигаемые на них физико-механические характеристики несколько уступают, в частности, связкам на основе кобальта и твердых сплавов. Так, последние имеют прочность на изгиб (σ_u) 1250-1300 МПа при ударной вязкости (KCU) 10-14 Дж/см² и твердости 105-110 HRB, в то время как связка М6-14 имеет σ_u = до 1030 МПа, KCU = 6,2 Дж/см², HRB = 95-100 ед. [6]. Близкая по составу к М6-14 и разработанная в ГНУ ИПМ для резания бетона связка М6-ПМЗ, отличающаяся меньшей долей олова и большей долей никеля, при использовании в ней порошка распыленного железа позволяет обеспечить σ_u = 1080-1120 МПа при KCU = 8-10,5 Дж/см² и HRB = 96-99 ед. Еще более высокие значения и по твердости (102-108 ед. HRB) и ударной вязкости (14-18 Дж/см²) имеет связка М6-ПМ7 (ГНУ ИПМ) на основе никеля. Вместе с тем применительно к связке М6-ПМЗ был отмечен эффект повышения некоторых физико-механических свойств при использовании порошка железа марки ПЖРВ 2.200 более мелких фракций, отсеянного через сито с ячейкой 63 мкм. Так, при близких значениях твердости ударная вязкость состава с отсеянным железным порошком возросла до 10,0-11,8 Дж/см² (на 17-20 %), прочность на изгиб – до 1128-1215 МПа (на 6-8 %).

Таким образом, использование мелких порошков железа, прежде всего, карбонильного, открывает новые возможности в плане совершенствования связок на основе железных композиций.

В работе исследовалось влияние доли карбонильного железного порошка марки ВС фракции 8-12 мкм в железной составляющей базового состава Fe-Ni-Cu-Sn и аналогичных составов с долей никеля 6 и 12 %. Составы исследованных связующих композиций и полученные для них усредненные параметры прочности на изгиб, ударной вязкости и твердости представлены в таблице 6, а графическая интерпретация результатов – на рисунках 9-11.

Установлено что, по мере роста доли карбонильного порошка в железной составляющей композиции отмечается возрастание значений всех исследуемых физико-механических характеристик. Так, для состава с долей никеля 6 % прочность на изгиб возросла в 1,22 раза (с 953 до 1159 МПа), ударная вязкость – в 1,73 раза (с 9,2 до 15,9 Дж/см²). При массовых долях никеля 9 и 12 % этот прирост составлял 7-9 %.

Таблица 6. Зависимость физико-механических характеристик связки Fe-Ni-Cu-Sn при различном содержании карбонильного порошка в железной составляющей

Обозначение	Содержание элементов, %					Прочность на изгиб (σ_u), МПа	Ударная вязкость (KCU), Дж/см ²	Твердость (HRB)
	Cu	Sn	Ni	Fe	в т.ч. Fe карб.			
ПМЗ-6-0	36,0	5,0	6,3	52,7	-	952,7	9,20	88,6
ПМЗ-6-33	36,0	5,0	6,3	52,7	33,3	1137,9	12,56	88,9
ПМЗ-6-66	36,0	5,0	6,3	52,7	66,7	1135,8	14,01	86,6
ПМЗ-6-100	36,0	5,0	6,3	52,7	100,0	1159,0	15,96	87,4
Продолжение табл. 6								
ПМЗ-9-0	33,0	5,0	9,3	52,7	-	1180,9	11,71	91,0
ПМЗ-9-33	33,0	5,0	9,3	52,7	33,3	1203,7	13,50	91,3
ПМЗ-9-66	33,0	5,0	9,3	52,7	66,7	1295,6	12,19	94,5
ПМЗ-9-100	33,0	5,0	9,3	52,7	100	1263,9	12,44	96,8
ПМЗ-12-0	30,0	5,0	12,3	52,7	-	1143,8	13,70	92,4
ПМЗ-12-33	30,0	5,0	12,3	52,7	33,3	1261,0	13,96	93,6
ПМЗ-12-66	30,0	5,0	12,3	52,7	66,7	1239,7	15,40	97,5
ПМЗ-12-100	30,0	5,0	12,3	52,7	100,0	1357,3	15,30	100,6

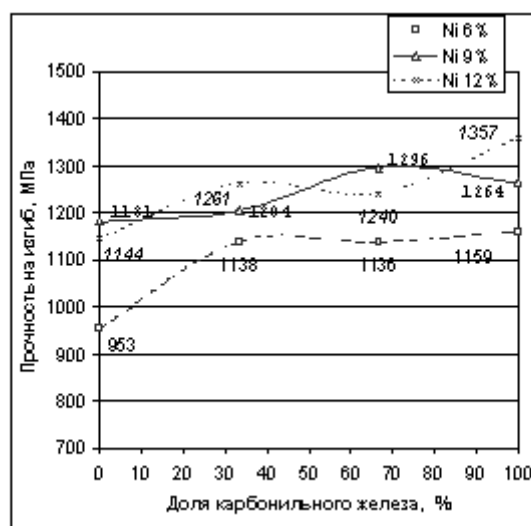


Рис. 9. Зависимость прочности на изгиб связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn от доли карбонильного порошка в железной составляющей (Fe-52,7 масс. %)

Твердость композиций с долей никеля 6 % остается при этом приблизительно одинаковой, а для композиций с содержанием никеля 9 и 12 % возрастает на 7-8 HRB, что является достаточно существенным.

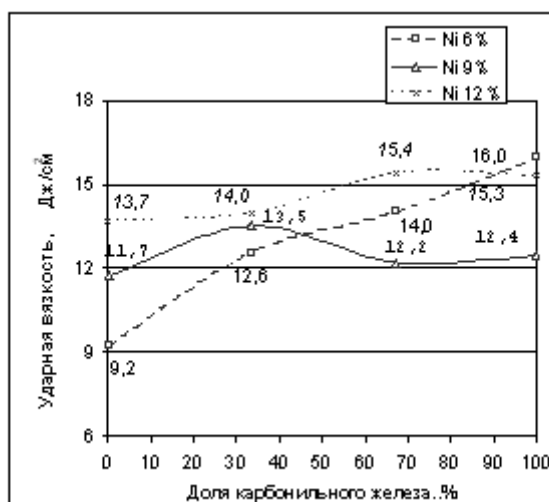


Рис. 10. Зависимость ударной вязкости связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn от доли карбонильного порошка в железной составляющей (Fe-52,7 масс.%)

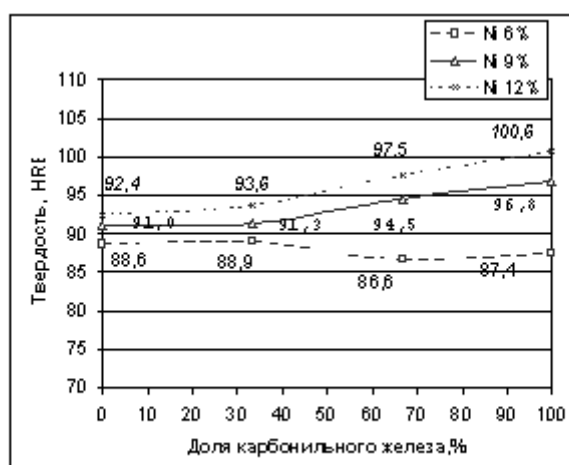


Рис. 11. Зависимость твердости связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn от доли карбонильного порошка в железной составляющей (Fe-52,7 масс. %)

Таким образом, возрастание доли карбонильного железа в железной составляющей связки Fe-Ni-Cu-Sn сопровождается достаточно существенным ростом физико-механических свойств связки, что обуславливает перспективность их использования в алмазном инструменте для резания строительных материалов и дорожных покрытий

Достаточно существенным фактором при решении вопроса о выборе применяемого материала связки являются его технологические свойства. Так, применение вместо электролитического никеля в связке никеля карбонильного сопровождается существенным ухудшением уплотняемости: плотность прессовки с содержанием никеля электролитического 48,6 % при давлении прессования 500 МПа составляла 6,5 г/см³, а для карбонильного – 5,7 г/см³, что ведет к ухудшению формуемости либо при увеличении давления прессования – к появлению расслоенных трещин. В то же время технологические свойства карбонильного железного порошка применительно к разрабатываемым связующим композициям оказались вполне приемлемыми. Так,

насыпная плотность использованного карбонильного железного порошка составляла 2,05 г/см³ против 2,34 г/см³ для распыленного, что обуславливало некоторое снижение насыпной плотности связующих композиций. При этом снижение уплотняемости (таблица 7) оказалось ниже прогнозируемого, что обусловило хорошую формуемость прессовок при давлении 500 МПа, применяемом для исходного технологического варианта с распыленным железным порошком.

Таблица 7. Влияние содержания карбонильного железного порошка на технологические свойства прессовок

Наименование параметра	Значение параметра			
Доля карбонильного порошка в железной составляющей связки, %	0	33,3	66,7	100
Насыпная плотность, г/см ³	3,06	2,97	2,86	2,78
Средняя высота прессовки при давлении 500 МПа, мм	8,8	8,86	8,94	9,03
Плотность после прессования, г/см ³	6,56	6,51	6,46	6,39

Таким образом установлено, что увеличение в связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn доли карбонильного порошка фракции 8-12 мкм в железной составляющей взамен порошка распыленного железа фракции 63 мкм ведет к увеличению прочности на изгиб, ударной вязкости и твердости связующей композиции. При этом наибольшее приращение ударной вязкости (в 1,7 раза) отмечается для состава с содержанием никеля 6 %, а твердости (на 8 HRB) – для состава с содержанием никеля 12 %.

Известно, что повышение стойкости алмазного инструмента для резания высокоабразивных материалов может быть достигнуто использованием в связках добавок износостойких соединений – оксидных, карбидных, нитридных, а также различных интерметаллидов с высокой микротвердостью. Однако помимо абразивного воздействия связка должна противостоять силовым нагрузкам в зоне резания, в т.ч. тепловым, а это требует в свою очередь обеспечения определенного уровня физико-механических и теплофизических свойств. Эти требования могут быть обеспечены применением только металлической композиции матричной структуры: чем более высоким будет уровень характеристик матричной композиции, и чем лучше ее легкоплавкая составляющая при спекании будет смачивать износостойкий наполнитель, тем более высокий уровень стойкости алмазного отрезного инструмента может быть обеспечен.

В этой связи на основании результатов выполненных работ в качестве такой матричной композиции принят состав: 49,7 % Fe; 12,3 % Ni; 33 % Cu и 5 % Sn, в котором используется порошок карбонильного железа марки ВС (фракция 8-12 мкм).

В качестве износостойких наполнителей были использованы недефицитные типовые соединения – карбид хрома (КХ), карбид вольфрама (в виде смеси ВК8) и измельченный до фракции менее 50 мкм литой карбид вольфрама в виде смеси соединений W₂C и WC (релит). Данные материалы имеют высокую микротвердость и лучше, чем оксидные соединения, смачиваются расплавами на основе Cu-Sn [9].

План экспериментальных работ был построен таким образом, что состав матричной композиции Fe-Ni-Cu-Sn оставался неизменным, а в нее вводилось равное по объему содержание наполнителей с градацией 7,14 и 21 объемный процент. Такой подход позволил упростить сравнительный анализ влияния наполнителя на изменение физико-механических свойств связки.

Как видно из полученных результатов (таблица 8), введение всех трех наполнителей сопровождается существенным снижением прочности на изгиб и ударной вязкости получаемых

спеканием под давлением образцов (рис. 12, 13). Наиболее существенным является падение прочности при использовании карбида хрома – с 861 МПа при 7 об. % до 495 МПа при 21 об. % (кривая снижения прочности на изгиб для измельченного релита является менее пологой – с 955 МПа до 699 МПа), а при изменении содержания ВК8 от 7 до 21 об. %. можно отметить относительную стабильность значений прочности на изгиб.

Обращает на себя внимание и факт резкого снижения ударной вязкости для всех данных составов с ВК8: ее значения находятся на довольно низком уровне – 2,65-2,97 МПа (рис. 13). Для двух других видов наполнителей отмечается снижение KCU с 7,3 до 2 Дж/см² (для Cr₃C₂) и с 8,9 до 2,3 Дж/см² (для мелкого релита).

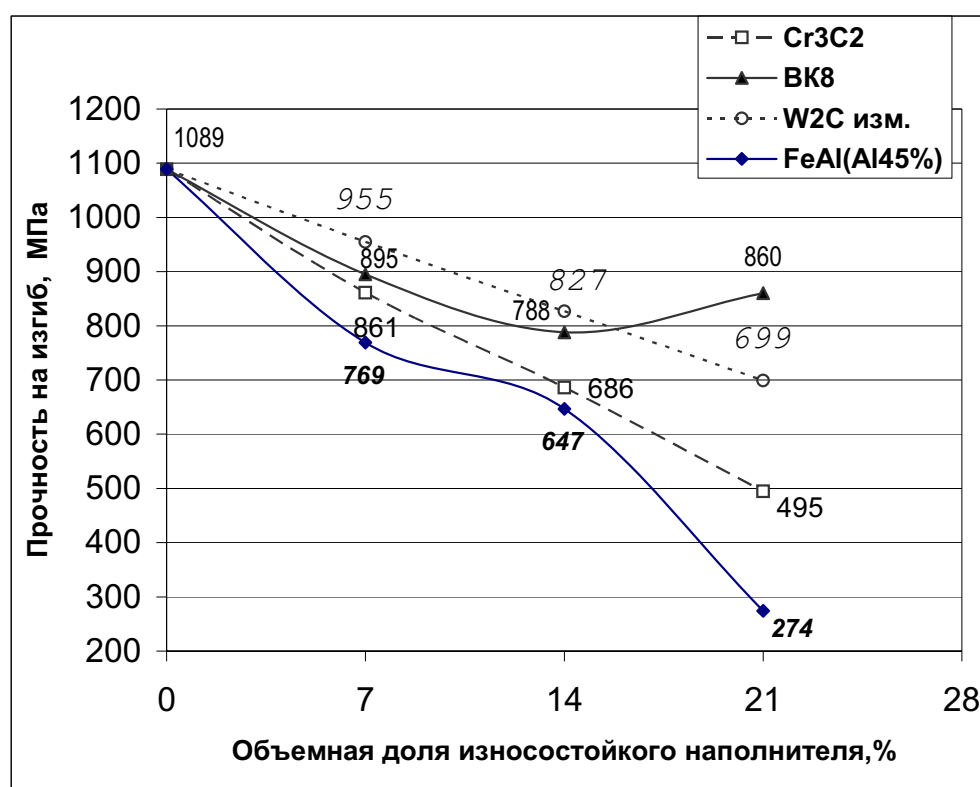


Рис. 12. Зависимость прочности на изгиб связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn от содержания износостойкого наполнителя

Изменение твердости HRB (рис. 14) имеет неоднозначный характер: для Cr₃C₂ характерно снижение HRB по мере увеличения его содержания в связке (до 83 ед. при 21 об. %), а введение ВК 8 даже в количестве 7 об. % обуславливает повышение твердости для композиции без наполнителей до 105 HRB с последующим ростом твердости до 111 HRB при 21 об. % ВК8. Более однозначным является влияние на твердость объемной доли измельченного релита: при 7 об. % твердость связки существенно меньше матричной – 83 HRB, а при 21 об. % твердость возрастает до 112 HRB.

При использовании в качестве модифицирующей добавки порошка композита FeAl, содержащего наноразмерные включения интерметаллида Fe₂Al₅ [10] и имеющего высокую микротвердость (500-850 HV₅₀), влияние последнего на физико-механические свойства исследуемого матричного материала связки Fe-Ni-Cu-Sn неоднозначно.

Таблица 8. Состав и физико-механические свойства связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn, модифицированной наполнителями и дополнительными абразивами

Обозначение	Содержание элементов, %				Фракция Fe, мкм	Вид карбида	Содержание карбида, %		$\sigma_{изг.}$ МПа	КСУ, Дж/см ²	HRC _{ср}
	Fe	Cu	Sn	Ni			масс.	объем.			
ПМЗ-12-100-С+КХ 0	49,7	33,0	5,0	12,3	10	КХ	-	-	1088,6	9,45	99,1
ПМЗ-12-100-С+КЧ7	46,82	31,09	4,71	11,59	10		5,8	7	860,9	7,23	93,1
ПМЗ-12-100-С+КХ14	43,89	29,14	4,42	10,86	10		11,7	14	686,1	4,55	86,4
ПМЗ-12-100-С+КХ21	40,85	27,13	4,11	10,11	10		17,8	21	494,6	2,01	82,9
ПМЗ-12-100-С+ВК7	43,14	28,64	4,34	10,68	10	ВК8	13,2	7	894,5	2,97	105,4
ПМЗ-12-100-С+ВК14	37,42	24,85	3,77	9,26	10		24,7	14	788,1	2,65	107,5
ПМЗ-12-100-С+ВК21	32,4	21,52	3,26	8,02	10		34,8	21	860,1	2,73	111,3
ПМЗ-12-100-С+МР7	43,14	28,64	4,34	10,68	10	Релит	13,2	7	954,6	8,95	83,3
ПМЗ-12-100-С+МР14	37,42	24,85	3,77	9,26	10		24,7	14	827,0	4,93	93,8
ПМЗМР-12-100-С+МР21	32,35	21,48	3,26	8,01	10		34,9	21	699,5	2,29	112,0
ПМЗ-12-100-С+АР7	43,14	28,64	4,34	10,68	10		13,2	7	807,5	5,43	97,8
ПМЗ-12-100-С+АР14	37,42	24,85	3,77	9,26+	10		24,7	14	643,2	4,87	97,0
ПМЗ-12-100-С+АР21	32,35	21,48	3,26	8,01	10	Корунд	34,9	21	508,8	4,44	96,8
ПМЗ-12-100-С+КО7	48,41	32,14	4,87	11,98	10		2,6	7	798,0	5,93	107,0
ПМЗ-12-100-С+КО14	46,97	31,19	4,73	11,62	10		5,5	14	602,0	3,82	91,0
ПМЗ-12-100-С+КО21	45,4	30,15	4,57	11,24	10		8,65	21	480,5	2,81	83,8
ПМЗ-12-100-С+КК7	48,29	32,07	4,86	11,95	10	Карбид кремния зеленый	2,83	7	768,4	7,03	93,5
ПМЗ-12-100-С+КК14	46,77	31,05	4,71	11,57	10		5,9	14	642,5	5,83	94,0
ПМЗ-12-100-С+КК21	45,08	29,93	4,54	11,16	10		9,3	21	526,4	3,71	98,0

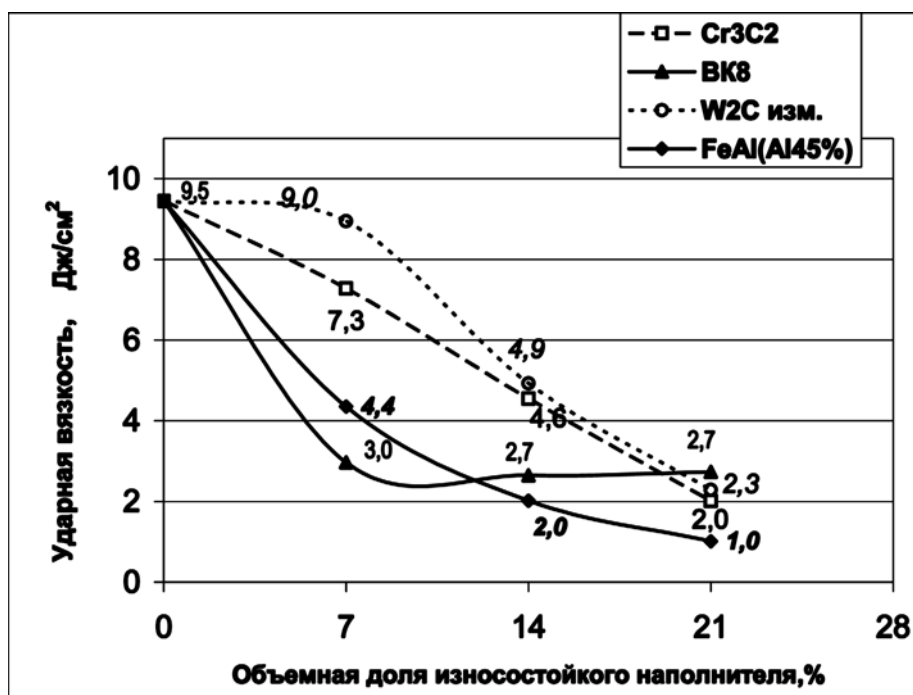


Рис. 13. Зависимость ударной вязкости связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn от содержания объемного наполнителя

Оказалось, что за счет наличия тонкой структуры такого интерметаллида возможно повышение твердости и прочности матричного материала. С другой стороны, наличие значительного по объему количества интерметаллида FeAl, имеющего высокую твердость, можно было ожидать снижение прочности и ударной вязкости вследствие наличия большого количества трудносмачиваемых компонентов.

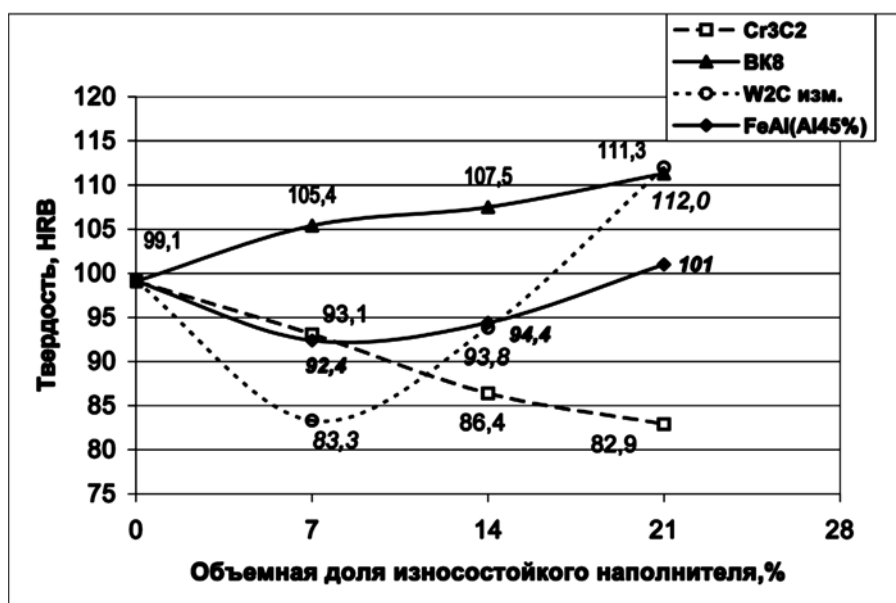


Рис. 14. Зависимость твердости связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn от содержания износостойкого наполнителя

Представленные в таблице 8 физико-механические характеристики связок, содержащих добавки FeAl с содержанием алюминия 45 и 30 масс. %, позволяют говорить об их положительном влиянии на износостойкость композита при некотором снижении прочности на изгиб и ударной вязкости.

Обращает внимание тот факт, что более высокие значения HRB получены при использовании крупной (80-120 мкм) фракции синтезированного композита FeAl с содержанием алюминия 45 %. Вместе с тем по общим тенденциям изменения физико-механических свойств связки при ее легировании добавками FeAl последний в большей мере можно рассматривать как материал износостойкого наполнителя.

В целом, снижение механических характеристик изучаемых композиционных связок с увеличением объемной доли износостойких наполнителей связывается с уменьшением контактного сечения порошкового тела за счет остаточной пористости и неметаллических включений в виде добавок карбидов и интерметаллидов, объемное содержание которых в композите может составлять до 25 % при остаточной пористости в пределах 4 % и наполнителя 21 %.

В этом случае в соответствии с известным уравнением М.Ю. Бальшина [11] с использованием введенного им представления о контактном сечении пористого тела прочность описывается выражением:

$$\sigma_{пор.} = \sigma_{\kappa} (1 - \Theta)^m, \quad (1)$$

где σ_{κ} – прочность беспористого материала,

Θ – пористость (в рассматриваемом в этот показатель включается также объемное содержание неметаллической компоненты),

m – коэффициент, учитывающий диапазон плотности порошкового тела. Для малопористых материалов можно принять $m = 2$.

Тогда, например, прочность связи Fe-Ni-Cu-Sn без наполнителя составляет 1100 МПа, а расчетная величина прочности связки с объемной долей наполнителя 21 % и пористости 4 % составит $\sigma_{\kappa} = 618$ МПа, что близко к экспериментальным значениям.

Одним из вариантов повышения стойкости и производительности отрезного инструмента является армирование связки дополнительным абразивом.

В качестве дополнительных абразивов в работе рассмотрены добавки таких недефицитных материалов, как релит фракции 400/250 мкм, корунд фракции 400/200 мкм, карбид кремния зеленый фракции 400/315 мкм. Как и в предыдущих исследованиях, изготавливались образцы с равным объемным содержанием абразивов и оценивалось изменение физико-механических характеристик получаемых композитов. Результаты этих работ представлены в таблице 9, а их графическая интерпретация – на рисунке 15.

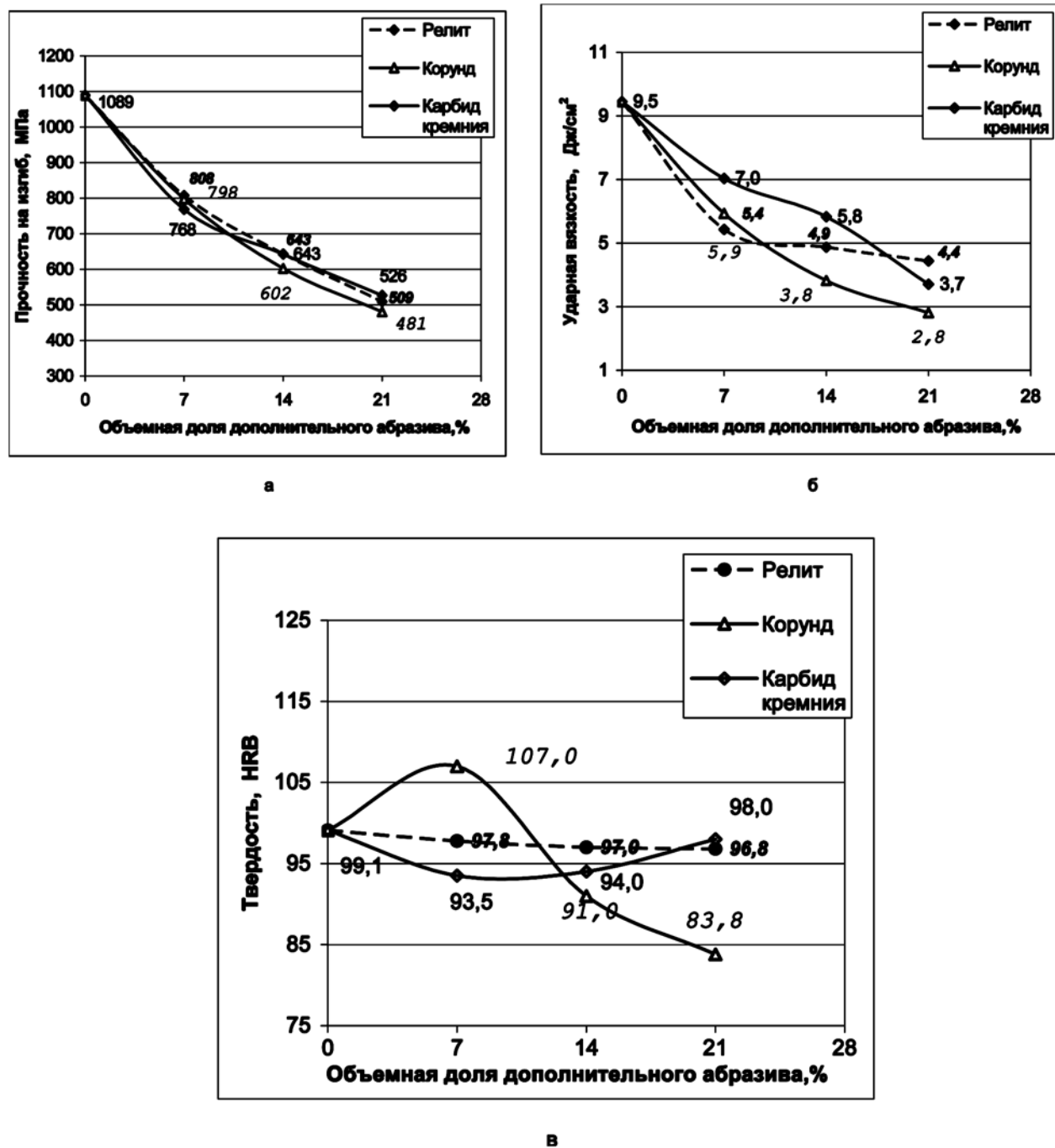
При этом прогнозировалось сохранить высокие значения прочности на изгиб, ударной вязкости и твердости получаемого материала, не уступающие матричному материалу. Однако, вследствие плохой смачиваемости расплавом Cu-Sn, происходит снижение прочностных и упруго-вязких характеристик связующих композиций по мере увеличения объема абразива. Снижение твердости по мере увеличения содержания абразива отмечается только для корунда. Вместе с тем, при содержании корунда 7 об. % все три физико-механические характеристики являются довольно высокими, что делает данный состав перспективным для практического применения.

На основании анализа результатов изменения физико-механических характеристик от массовых долей карбонильного железа и никеля, объемных долей износостойких наполнителей и дополнительных абразивов для изготовления сегментов алмазных отрезных кругов выбраны 7 составов связующих (таблица 10).

Испытывались отрезные круги диаметром 350 мм с числом сегментов 21 шт (типоразмер 40x3,5x7 мм) на синтетических алмазах марки AC160 500/400, плакированных хромом, концентрация алмазов – 40 %. Экспериментальные образцы изготовлены по типовой технологии прессования и последующего спекания под давлением. Результаты испытаний представлены в таблице 11.

Таблица 9. Состав и физико-механические свойства композиций Fe-Ni-Cu-Sn, легированной добавками FeAl

Обозначение	Содержание элементов, %				Фракция Fe, мкм	Вид карбида	Содержание карбида, %		$\sigma_{изг.}$, МПа	КСУ, Дж/см ²	HRB сред.
	Fe	Cu	Sn	Ni			масс.	объем.			
ПМ3-12-100-С+FeAl(45)-0	49,7	33,0	5	12,3	10	FeAl(45%)	-	-	1074,6	9,05	95,1
ПМ3-12-100-С+FeAl(45)-3.5	48,81	32,41	4,91	12,08	10		1,8	3,5	842,3	5,96	92,0
ПМ3-12-100-С+FeAl(45)-7	47,86	31,78	4,82	11,84	10		3,7	7	768,5	4,35	92,4
ПМ3-12-100-С+FeAl(45)-14	45,9	30,48	4,62	11,36	10		7,65	14	646,9	2,02	94,4
ПМ3-12-100-С+FeAl(45)-21	43,78	29,05	4,4	10,83	10		11,95	21	273,9	1,05	101,0
ПМ3-12-100-С+FeAl(45)-7КФ	47,86	31,78	4,82	11,84	10	FeAl(30%)	3,7	7	786,5	4,01	98,9
ПМ3-12-100-С+FeAl(45)-14КФ	45,9	30,48	4,62	11,36	10		7,65	14	626,8	2,07	103,1
ПМ3-12-100-С+FeAl(30)-7	47,54	31,56	4,78	11,76	10		4,35	7	818,8	4,18	92,9
ПМ3-12-100-С+FeAl(30)-14	45,25	30,05	4,55	11,2	10		8,95	14	592,8	2,6	91,6



а – прочность на изгиб; б – ударная вязкость; в – твердость

Рис. 15. Зависимость физико-механических характеристик связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn от содержания дополнительного абразива

Таким образом установлено, что увеличение в связующей композиции Fe-Ni-Cu-Sn доли карбонильного порошка фракции 8-12 мкм в железной составляющей взамен порошка распыленного железа фракции менее 63 мкм ведет к увеличению прочности на изгиб, ударной вязкости и твердости связующей композиции. При этом наибольшее приращение ударной вязкости (в 1,7 раза) отмечается для состава с содержанием никеля 6 %, а твердости (на 8 HRB) – для состава с содержанием никеля 12 %.

Таблица 10. Состав и свойства связок, использованных для изготовления экспериментальных образцов сегментов алмазных

Обозначение: ПМЗ-12-100-С +.....	Содержание элементов, %				Фракц. Fe, мкм	Вид кар- бида	Содержание карбида, %		$\sigma_{изг.}$ МПа	КСУ, Дж/см ²	HRB сред.
	Fe	Cu	Sn	Ni			масс.	объем.			
КХ0	49,7	33,0	5,0	12,3	10	-	-	-	1167,8	9,45	99,1
ВК7	43,14	28,64	4,34	10,68	10	ВК8	13,2	7	959,6	2,97	105,4
ВК21	32,4	21,52	3,26	8,02	10	ВК8	34,8	21	922,6	2,73	111,3
МР18,5	34,89	23,17	3,52	8,63	10	Мелкий релит	29,8	18,5	783,1	3,61	103,0
+FeAl(45)-10,5КФ	46,9	31,13	4,72	11,5	10	FeAl(45%)	5,68	10,5	706,7	3,04	101,0
КО7	48,41	32,14	4,87	11,98	10	Корунд	2,6	7	856,1	5,93	107,0
КК14	46,77	31,05	4,71	11,57	10	Карбид кремния	5,9	14	689,2	5,83	94,0

Таблица 11. Результаты испытаний экспериментальных образцов отрезных кругов на основе карбонильного железа

Шифр образца	Состав связки	Армирован- ный материал добавка	Обрабатываемый материал					
			Бетон		Асфальтобетон			
			Производитель- ность резания, см²/мин	Уд. рас- ход, карат/м²	Расч. ре- сурс, м²	Производитель- ность резания, см²/мин	Уд. расход, карат/м²	Расчетный ресурс, м²
300-1	33%Cu- 5%Sn- 12,3%Ni- 49,7%Fe(карб.)	-	443,87	0,78	24,31	951,5	0,54	35,23
300-2	28,64%Cu- 4,34%Sn- 10,68%Ni- 43,14%Fe(карб.)	ВК8-13,2% (7 об.%)	453,63	0,63	30,35	928,39	0,42	44,86
300-3	21,52%Cu- 3,26%Sn- 8,02%Ni- 32,4%Fe(карб.)	ВК8-34,8% (21 об.%)	393,14	0,57	33,27	907,14	0,37	50,95
300-4	23,17%Cu- 3,51%Sn- 8,63%Ni- 34,89%Fe(карб.)	Релит- 16,7 (18,5 об.%)	355,86	0,61	31,27	738,26	0,54	35,10
300-5	31,13%Cu- 4,72%Sn- 11,6%Ni- 46,88%Fe(карб.)	(FeAl45%) - 5,68% (10,5 об.%)	430,0	0,79	23,95	823,09	0,57	33,12
300-6	32,14%Cu- 4,87%Sn- 11,98%Ni- 48,41%Fe(карб.)	Корунд- 2,6% (7 об.%)	458,67	0,62	30,73	853,4	0,56	34,14
300-7	31,05%Cu- 4,71%Sn- 11,57%Ni- 46,77%Fe(карб.)	Карбид кремния – 5,9% (14 об.%)	416,97	0,67	28,51	815,49	0,50	38,37
300-8	33%Cu- 5%Sn- 12,3%Ni- 49,7%Fe(ПЖР)	-	408,71	0,88	21,70	804,67	0,57	33,41

3. КОМПОЗИЦИОННАЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ КЕРАМИКА

Эффективное использование композиционных материалов (КМ) во многом зависит от функциональности изделий из них. Одним из условий обеспечения функциональности свойств является дизайн структуры КМ и энергетическое состояние границ раздела между компонентами КМ, регулирование которого обеспечивается рядом приемов. Анализ тенденций развития КМ показал наличие нескольких обобщающих результатов исследований, которые позволяют выбрать в качестве объекта разработки изделия из композиционных материалов, включающих наноразмерные компоненты, которые позволяют увеличить прочностные характеристики материала, снизить технологические и повысить эксплуатационные температуры [12-14].

Приняв гипотезу, по которой наличие наноразмерной компоненты в КМ исключает множественность путей развития структуры и самопроизвольную организацию диссипативных структур, разработана гамма композиционных материалов, включающих наноразмерные керамические компоненты [15-17].

Объектом исследования являлись композиционные материалы, включающие наноразмерные керамические покрытия на алмазных зернах и алюмооксидные наноразмерные порошки. Первые представляли собой стеклокерамическую матрицу и алмазные зерна с покрытиями SiO_2 , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, а вторые – алюмооксидную матрицу с упрочняющими глобулами, состоящими из кристаллических нанодисперсных частиц гидроксида алюминия.

Технологические аспекты получения нанокompозитов

Последние годы ознаменованы бурным развитием наноматериалов и нанотехнологий. В этом развитии имеет место и принципиально новое направление - получение нанокристаллических порошков оксидов и гидрооксидов алюминия сжиганием алюминия в водных средах с одновременным получением водорода. В процессе сжигания происходит превращение частиц алюминия размером до десяти микрон в нанокристаллические оксиды и гидроксиды [18]. Способ позволяет менять форму и структуру частиц и получать материалы высокой чистоты (до 99,99 % масс, содержания основного компонента). Отработаны технологические режимы процесса, позволяющие менять форму частиц от равноосной (в диапазоне размеров от десятков до сотен нм) до нитевидной с отношением длины к поперечнику 20-50 и удельной поверхностью 35-750 м²/г. Меняя условия можно получать различные структуры материала: гидраргиллит, бемит, гамма и альфа оксид алюминия. Особенностью нанопорошков является соизмеримость количества атомов, находящихся в поверхностном слое, количеству атомов, содержащихся в объеме, поэтому они обладают уникальными физико-химическими и механическими свойствами, существенно отличающимися от свойств материалов того же химического состава в традиционном размерном диапазоне [19].

Использование известных положений теории и практики методов понижения температуры спекания НКМ позволили выбрать в качестве матрицы составы алмазосодержащих композитов (АКМ) на основе легкоплавких стекол [17]. Оптимизация структуры АКМ связана не только с составом, но и с морфологическими особенностями ее компонентов. По результатам дифференциального термического анализа установлено, что с увеличением дисперсности шихты температуры характерных процессов, связанных с размягчением стекла снижены на 20-50 °С, что объясняется известными фактами повышения удельной поверхности порошков при диспергировании и соответственно, увеличения поверхностной энергии и интенсификации процесса кристаллизации.

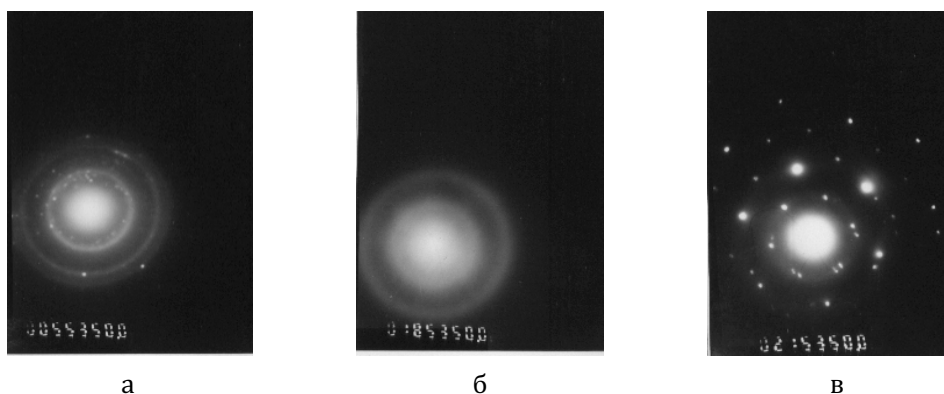
Поставленная при определении требований к структуре АКМ задача достижения эффекта самозатачивания алмазных зерен абразивных инструментов осуществляется при нанесении адгезионноактивных покрытий, имеющих достаточно высокие значения твердости. Применительно к поставленной задаче выбрано соединение типа $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, обладающее комплексом уникальных свойств; высокой химической стойкостью в широком интервале температур, высокой прочностью, твердостью, термо- и износостойкостью. В процессе обработки по разработанным технологиям сформированы покрытия толщиной от 6 до 200 нм.

Влияние дисперсности алмазных порошков на формирование структурных свойств АКМ связано с наличием "оборванных" углеродных связей на поверхностях порошка. При взаимодействии этих связей со стеклосвязкой возможно два вида взаимодействия:

- при малом количестве незадействованных связей $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO}\uparrow + \text{CO}\uparrow$, при этом на границе соединения образуются поры;

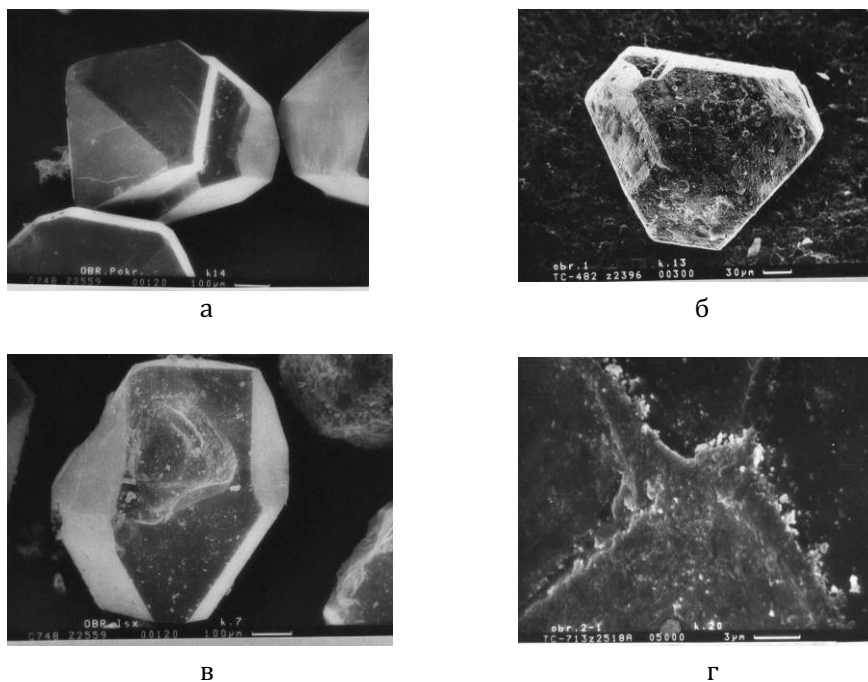
- при достаточном количестве связей $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$.

Особенность этой реакции в том, что все свободные связи оказываются задействованными, сначала реагируя с SiO_2 , а затем уже SiC реагирует с SiO_2 и алмазное зерно оказывается полностью покрытым слоем SiC (рис. 16).



- а – исходное алмазное зерно, на поверхности идентифицируется алмазоподобный углерод, аналог f SiC [26-1081];
 б – алмазное зерно с покрытием, покрытие идентифицируется ZrO_2 кубическим [20-684];
 в – алмазное зерно с покрытием, покрытие идентифицируется Zr гексагональным [5-665]

Рис. 16. Электронограммы алмазного зерна AC 80 500/400

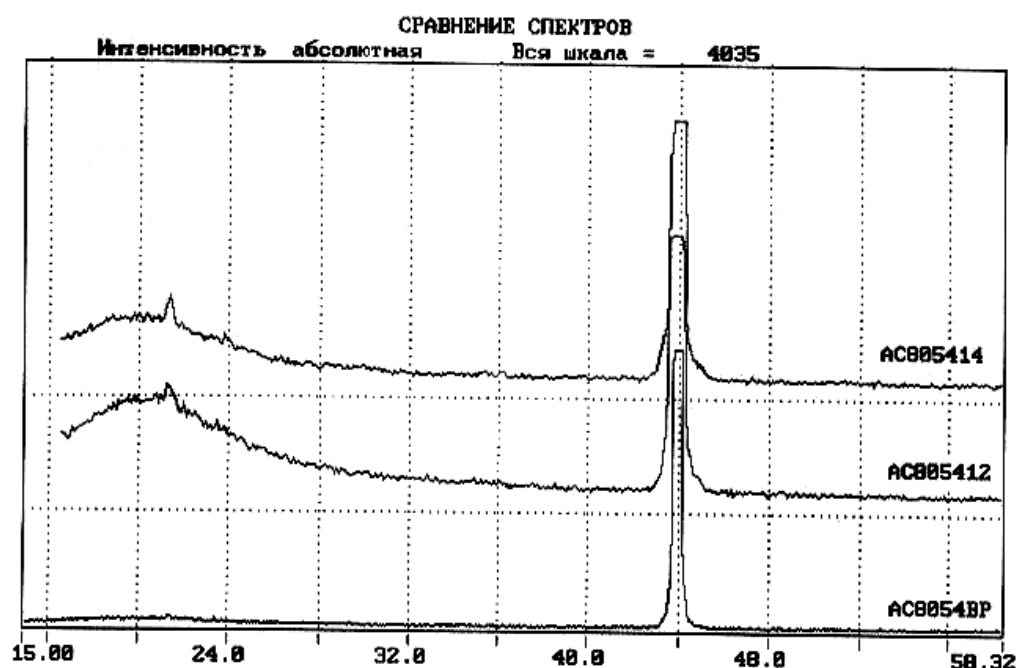


- а) в исходном состоянии;
 б) покрытие ZrO_2 толщиной >120 нм, концентрация раствора 1:1, $T_{\text{отжига}}$ 500 °C, время 15 с;
 в) покрытие $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ толщиной 80 нм, концентрация раствора 1:2;
 г) покрытие $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ толщиной 80 нм, концентрация раствора 1:4

Рис. 17. Морфология поверхности алмазного порошка AC 80 500/400

Идентификация фаз в сформированном покрытии проводилась по результатам МРСА и рентгеновским дифрактограммам, полученным на установке ДРОН-3. Выявлено наличие моноклинной фазы ZrO_2 и ее кубической модификации, объясняющих увеличение K_{1C} и $\delta_{\text{изг.}}$ материала.

На рисунках 17, 18 представлены структурные характеристики поверхности алмазных порошков AC80 500/400 без покрытия и с покрытием, полученных в разных технологических средах.



AC 8054BP – AC80 500/400, исходный – без покрытия;
 AC 805412 – AC80 500/400, с покрытием, концентрация раствора (1:2);
 AC 805414 – AC80 500/400, с покрытием, концентрация раствора (1:4)

Рис. 18. Дифрактограммы синтетических алмазов AC 80 500/400 с покрытием $ZrO_2(Y_2O_3)$

На рисунках 19-21 приведены снимки алмазных зерен на просвет (наносимое покрытие оптически прозрачно), что позволило оценить толщину покрытий (20-80 нм в зависимости от количества наносимых слоев). Приводятся электронограммы зерен (рис. 20), расшифровка которых показала наличие фаз, идентичных установленным при рентгенофазовом анализе.

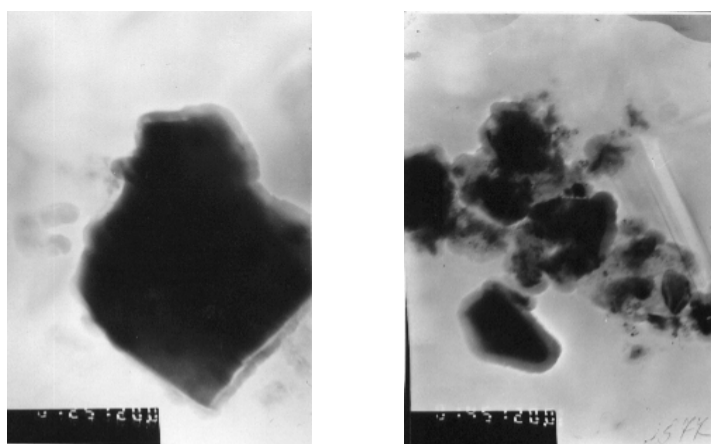


Рис. 19. Структура алмазных зерен на просвет

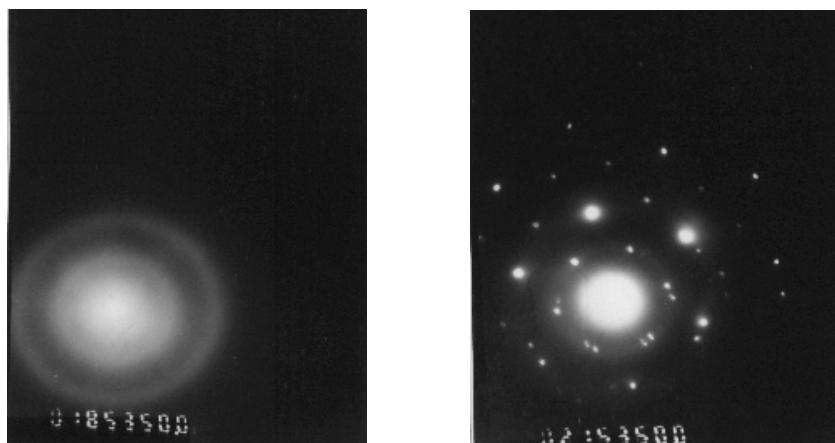
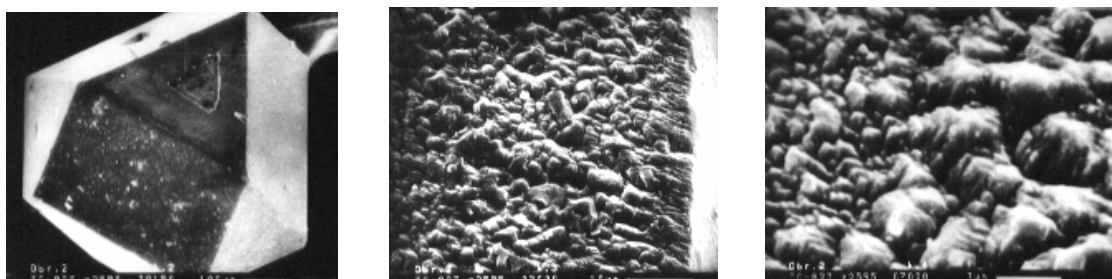


Рис. 20. Электронограммы алмазных зерен

Рис. 21. Поверхность алмазного зерна AC 80 500/400 с покрытием $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (1:1)*Модифицирующие эффекты, обеспеченные введением наноструктурированных компонент*

Наноразмерность, а именно характерное число атомов в объеме кластера и на его поверхности приводит к изменению структуры, что выявляется при изучении параметров кристаллической решетки. Экспериментально подтверждено изменение параметра решетки $\Delta a/a$ для порошков гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и пленок оксидных и карбидных, наносимых на различные (металлические и неметаллические) поверхности. В случае порошков эффект снижения параметра решетки более заметен для $\text{Al}(\text{OH})_3$, чем для пленок для $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. В названных случаях сжатие параметров решетки составляло 0,1-0,15 для порошков при уменьшении геометрических параметров частиц (диаметра <6 нм, длины <100 нм), для пленок при толщине меньшей 8-10 нм. Влияние наноразмерности на свойства различного характера связывают с размерным диапазоном 10-100 нм, а стабильность «наносостояния» с типом и прочностью внутренних связей, температурой и характеристиками окружающей среды. Из-за некомпенсированности связей из атомов, составляющих наноразмерные частицы, их свойства подобны атомным поверхностным свойствам кристаллов, обусловленным особенностями расположения на границе раздела фаз, взаимодействия и движения атомов вблизи их граней: нарушением трансляционной симметрии, меньшим числом соседних атомов более сильными анизотропией и ангармонизмом колебаний [17, 23]. При этом возрастает способность к адсорбции, ионному и атомному обмену, контактными взаимодействиям структурных элементов, но осложняется интерпретация поведения и свойств частиц, так как невозможно разделить их объемные и поверхностные свойства (рис. 22) [14].

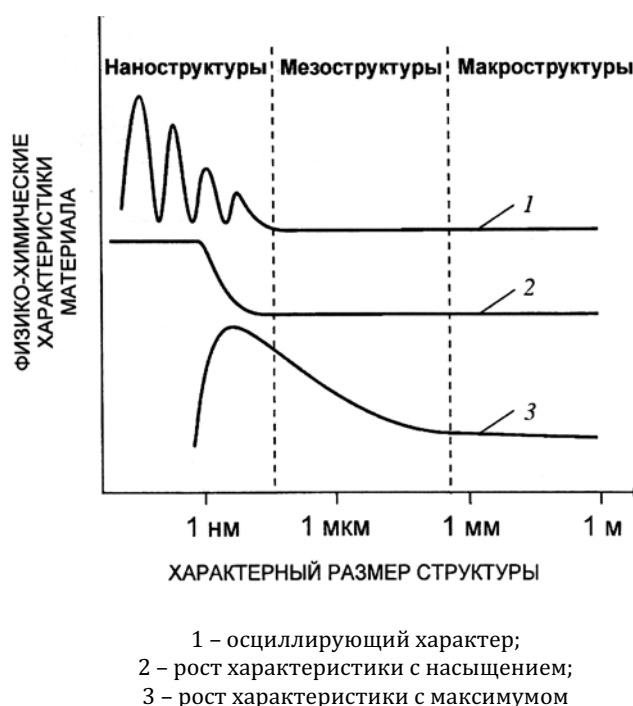


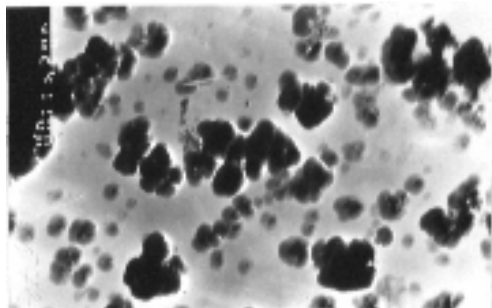
Рис. 22. Примеры специфического поведения вещества на субмикронном масштабном уровне

В соответствии с предпосылками, изложенными В.С. Ивановой [23], можно считать, что в общем случае агрегирование частиц связано с самоорганизацией приблизительно равных объектов, стремящихся к более выгодной координации структуры. Радиус действия сил, стабилизирующих частицы в условиях сверхкритического синтеза гидроксидных частиц алюминия, достигает от 100 до 1000 нм, что отражается на размере и форме частиц (рис. 23).

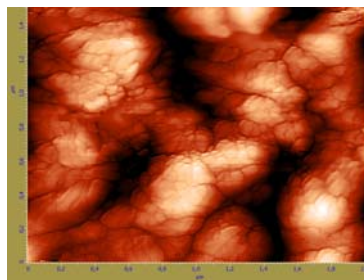
Синтезируемые порошки, независимо от фазового состояния, обладают отличной формованием — даже без связки при малых давлениях прессования ($<1 \text{ т/см}^2$) позволяют получать прессовки, имеющие прочность на сжатие $\sim 5 \text{ МПа}$, что позволяет их транспортировать на дальнейшие технологические операции (например, спекание) с сохранением формы изделий.

Формование изделий из порошков может осуществляться по разным технологиям: литьем под давлением, изостатическим прессованием, статическим прессованием, гидродинамическим и импульсным. Отметим, что у истоков разработки и освоения импульсных технологий в рамках не только Беларуси, но и бывшего СССР находился Олег Владиславович Роман.

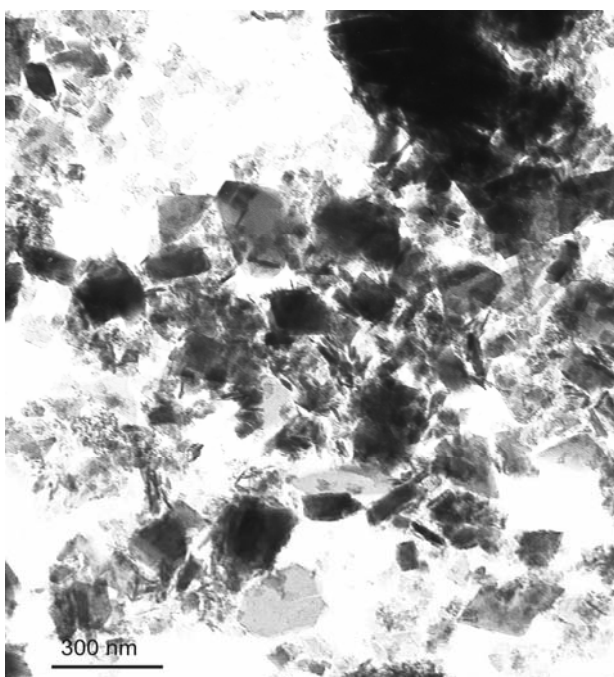
По сравнению с обычными порошками исследуемые порошки обладают большей адгезионной (аутогезионной) активностью, что приводит к повышенной склонности к агрегированию. Каждая частица находится под действием системы внутренних и внешних сил и вызываемых ими прилагаемыми извне нагрузками и гравитационными силами. Внутренние поля создаются межчастичными силами, связанными со структурными компонентами материала, т.е. отдельными нано- и ультрадисперсными частицами. Плотность прессовок из конгломератов ультрадисперсного порошка AlOOH ($d_{\text{ср}} \leq 1,3 \text{ мкм}$), мало зависит от давления (изменяется всего на 0,5 %). При этом плотность прессовок образцов из бемита или смеси корунда с бемитом значительно выше, чем плотность прессовок из крупного порошка корунда, а разность в плотностях прессовок становится более заметной при уменьшении давления. Структура образцов, оцениваемая по морфологии поверхности, характеризуется однородностью, отсутствием раковин и пустот. При больших увеличениях ($\times 20\,000$) можно наблюдать пустоты в виде арок, образованных между агломератами, имеющими место в исходной шихте.



а



б



в



а, в – электронная просвечивающая ПЭМ (ТЭМ) микроскопия;
б – сканирующая СЭМ микроскопия

Рис. 23. Структура порошка бемита

При гидродинамическом и изостатическом прессовании, отличающихся от статического прессования отсутствием трения частиц порошка о стенки пресс-формы, плотность прессованного материала практически однородна по объему образца.

При импульсном прессовании достигается большая плотность при более мелкозернистой структуре, что достигается за счет передачи агломератам из наночастиц кинетической энергии, которая в свою очередь приводит к деградации межчастичных связей в самом агломерате. Сверхзвуковые колебания, распространяющиеся при импульсном прессовании порошка, длина волны которых соизмерима с размерами порошков приводит к ослаблению связей между частицами наноразмерного и микрометрового диапазонов, к разрушению агломератов, что в последующем позволяет получать более плотную и мелкозернистую структуру (рис. 24).

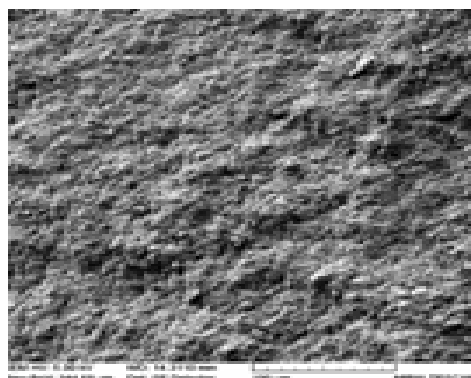


Рис 24. Морфология поверхности излома образца из γ -AlOOH, полученного методом импульсного прессования

В таблице 12 приведены свойства керамических композиционных материалов с участием бемита и матричных оксидов алюминия (глинозем, корунд), полученных различными методами консолидации.

Таблица 12. Влияние способов получения на свойства материала

Метод получения	Величина давления, МПа	Температура спекания, °С	Плотность материала, г/см ³	Предел прочности на сжатие, МПа	Средний диаметр зерен, нм
Метод полусухого прессования	15	1250	1,3	8,0	<100
	20	1580	1,6	22,0	<100
	30	1580	1,8	24,0	<100
	35	1580	1,8	25,0	<100
	30	без спекания	1,5	5,0	<100
Литье под давлением	20 мм.рт.ст.	1200	1,85	11,0	<100
	30 мм.рт.ст.	1700	2,8	25,0	<100
	-«-	1580	2,8	25,0	<100
	-«-	1700	2,65	25,0	<100
	С участием минерализирующих добавок	1450	3,2	25,0	<100
Импульсное прессование	400	1580	3,5	25,0	≤50
Изостатическое прессование	250	1580	3,4	25,0	≤50
Гидродинамическое прессование	0,1-0,5 ГПа	1580	3,5	25,0	≤100

Для повышения показателей физико-механических свойств и ликвидации известного «недостатка» керамических материалов, а именно низкой трещиностойкости и хрупкости, эффективным является композитный подход к формированию ее структуры. При этом использование компонентов различающихся по составу, геометрии, плотности или фазовому составу мо-

жет дать эффект, равносильный созданию нового материала, условия эксплуатации которого предполагают воздействие высоких нагрузок, температур, агрессивных сред. Изделия, предназначенные для эксплуатации в разных условиях, изготавливаются из композитов и предполагают различия по структуре и геометрии компонентов. Эти различия могут играть как «положительную» (упрочняющую), так и отрицательную (снижающую прочность) роль. В связи с существенным разбросом и многофакторной зависимости физико-механических свойств керамических материалов и эксплуатационных параметров изделий из них, необходимо проводить вероятностную оценку разрушения как меры прочностной надежности δ_0

$$P_v(\delta_3) = 1 - \exp(-1/V_c \rho_v (\delta_3 - \delta_0))^m / -\delta_{\min})) d_v, \quad (2)$$

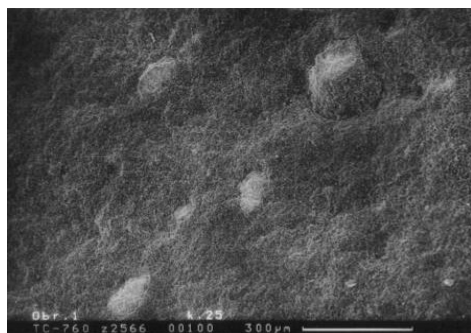
где δ_3 – эквивалентное приведенное напряжение, характеризующее прочность элементарного объема материала d_v при конкретной температуре T (теоретическая);

m – модуль Вейбулла;

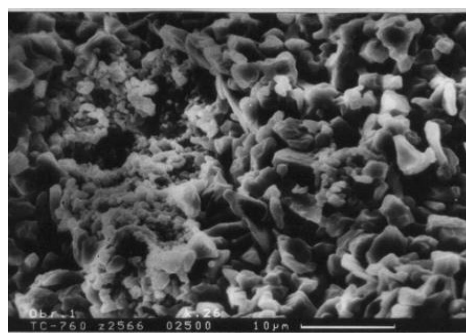
$\delta_0, \delta_{\min}$ – характеристическая и минимальная прочность образцов объемом V_c .

Статистическое моделирование пористой структуры основано на механическом подходе и позволяет определить локальные напряжения и перемещения в материале, для которого был проведен статистический анализ [24, 25]. На основании модели материала, содержащего единичное волокно, строилась модель материала с множеством волокон с учетом фактора взаимного влияния. Статистические модели построены с учетом модели Вейбулла, согласно которой элементарный структурный объем керамического материала имеет прочность наиболее слабой своей части, характеризующейся дефектами наибольших размеров [26]. Отличие разработанных моделей в том, что впервые для материалов со стеклокерамической пористой матрицей на основе структурного и фрактографического анализа разработана модель, произведена имитация механизмов разрушения, которая позволила учесть, синтезировать и связать разнообразные экспериментальные данные о последовательности актов разрушения и обосновать допущения, принятые при моделировании [17].

Для рассматриваемого материала нанокompозита (НКМ) дискретными или армирующими компонентами являются глобулы из наноструктурированных частиц бемита или наноразмерные покрытия на алмазных зернах (АКМ) (рис. 25). Как АКМ, так и НКМ могут содержать поры. Пора рассматривается как армирующий компонент, введенный в материал с целью изменения его функциональных свойств, что не всегда является синонимом «упрочняющий».



а



б

а × 1000; б × 2500

Рис. 25. Микроструктура композиционного материала на основе корунда с содержанием 5 % наноструктурированного бемита

На уровне компонентов рассматриваемого композита формируются прочностные свойства, поэтому уже на стадии проектирования изучался процесс его разрушения. В теоретическом плане процесс разрушения исследовался с применением метода структурно-имитационного моделирования, опирающегося как на кинетическую концепцию прочности, согласно которой раз-

рушение материала развивается во времени или с увеличением нагрузки, так и на структурные представления о микромеханизмах разрушения. Прогнозирование прочностных характеристик композита осуществлялось при принципиальном учете структуры материала на всех достигнутых в процессе экспериментального исследования уровнях с применением методов статистического моделирования и использованием алгоритмов компьютерной имитации микро - и макро-механизмов разрушения. При проведении теоретических исследований и расчетов структуры композита использовались разработки и научные подходы, предложенные сотрудниками ИМета им. Байкова, основанные на положениях механики композитов, отличающейся от классической механики учетом структуры компонентов [15-17].

В данной работе при упоминании макроуровня - подразумевается структура и процессы, происходящие в НКМ в целом или в объеме, включающем большую часть компонентов; при рассмотрении микроуровня - структура отдельных компонентов, в которых в результате происходящих процессов образуются дефекты, сравнимые по размеру с компонентами НКМ (например, разрушение отдельных компонентов при распространении трещин и т.п.) - возникновение трещин, пор на границах соединения компонентов и в матрице.

Уровни отличаются размерами структурообразующих элементов: зерен матрицы глинозема или корунда 5-20 мкм, микроглобул из бемита 0,5-5 мкм, частиц бемита до 0,01 мкм. Структурообразующие элементы матрицы в зависимости от их размеров и количественного соотношения формируют систему пор на соответствующих уровнях.

Структурным уровням соответствуют различные уровни причинно-следственных связей: детерминистский, статистический и квантовый.

Подводимая механическая энергия (при хрупком разрушении) расходуется в основном на создание новых поверхностей раздела при нормальном отрыве в условиях плоской деформации. Остальная часть тратится на создание дефектов структуры и рассеяние (диссипацию). Скорость процесса отвода (поглощения) энергии у распространяющейся трещины меньше скорости ее перемещения, которая в хрупких материалах очень высока. В условиях циклического нагружения наибольшее внимание уделено моменту начала катастрофического разрушения. В общем случае ответ на этот вопрос учитывает скорость нарастания напряжений, скорость их релаксации на фоне внешних воздействий и внутренних взаимодействий между компонентами НКМ и распространяющейся трещиной. В конкретном случае НКМ для повышения трещиностойкости возможно введение определенных дефектов – в виде пор, при этом допустимо некоторое падение прочности. Характеристики пористости должны при этом превосходить по влиянию имеющиеся дефекты структуры и этим самым снизить разброс значений прочности. Необратимая деформация сопровождается течением вещества без нарушения сплошности. Величина такой деформации (определяемой как пластическая и вязкая) зависит от времени приложения нагрузки. Другой вид неупругой деформации имеет место для НКМ, как для многофазных и пористых материалов, в которых необратимая деформация обеспечивается локальным разрушением перемычек между зернами. Эти деформации не связаны с течением вещества и практически не зависят от времени нагрузок [27].

Изучение морфологических особенностей поверхностей разрушения методами сканирующей электронной микроскопии позволяет воспроизвести качественную картину процесса разрушения и определить условия, при которых оно происходит. Морфология поверхности излома НКМ, испытанного на изгиб, представлена на рисунке 26.

Различие в скоростях при передвижении трещин фиксируется по ступенькам на поверхности разрушения. Особое значение приобретает прочностные и деформационные свойства матричного материала в зонах соединения компонентами. Эти зоны являются наиболее нагруженными и отличаются плотностью (в связи с ограниченным пространством между глобулами нанодисперсных частиц) от плотности в "свободном" состоянии.

Нагруженная матрица содержит трещины. При равномерном распределении напряжений разрушение вызывает самая опасная трещина, характеризуемая критической длиной $l_{\text{крит}}=2s$. Наличие концентраторов напряжений и масштабный фактор приводят к разной величине разрушающего напряжения в отдельных объемах матрицы, что определило статистический подход к установлению основных зависимостей между распределением прочности матрицы и количеством трещин содержащихся в ней. Вероятность сквозного прохождения трещиной заданного микрообъема – фрагмента КМ задавалась аналитической функцией, зависящей от числа циклов приложения нагрузки с учетом амплитуды напряжений. Учитывался масштабный фактор, влия-

ние которого проявляется в том, что акты разрушения происходят тем позже, чем меньше размеры структурных компонентов композиции, что свидетельствует о роли абсолютных размеров компонентов композиционного материала [28].

При некотором оптимальном уровне пористости наблюдается упомянутое выше накопление повреждений на микроструктурном уровне (рис. 27).

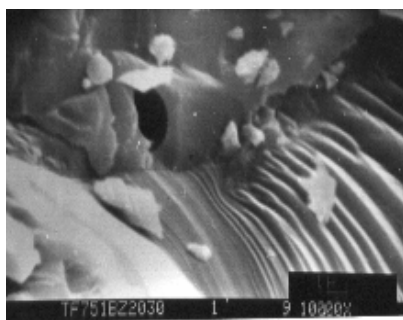


Рис. 26. Морфология поверхности разрушения НКМ

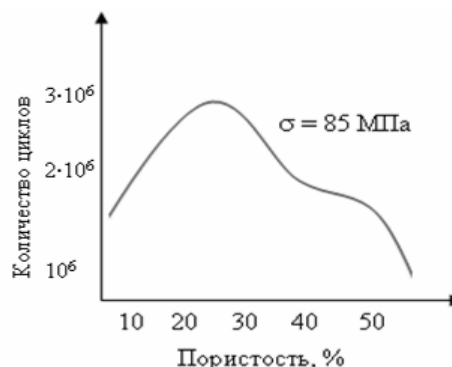


Рис. 27. Влияние пористости на циклическую прочность

Принципиально важным для количественной оценки физико-механических характеристик НКМ является правильное отражение природы взаимодействия между компонентами. В соответствии с физико-химической теорией прочности дисперсных систем П.А. Ребиндера [29], прочность АКМ при растяжении рассчитывается по формуле

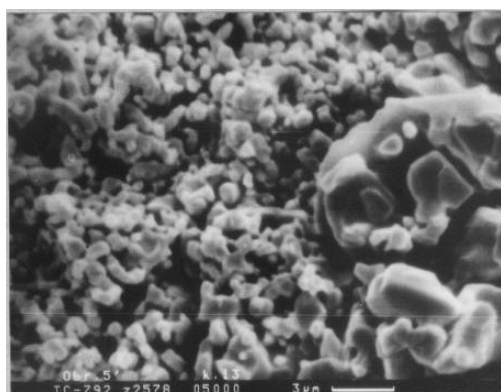
$$\sigma = p_k \cdot n_k, \quad (3)$$

где p_k – сила связи в контакте между компонентами композиционного материала;

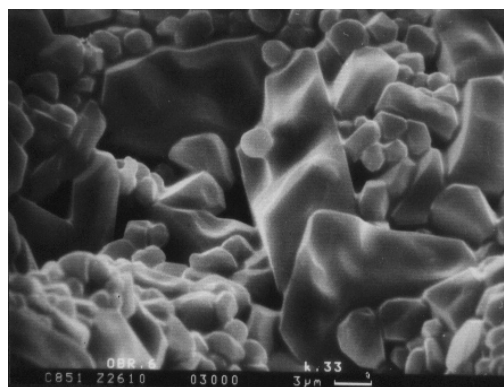
n_k – количество контактов в единице площади этого материала.

Прочность связи определена по известным выражением, отражающим закон Кулона для электрических зарядов [30].

Степень физико-химического взаимодействия компонентов отражает влияние технологических параметров изготовления НКМ и изделий из него и влияет на вид поверхности разрушения определяемый при исследованиях фрактограмм разрушенных поверхностей (рис. 28).



а



б

а – температура спекания 1650 °C (× 5000);
б – температура спекания 1500 °C (× 3000)

Рис. 28. Морфология поверхности разрушения в зоне контакта глобул с матричным материалом при разной прочности связи между компонентами НКМ:

Механизм благоприятного влияния наноразмерных компонент в НКМ заключается в улучшении свойств не только трещиностойкости, но и других свойств: твердости, пористости, проницаемости, повышении каталитических свойств и т.п.

Предварительная оценка влияния модифицирующих добавок бемита на свойства материалов различного назначения представлена на рисунке 29.

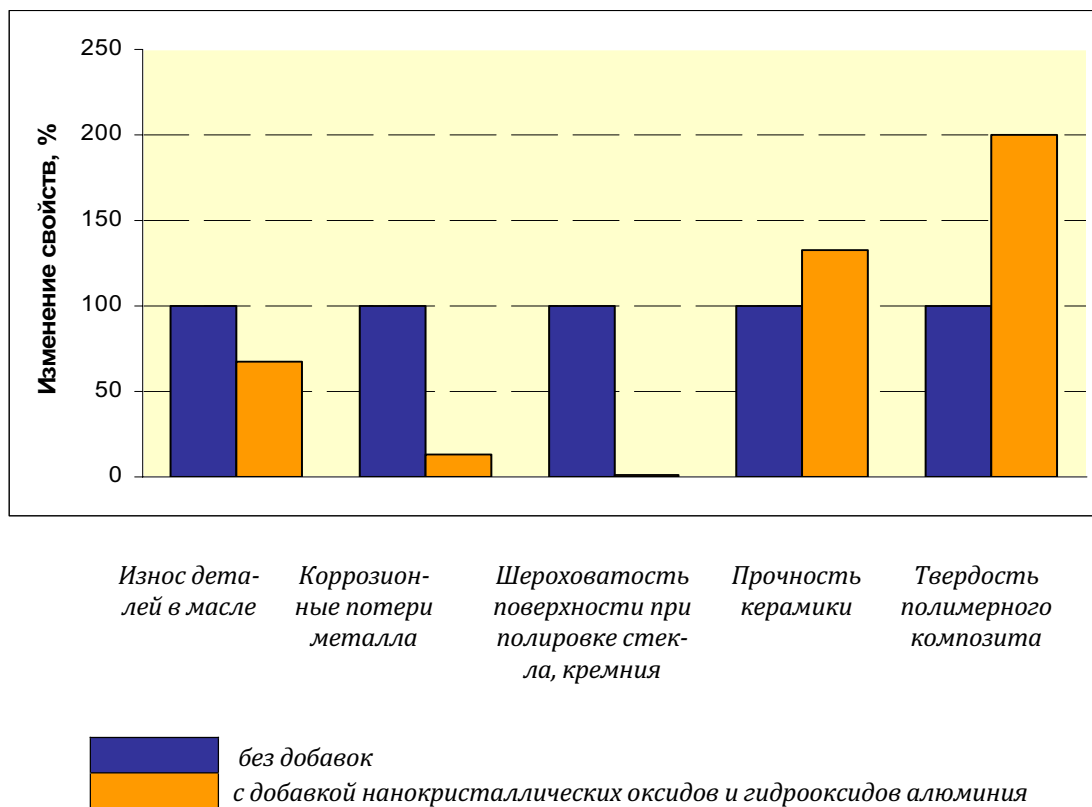


Рис. 29. Эффективность применения нанокристаллических материалов в различных областях

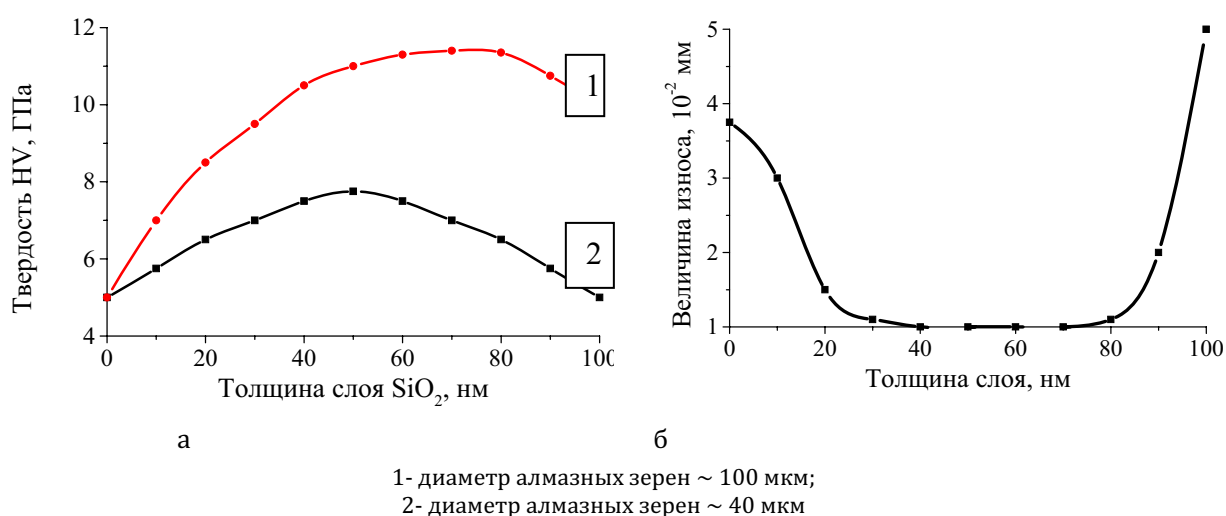


Рис. 30. Зависимость твердости (а) и износа (б) от толщины слоя покрытий на алмазных зернах при концентрации 100 %

С точки зрения стойкости инструмента предпочтительным является состав $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ в виде тетрагональной модификации, как повышающий одновременно вязкость разрушения в условиях вибрационных динамических нагрузок и обеспечивающий сведение до минимума износ рабочей поверхности (рис. 31).

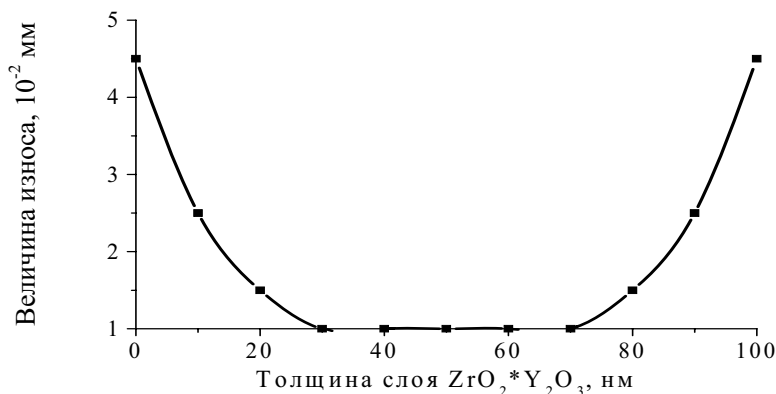


Рис. 31. Зависимость износа рабочей поверхности абразивного круга из алмазосодержащего композиционного материала с концентрацией алмазного зерна 100 %, зернистостью алмазного зерна 60/40 от толщины покрытий на алмазных зернах

На основе изучения процессов разрушения материалов и анализа зависимостей рабочих характеристик изделий разработаны принципиальные модели АКМ и НКМ, структуры которых приводят к замедлению и даже прекращению развития разрушения материала, повышению физико-механических свойств и улучшению эксплуатационных характеристик (рис. 32).

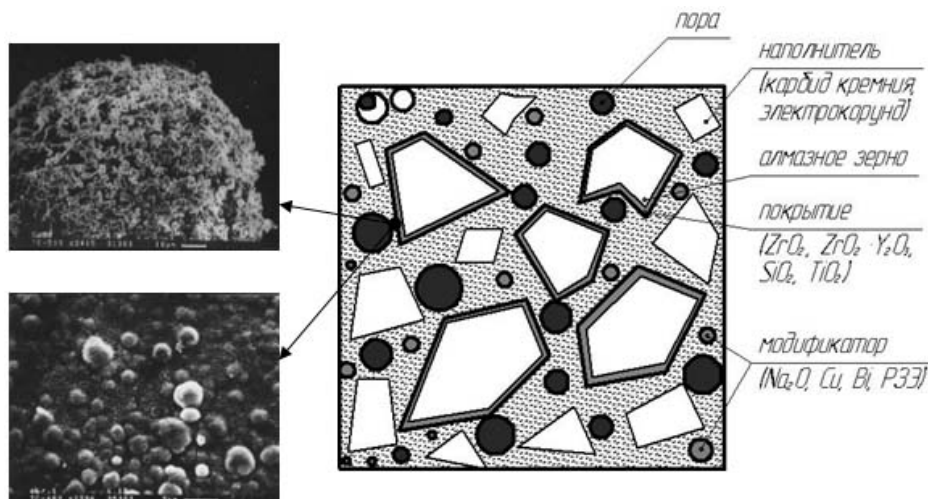


Рис. 32. Структурная модель АКМ с модифицирующими и активирующими наноконпонентами и пористой матрицей

Предложены технологические решения синтеза нанодисперсных порошков оксидов и гидроксидов алюминия и материалов на их основе. В основе технологии получения порошков использован метод гидротермального синтеза.

Показана необходимость нанесения нанопокровов на алмазные абразивные зерна, связанная с нарастающими требованиями к инструменту по абразивной способности, технологиче-

ским и эксплуатационным температурам. Материалом покрытий, решающим поставленную задачу служит сложная смесь оксидов из SiO_2 , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$.

Установлены и оптимизированы технологии нанесения наноразмерных покрытий на алмазные зерна: золь-гельная – для SiO_2 и метод молекулярного наслаивания – для TiO_2 , ZrO_2 , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$. Синтез планируемых фаз осуществляется путем введения катионов растворимых солей металлов.

Установлены закономерности формирования наноразмерных покрытий на алмазных зернах, определяющиеся структурными и морфологическими факторами алмаза. Толщина покрытий может варьироваться от 6 до 100 нм.

Разработанные материалы позволяют модифицировать их свойства, улучшить технологические параметры и активировать ряд сопутствующих процессов.

Синтезированные порошки могут использоваться в исходном состоянии и в виде модификаторов и активаторов при получении пористых и высокоплотных материалов различными технологиям формования: от статических до импульсных. Применение наноструктурированных порошков оксидов и гидроксидов алюминия, полученных методом гидротермального синтеза, в качестве добавки в масла, коррозионные и абразивные составы, для фильтрации жидких сред показало положительные результаты.

4. РАЗРАБОТКА ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА

В настоящее время широкое развитие получают энергосберегающие и экологически чистые технологии. К ним можно отнести эффективную генерацию электрической энергии из водорода и органических видов топлива – технологии топливных элементов (ТЭ), в которых химическая энергия топлива непосредственно превращается в электричество. Предполагается, что данная технология получит значительный сегмент рынка по производству электроэнергии и в ряде случаев заменит традиционные производства электрической энергии [31, 32].

Для Республики Беларусь разработка топливных элементов, электрохимических генераторов (ЭХГ) и автономных энергетических установок на их основе очень актуальны в связи с отсутствием собственных природных энергоресурсов и возможностью решения многих энергетических и экологических проблем.

Основой твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) являются композиционные материалы, которые используются в качестве анода, твердого электролита и катода, и свойства которых должны отвечать строго определенным условиям эксплуатации. Решение такой сложной с научной и технической точки зрения проблемы осуществлялось в ГНУ ИПМ НАНБ и НИИ ФХП БГУ с использованием методов керамической технологии и плазменного напыления.

Нами разрабатывались ТОТЭ планарной конструкции с несущим анодом, на который последовательно наносились слои твердого электролита и катода.

Основными требованиями, предъявляемыми к анодным материалам, являются: высокая электронная проводимость, коэффициент линейного термического расширения близкий к КЛТР других составляющих элементов ТОТЭ, пористая структура (до 30% открытой пористости). Высокая пористость требуется для эффективного взаимодействия топливного газа с материалом анода, проведения окислительных реакций и отвода массы реагента.

Ni-YSZ кермет наиболее часто используется в качестве анода для топливных ячеек с YSZ материалом электролита [33]. Применение никеля обосновывается его высокой удельной электропроводности и химической стабильностью при высоких температурах. Присутствие никеля в материале анода обеспечивает дополнительное каталитическое действие на процесс окисления топлива на аноде. Стабилизированный иттрием диоксид циркония играет роль поддерживающей матрицы для металлических частиц никеля, обеспечивая их гомогенное распределение по объему анода и предохраняя их от срастания при спекании, увеличивает глубину эффективной

электролитической зоны, давая возможность ионам оксидов переходить из электролита к трехфазным границам, где присутствуют никелевый электрод, YSZ компонент и топливный газ.

Для того, чтобы электрод имел хорошую анодную активность, никелевый кермет должен иметь непрерывную структуру как никелевого, так и YSZ компонента, множество трехфазных границ и хорошее сцепление с твердым электролитом.

Для обеспечения этих условий и оптимизации свойств анода необходимо увеличивать площадь трехфазных границ Ni – YSZ – газ (топливо), что реализуется при уменьшении размеров частиц исходного порошка смеси оксидов, а, в конечном итоге, уменьшении размера зерен никеля в циркониевой матрице.

Композиционный анодный материал получали методом механического смешения исходных порошков оксида никеля и частично стабилизированного диоксида циркония в планетарной мельнице с керамическими шарами диаметром 10 мм на спирту. В процессе смешивания в течение 5 часов кроме гомогенизации происходит дальнейшее измельчение порошковой композиции с образованием очень мелких частиц даже на уровне нанометров (рис. 33 а, б) и за указанное время размер частиц составляющих компонентов усредняется и определяется в основном измельченным оксидом никеля. Мелкие частицы диоксида циркония обволакивают более крупные частицы NiO или сами агломерируются.

Рентгенофазовый анализ показал наличие линий NiO и кубической фазы диоксида циркония. Большое расширение линий подтвердило присутствие отдельных частиц порошка в наноструктурном состоянии. Физико-технологические свойства смеси приведены в таблице 13.

Таблица 13. Физико-технологические свойства порошковой смеси NiO-YSZ

Содержание Ni, масс.%	Кажущаяся плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм	Средний размер агломератов, мкм	Средний размер кристаллов, нм
30	3,0-3,1	< 1,0	2,0-4,0	86,0-145,0

Качественные заготовки анода получали методом полусухого статического прессования с последующей термообработкой на воздухе при температуре 1400-1420 °С и изотермической выдержке 2-3 часа.

При получении композиционного материала для анода особенно важно знать влияние количественного содержания оксида никеля в композиции на ее основные характеристики. При проведении экспериментов установлено, что с увеличением содержания NiO от 20 до 40 масс.% уменьшается плотность материала и, соответственно, увеличивается его пористость. Это можно объяснить худшей уплотняемостью частиц оксида никеля ввиду его более крупнозернистой структуры. Такая же примерно зависимость наблюдается и при исследовании усадки образцов. С увеличением количества NiO в смеси ее усадка уменьшается и приближается к величине усадки чистого оксида никеля. При этом необходимо отметить, что на первоначальных этапах консолидации композиционного материала большее влияние на уплотняемость и усадку оказывают технологические режимы процесса, а на конечных – процентное содержание оксида никеля.

При изучении микроструктуры спеченного композиционного материала NiO-YSZ (рис. 33 в, г) наблюдается мелкозернистая диоксидциркониевая матрица с распределенными в ней зернами оксида никеля. Причем остаточная пористость образуется как в самой матрице, так и в области зерен NiO.

На несущий анод наносится тонкий слой электролита, поэтому анод должен в идеале иметь минимальный размер пор при сохранении высокой общей пористости и проницаемости. Только в этом случае возможно сформировать цельное газоплотное покрытие. Эта задача реша-

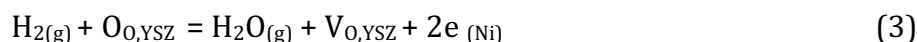
лась путем получения композита NiO-YSZ с последующим нанесением газоплотного слоя твердого электролита и создания затем мелкопористой структуры анода восстановлением оксида никеля до металлического никеля обработкой композита газообразным водородом и получения кермета в системе Ni-YSZ. Обработку водородом в закрытой нагревательной камере проводили при температуре 950 °C и выдержке 1,5 часа.

Установлено (таблица 14), что плотность образцов после обработки в водороде падает. Размер зерен спеченного анода уменьшается и вследствие этого никель более полно покрывает частицы матричного материала, т.е. диоксида циркония, таким образом, увеличивая межчастичный контакт. В то же время, используя молотые порошки с небольшим разбросом частиц по фракциям, можно получать гомогенную пористость с небольшим размером пор, образованных в основном за счет $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$ конверсии. При содержании Ni меньше 40 масс.% обеспечивается общая пористость не менее 30 %.

Таблица 14. Физико-технологические свойства кермета Ni-YSZ

Содержание Ni, масс.%	Кажущаяся плотность после спекания, г/см ³	Кажущаяся плотность после обработки в водороде, г/см ³	Линейная усадка, %
30	5,9-6,0	4,8-4,9	5-7

Структура обработанного в водороде материала несущего анода изотропная по объему, что видно из рисунка 33 д, е. Она характеризуется наличием мелкозернистой диоксидциркониевой матрицы с равномерно распределенными в ней зернами никеля. Однако, если ее сравнить с рисунком 33 в, г, то видно, что после обработки водородом пористость заметно увеличилась. Увеличение пористости произошло в основном за счет образования новых пор по всей поверхности образцов без существенного увеличения ранее имеющихся пор. Вполне очевидно, что образование новой пористости произошло за счет реакции окисления водорода, т.е. взаимодействия водорода с ионами кислорода из оксидной компоненты по реакции:



Потеря массы анодом при этом практически соответствует теоретической согласно реакции восстановления никеля из оксида: $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni}_{\text{мет}} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$, что свидетельствует об отсутствии закрытой пористости и соответственно диффузионных затруднений для доступа водорода. Граница раздела "восстановленный анод-электролит" по данным электронной микроскопии выражена отчетливо, её микроструктура не отличается от микроструктуры анода в объеме. При этом слой твердого электролита не отслаивается и не трескается. Эти результаты подтверждаются рентгенофазовыми исследованиями.

Из рентгенограмм, приведенных на рисунке 34, видно, что в композиции NiO-YSZ никель присутствует в виде окиси, образованной двухвалентным металлом, т.е. наблюдается чистый композиционный керамический материал, состоящий из оксидов никеля, циркония и иттрия. При этом оксид никеля выражается формулой NiO с концентрацией 0,261436, а частично стабилизированный диоксид циркония - формулой $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ с концентрацией 0,738564. Также установлено, что материал анода после обработки водородом представляет собой чистый кермет Ni-YSZ, т.е. произошло практически полное восстановление оксида никеля в металлический никель по реакции $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$.

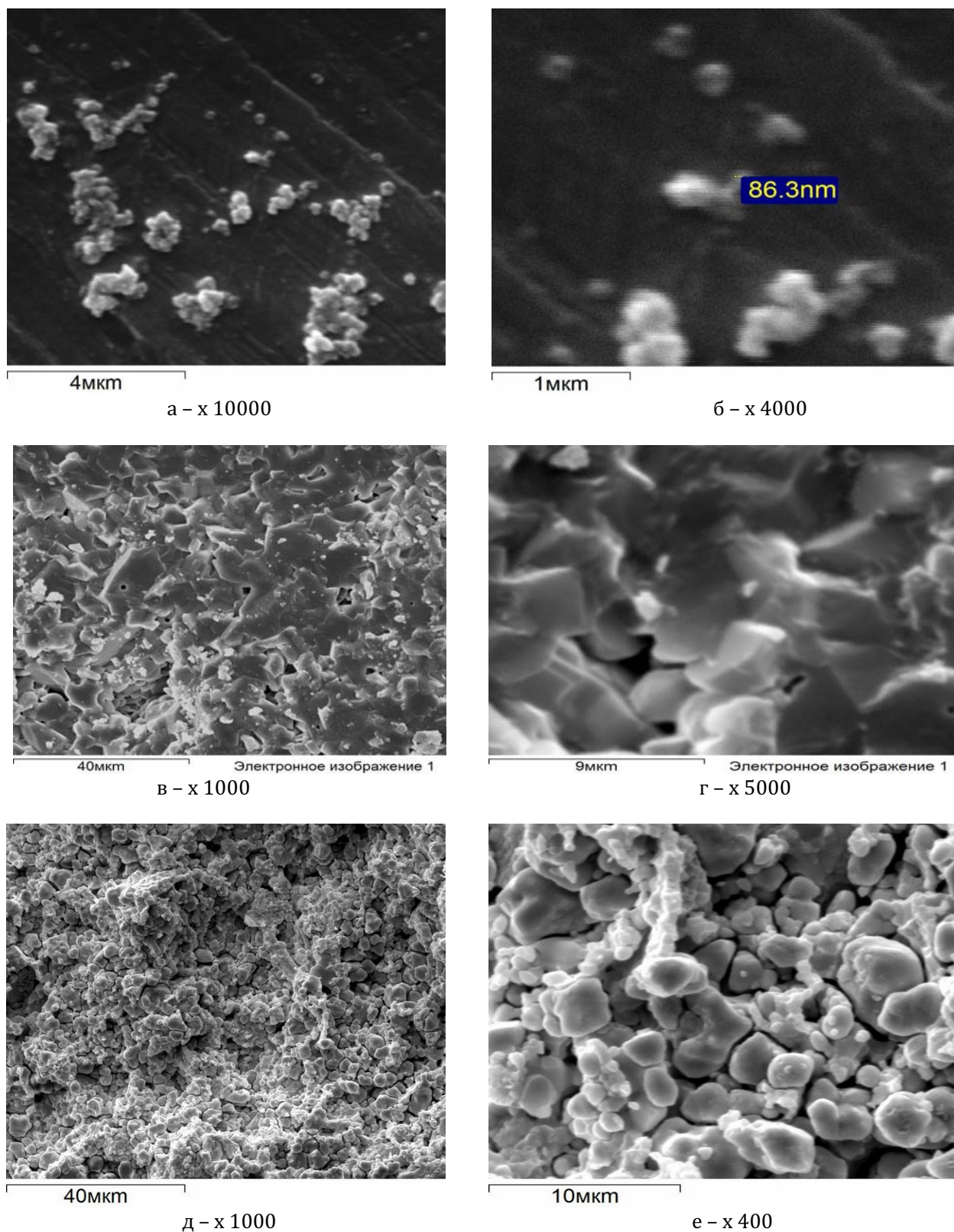


Рис. 33. Микроструктура исходной порошковой композиции NiO-YSZ (а, б) и спеченного композиционного анодного материала до (в, г) и после (д, е) обработки водородом

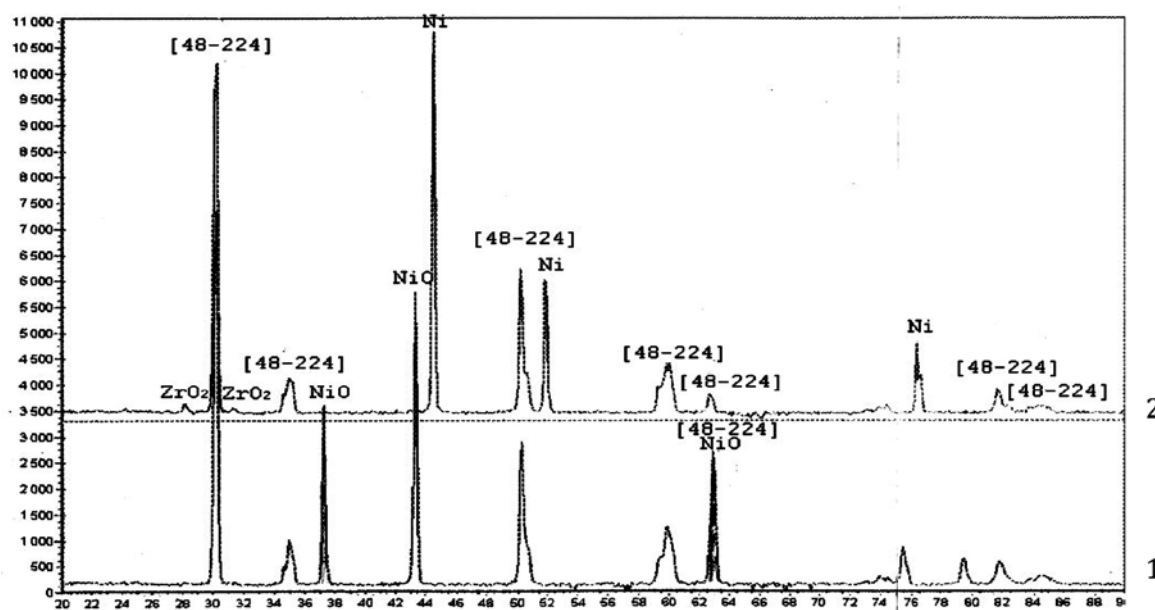


Рис. 34. Сравнение рентгенограмм и фазового состава несущего анода до (1) и после (2) обработки его водородом

При проведении исследований установлено также, что проводимость анодного состава в диапазоне температур эксплуатации ТОТЭ оставляет 150 - 620 См*см и носит слабо выраженный металлический характер. Увеличение содержания оксида никеля до 50 масс. % приводит к значительному увеличению проводимости кермета, однако величина ТКЛР возрастает до $12,5 \cdot 10^{-6}$ / К (таблица 15).

Таблица 15. - Параметры несущего анода с различным содержанием оксида никеля

Параметры несущего анода	Содержание NiO в аноде, масс. %			
	30	40	45	50
Величина ТКЛР, $\cdot 10^6$ /К, в диапазоне температур 300-1000 К	11,55	11,8	12,2	12,5
Проводимость после восстановления, См*см, при температуре 1223 К	150	250	420	680

Такая величина температурного коэффициента линейного расширения значительно (на 20 %) превышает аналогичную величину для диоксида циркония, что может привести к растрескиванию слоя нанесённого электролита в процессе термообработок. Поэтому в качестве основы для анода было принято содержание оксида никеля в 30 масс. %.

Величина линейной усадки анода после спекания составила не более ~7 % (см. таблицу 14). В ходе отработки процесса получения анода было показано, что эта величина может быть уменьшена при помощи добавления в смесь оксидов порошка оксида алюминия в количестве 2-3 масс. % с размером частиц < 10 мкм без заметного ухудшения проводимости, так как низкий ТКЛР и плохая спекаемость оксида алюминия не позволяет зёрнам YSZ агломерироваться при спекании, сохраняя при этом линейные размеры несущего анода.

Для определения электрохимических свойств полученного анода была измерена величина анодной поляризации в области рабочих температур ТОТЭ. Величина перенапряжения при плотностях тока ~ 300 мА/см² в водороде при 1223 К составила около 50 мВ, что свидетельству-

ет о высокой электрохимической активности анода при данной температуре. Однако при понижении температуры на 100 К перенапряжение резко возрастает и становится неприемлемым. Для снижения рабочей температуры ТОТЭ может быть применена активация анода, например, диоксидом церия.

Таким образом, в процессе проведенных исследований был разработан материал анода для твердооксидного топливного элемента, характеристики которого приведены в таблице 16.

Таблица 16. – Структура и свойства несущего анода

Материал несущего анода	Пористость, %	Средний размер зерен, мкм	Средний размер пор, мкм	ТКЛР, 20-1000 °С, 10 ⁻⁶ /К
30Ni – (ZrO ₂ –Y ₂ O ₃)	25-30	8-20	15-40	11,6-11,8

Важнейшим составляющим элементом ТОТЭ является твердый электролит [34], который должен обладать высокой ионной проводимостью, газонепроницаемостью, незначительной электронной проводимостью, химической стабильностью в широком диапазоне эксплуатационных условий и хорошей механической целостностью. Среди твердых электролитов, потенциально пригодных к использованию в ТОТЭ, предпочтителен диоксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ). С одной стороны диоксид циркония обладает способностью пропускать кислород при температурах более 800 °С, с другой стороны, данный материал характеризуется чрезвычайно низкой электронной удельной электропроводностью. При этом наибольшей ионной проводимостью в широком диапазоне парциальных давлений кислорода обладает кубическая фаза диоксида циркония, частично стабилизированного 3 или 8 мол. % Y₂O₃.

Сложность решаемой задачи по получению высокоэффективных ТОТЭ определяется необходимостью получения газоплотного слоя твердого электролита на высокопористом электроде. В настоящее время на разных стадиях исследования находятся более десятка технологических процессов. Некоторые из них используются для изготовления твердого электролита в виде монолитного несущего элемента для трубчатой или планарной конструкции ТОТЭ (dry pressing, isostatic pressing, extrusion, slip coating, tape casting, tape calendering). Однако наиболее перспективны при изготовлении твердооксидного топливного элемента тонкопленочные технологии, использующие многочисленные методы осаждения или напыления различной толщины покрытий на несущий электрод (electrophoretic deposition-EPD, chemical vapor deposition-CVD, electrochemical vapor deposition-EVD, directed vapor deposition - DVD, laser deposition, sol-gel deposition, screen printing, plasma spraying, magnetron sputtering, ion plating) [35].

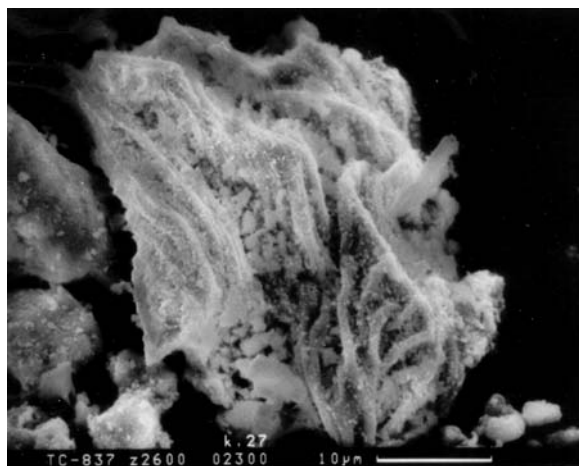
При таком многообразии методов получения тонкопленочных ТОТЭ необходимо отметить наиболее перспективные из них, которые по ряду своих достоинств находят все более широкое применение при изготовлении ЭХГ. Это осаждение покрытий из газовой фазы, плазменное и магнетронное напыление. Разработанная в ИПМ НАНБ и НИИ ФХП БГУ концепция получения топливного элемента методами керамической технологии и плазменного напыления [36,37] обладает очевидными преимуществами: возможность получения строго заданного химического состава слоя электролита, высокая скорость осаждения, возможность регулирования пористости и фазового состава осаждаемого покрытия, возможность получения градиентных слоев. Кроме того, предполагается, что процесс плазменного напыления перспективен с точки зрения сокращения общих затрат при производстве топливных ячеек.

Исследования и оптимизация параметров плазменного напыления частично-стабилизированного диоксида циркония на подложку из несущего анода проводились по пористости и фазовому составу наносимых покрытий. Для этой задачи использовали порошок ZrO₂–7,2 масс.%Y₂O₃, полученный нитратным методом.

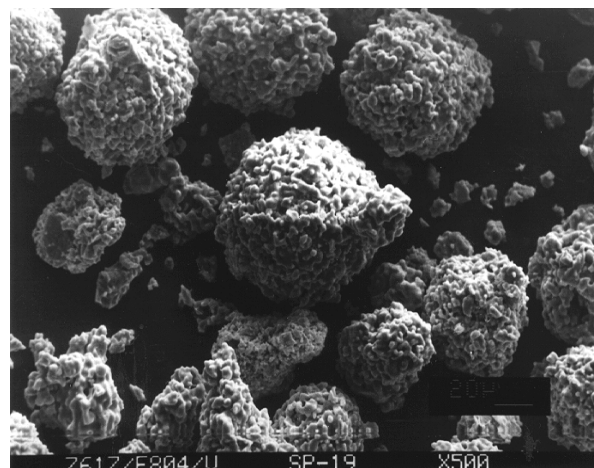
Исследования морфологии поверхности порошка и анализ его структуры показали, что частицы порошка ZrO₂-Y₂O₃, представляют собой сплавленные мелкие исходные компоненты (рис. 35 а). Рельеф поверхности частиц характерен для процессов механического размолла. Для использования в установках плазменного напыления из таких частиц формируют спеченные конгломераты (рис. 35 б), структура которых является достаточно плотной.

При изучении процесса плазменного напыления в качестве основных варьируемых параметров при нанесении покрытий применяли:

- дистанцию напыления – от 100 до 120 мм;
- ток дуги – от 500 до 600 А.



а – х 2000



б – х 500

а – порошок, полученный нитратным методом;
б – спеченные конгломераты из исходного порошка

Рис. 35. Морфология частиц исходного порошка ZrO_2 -7,3 масс.% Y_2O_3

Свойства полученных покрытий приведены в таблице 17.

Таблица 17. Свойства плазменных покрытий из диоксида циркония

Режимы нанесения покрытия	Свойства напыленных покрытий	
	пористость, %	микротвердость, ГПа
Дистанция напыления – 120 мм, ток дуги –500 А	16-18	1150-1200
Дистанция напыления – 110 мм, ток дуги –550 А	10-12	1250-1300
Дистанция напыления – 120 мм, ток дуги –600 А	5-6	1400-1450

Очень важной характеристикой твердого электролита является его фазовый состав. Так как известно, что наилучшей кислород-ионной проводимостью обладает кубическая фаза диоксида циркония, то мы стремились определить содержание этой фазы в покрытии методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма исследованного образца приведена на рисунке 36.

Из представленного рисунка и сравнения рентгенограммы образца с эталоном можно сделать вывод, что основной фазой является Zirconium Yttrium Oxide $\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ [82-1246] cubic, однако Zirconium Yttrium Oxide $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}$ [82-1244] tetragonal также присутствует.

Использование составов ZrO_2 - Y_2O_3 с содержанием Y_2O_3 более 10 масс. % (стабилизирующих кубическую фазу в более широком диапазоне температур при быстром остывании из расплава) удорожает стоимость исходных порошковых материалов для нанесения покрытий.

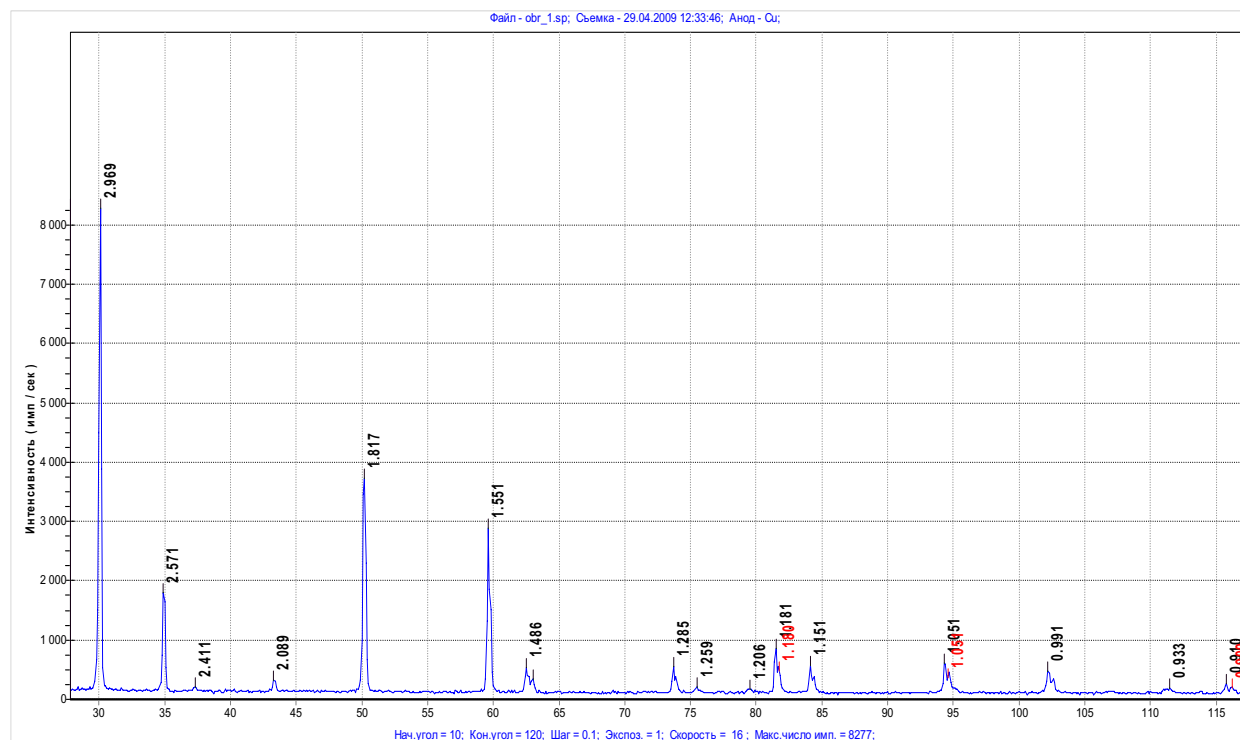


Рис. 36. Рентгенограмма слоя твердого электролита на подложке из кермета несущего анода

Поэтому для формирования слоев электролита с заданным фазовым составом вместо охлаждения покрытия использовался предварительный подогрев образцов от комнатной температуры до 700 °С.

Исследование свойств полученных покрытий при различных уровнях предварительного подогрева подложки показали (таблица 18), что при температуре до 500 °С на подложке формируется покрытие с преобладающим содержанием тетрагональной фазы {99 % - (t-ZrO₂), 1 % (m-ZrO₂)}. При дальнейшем повышении температуры предварительного подогрева подложки, начиная с T=600 °С, на подложке формируется покрытие с преобладающим содержанием кубической фазы.

Таблица 18. Фазовый состав покрытия ZrO₂-Y₂O₃ в зависимости от температуры предварительного подогрева подложки

Температура подложки, °С	Фазовый состав, %		
	тетрагональная	кубическая	моноклинная
500	99,0	-	1,0
600	-	95,6	4,4
700	-	96,8	3,2

Количественное содержание кубической фазы с дальнейшим повышением температуры подогрева подложки увеличивается и при T = 700 °С составляет 96,8 %.

Напыленный слой твердого электролита подвергался дополнительному высокотемпературному отжигу для увеличения его плотности и обработке водородом для восстановления никеля из оксида никеля.

Исследования структуры несущего анода с нанесенным слоем твердого электролита в поперечном сечении (рис. 37) показали, что толщина слоя твердого электролита составляет 83-85 мкм, что находится в пределах оптимальных значений.

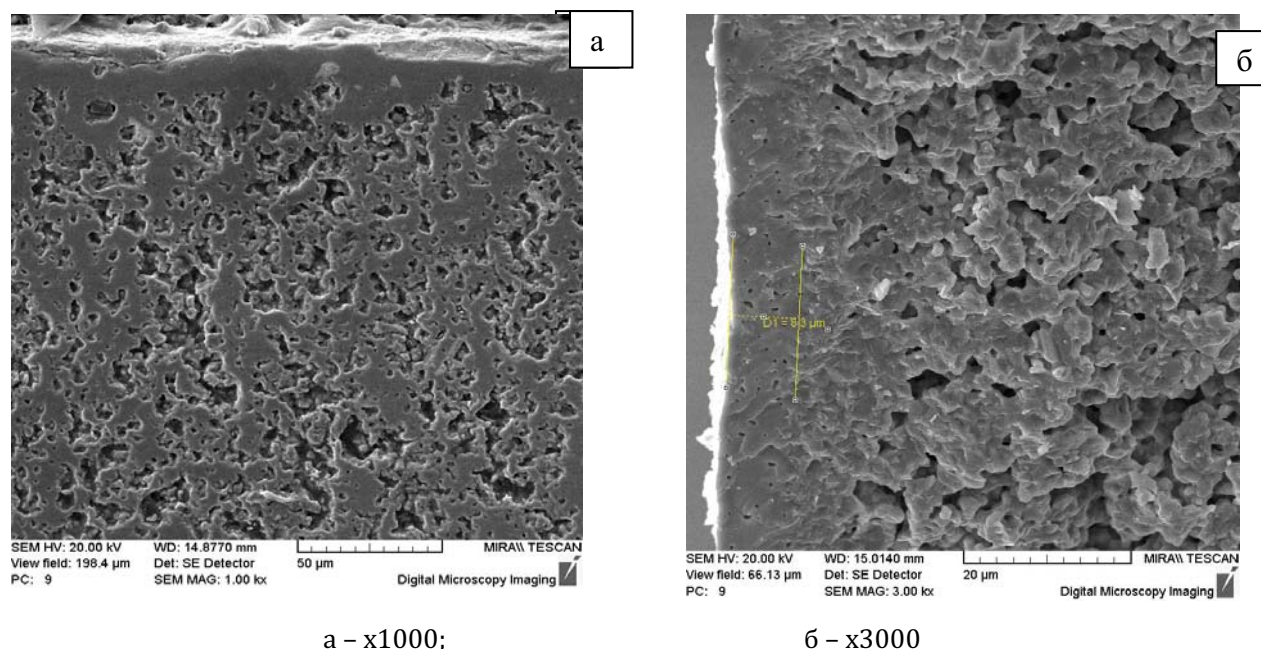


Рис. 37. Структура твердооксидного топливного элемента в поперечном сечении с определением толщины слоя твердого электролита

Методом микрорентгеноспектрального анализа проведено картирование поперечного сечения ТОТЭ для определения характера распределения химических элементов в структуре образца для подтверждения его химического состава. Картирование производилось по элементам, входящим в состав твердого электролита и несущего анода, т.е. Y, Zr, O, Ni, как по отдельности, так и с наложением изображений на один кадр. Картирование показало, что Zr и Y наиболее полно распределены в твердом электролите, никель – в несущем аноде, кислород распределен равномерно по всей структуре.

Поры в твердом электролите очень маленькие, в пределах до 1,0 мкм их количество составляет 97,44 %. Остальные поры не превышают размер 2,0 мкм и в пределах 1,0-2,0 мкм их всего 2,56 %. В то же время несущий анод имеет открытую пористость для проникания рабочего газа до границы раздела твердый электролит – анод, где происходит реакция соединения протонов водорода с ионами кислорода с образованием воды. Эта пористость ограничена 25-30 %, чтобы активно проходил процесс каталитического разложения водорода на протоны и электроны.

Основную пористость (98,20 %) составляют поры с размером до 50 мкм. В остальном исследованном интервале размеров пор от 50 до 450 мкм их число составляет от 0,01 до 0,96 % в каждом интервале, суммарно всего 1,8 %.

При исследовании физико-механических свойств твердооксидного топливного элемента после оптимизации технологических параметров установлено, что температурный коэффициент линейного расширения находится в пределах $11,2-11,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, предел прочности при сжатии 950-1020 МПа. Оба эти показателя, в первую очередь предел прочности при сжатии, определяются в основном свойствами несущего анода, в то время как тонкие слои твердого электролита и катода влияют лишь незначительно.

Таким образом, в процессе проведенных исследований был получен твердый электролит для твердооксидного топливного элемента, основные характеристики которого приведены в таблице 19.

Таблица 19. Структура, фазовый состав и свойства слоя твердого электролита

Материал твердо- го электролита	Содержание кубической фазы $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$, %	Пористость, %	Толщина слоя, мкм	ТКЛР, 20-1000 °С, 10 °/К
ZrO_2 - 7,2 масс.% Y_2O_3	96,8-98,8	2,0-3,0	60-120	9,2-11,5

Выбор катодного материала зависит от цели использования топливной ячейки, состава керамического материала электролита, температуры эксплуатации, электрохимической конструкции ячейки и используемого метода производства. Катоды выполняются с пористой структурой для того, чтобы способствовать быстрому переносу массы газа.

Желательными характеристиками катода для топливной ячейки должны быть высокая химическая активность, высокая электрическая проводимость и низкое поляризационное сопротивление контакта электрод-электролит, химическая и термомеханическая совместимость его с электролитом, химическая и термодинамическая стабильность под воздействием анодных и катодных реакций в интервале рабочих температур и давлений высокотемпературного электрохимического генератора, наличие смешанной ионно-электронной проводимости, устойчивость к примесям в топливе или окислителе и структурная стабильность в процессе длительной эксплуатации. При использовании твердого электролита на основе YSZ наиболее перспективными катодными материалами, отвечающими отмеченным выше требованиям, являются манганиты редкоземельных элементов, легированные щелочноземельными металлами и, в частности, твердый раствор $La(Sr)MnO_{3-\delta}$ [33]. Кроме того, коэффициенты термического расширения манганитов близки к ТКЛР стабилизированного диоксида циркония, что позволяет предполагать их высокую механическую прочность в широком диапазоне рабочих температур.

Первоначально образцы порошка манганита лантана-стронция $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,5$) синтезировали по стандартной керамической технологии с использованием оксида лантана, карбоната стронция и ацетата марганца в качестве исходных компонентов. Рентгенофазовый анализ полученных образцов подтвердил образование в исследованной концентрационной области твердых растворов с искаженной структурой перовскита. Увеличение содержания стронция приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки. Следует отметить, что при $x=0,5$ имеет место фазовый переход из ромбоэдрической в кубическую структуру. Параметры элементарной ячейки и результаты дилатометрических исследований твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ представлены в таблице 20.

Таблица 20. Свойства твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$

x	Параметры элементарной ячейки A, нм; α , °	Температурный коэффициент линейного расширения, (320-1100 К), $\cdot 10^6 / K$
0,1	$A=0,5470$; $\alpha=60,61$	10,4
0,2	$A=0,5470$; $\alpha=60,65$	7,7
0,3	$A=0,5467$; $\alpha=60,51$	10,9
0,4	$A=0,5448$; $\alpha=60,10$	11,7
0,5	$a=0,3865$	12,3

Результаты исследования электропроводности керамического материала $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,5$) приведены на рисунке 38.

Во всем исследованном температурном интервале электропроводность возрастает с увеличением содержания стронция ($x=0,1-0,4$). Введение стронция в подрешетку лантана компен-

сируется по заряду образованием ионов Mn^{4+} . Перенос заряда в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ протекает по механизму захвата малых поляронов. Увеличение концентрации ионов Mn^{4+} приводит к возрастанию концентрации носителей заряда и соответствующему увеличению электропроводности. Образование ионов Mn^{4+} также объясняет уменьшение параметра решетки твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с увеличением концентрации стронция, поскольку ион Mn^{4+} имеет меньший радиус, чем Mn^{3+} .

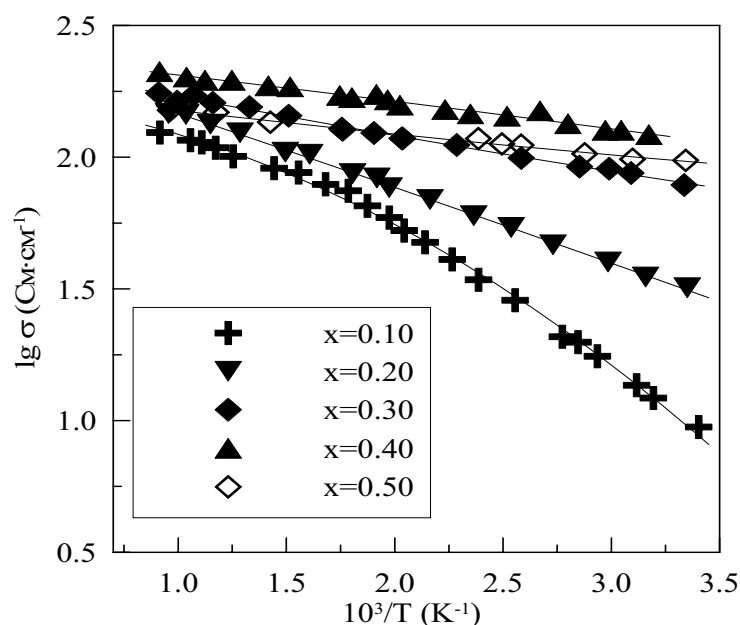


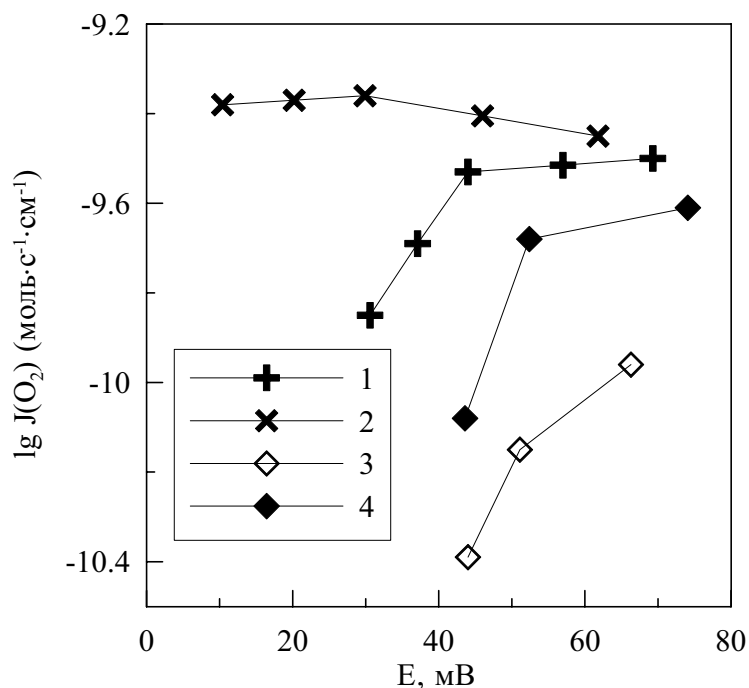
Рис. 38. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Следует отметить, что для образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ электропроводность несколько ниже, чем для $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$. Однако снижение концентрации лантана целесообразно для предотвращения образования запорных слоев на границе электрод (манганит лантана-стронция)/твердый электролит (стабилизированный диоксид циркония). Поэтому в дальнейшем в качестве катодного материала для топливной ячейки был выбран твердый раствор $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$.

Для определения транспортных свойств выбранного состава была исследована его проницаемость по кислороду. Результаты исследования газоплотных керамических мембран на основе $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ приведены на рисунке 39.

При этом было найдено, что нанесение платиновых слоев на поверхность мембран $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ приводит к увеличению кислородопроницаемости. Этот факт подтверждает наличие значительного влияния скорости поверхностного обмена кислорода на процесс кислородного транспорта в манганитах. Нанесение платиновых слоев на поверхность соответствующих керамических мембран приводит к увеличению скорости поверхностного обмена кислорода. Аналогичные результаты были получены путем измерения кислородопроницаемости керамических мембран $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ различной толщины. Однако необходимо отметить достаточно низкие абсолютные значения кислородопроницаемости манганита-лантана стронция.

Данный факт указывает на необходимость получения пористых электродных слоев. Высокая пористость электродного слоя должна обеспечить быструю диффузию кислорода к трехфазной границе электрод-электролит-газ. С другой стороны, увеличение кислородопроницаемости при нанесении платиновых слоев на поверхность мембраны позволяет предположить возможность практического использования метода активации соответствующих электродных слоев различными оксидами.



1 – T=1170 К; 2 – T=1170 К (поверхность активирована платиной);
3 – T=978 К; 4 – T=978 К (поверхность активирована платиной)

Рис. 39. Зависимость кислородопроницаемости керамических мембран ($d=1,2$ мм) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ от перепада парциального давления кислорода

Для исследования влияния метода получения исходного порошка на свойства материала катода топливной ячейки манганит лантана-стронция $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ дополнительно к стандартной керамической технологии (метод 1) синтезировали глицин-нитратным методом (метод 2).

Результаты исследования электропроводности керамических образцов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, полученных различными методами, представлены на рисунке 40.

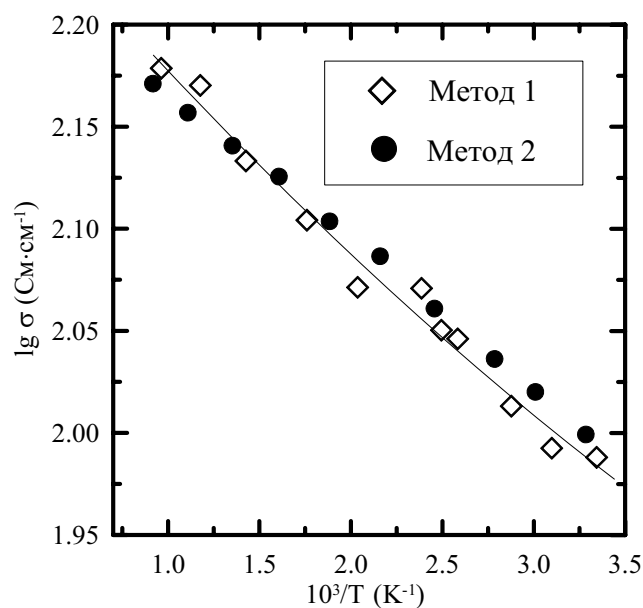


Рис. 40. Зависимость удельной электропроводности твердого раствора $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ от температуры

Поскольку катод твердооксидного топливного элемента должен быть пористым, то были проведены исследования электропроводности керамики $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при различных значениях пористости (рис. 41).

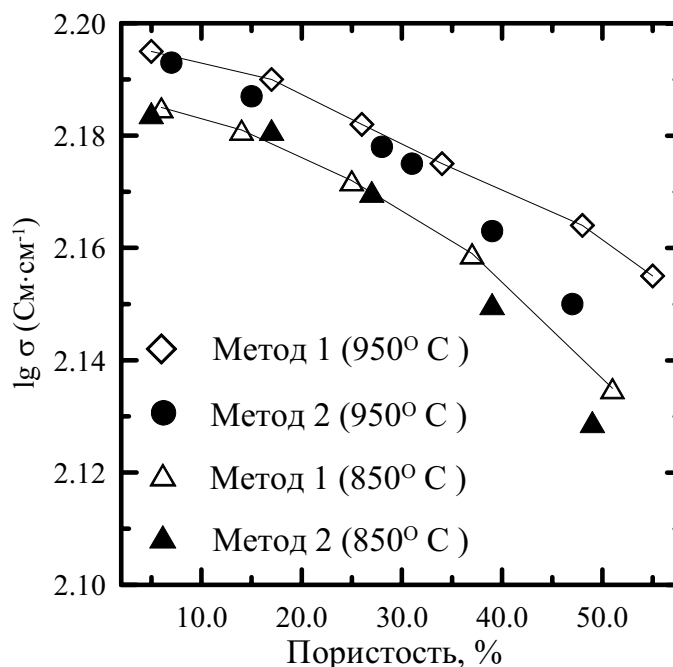


Рис. 41. Зависимость электропроводности образцов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ от пористости при различных температурах

Очевидно, что как при использовании стандартной керамической технологии, так и в случае применения глицин-нитратного метода электропроводность керамики $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ снижается при увеличении пористости. Данный факт соответствует литературным данным для других материалов со структурой перовскита. Однако для керамики, полученной с использованием глицин-нитратного метода, уменьшение электропроводности является более ярко выраженным.

Таким образом, в процессе проведенных исследований был разработан материал катода для твердооксидного топливного элемента, основные характеристики которого приведены в таблице 21.

Таблица 21. Структура и свойства катодного слоя

Материал катода	Пористость, %	Средний размер зерен, мкм	Средний размер пор, мкм	ТКЛР, 20-1000 °С, $10^{-6}/\text{K}$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	35,0-40,0	1,0-2,0	2,0-5,0	8,5-9,0

Электрохимические испытания единичного ТОТЭ проводились в НИИ ФХП БГУ. Для этой цели был использован специальный стенд, который позволял измерять напряжение разомкнутой цепи на ячейке и падение напряжения при нагрузке.

Расчёт силы тока I проводили по закону Ома:

$$I = U_{\text{ТОТЭ}} / R_{\text{нагр}}, \quad (4)$$

где $U_{\text{ТОТЭ}}$ - фиксируемое напряжение,

$R_{\text{нагр}}$ - сопротивление нагрузки.

Мощность P , выделяемую топливным элементом, рассчитывали по формуле:

$$P = U_{\text{ТОТЭ}}^2 / R_{\text{нагр}}. \quad (5)$$

На рисунках 42 и 43 изображены вольт-амперные характеристики единичного ТОТЭ в зависимости от приложенной нагрузки и в зависимости от времени работы.

Исследование электрохимических характеристик показало возможность достижения мощности до 0,2 Вт/см² при увеличенных значениях плотности тока (рис. 42), а также устойчивость их во времени в период испытаний до 160 часов (рис. 43).

По результатам исследований разработана технологическая схема изготовления твердо-оксидного топливного элемента с несущим анодом методами керамической технологии и плазменного напыления. В разработанной технологии реализована следующая последовательность технологических операций: изготовление несущего анода → нанесение слоя твердого электролита → обработка газообразным водородом → нанесение катодного слоя.

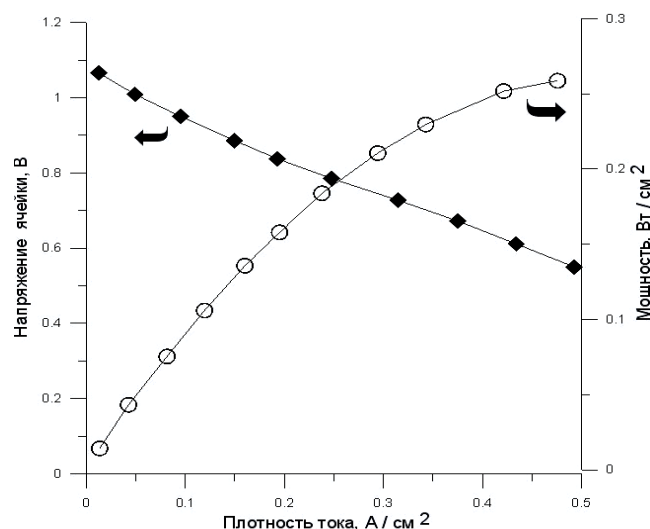


Рис. 42. Зависимость удельной мощности и напряжения от плотности тока

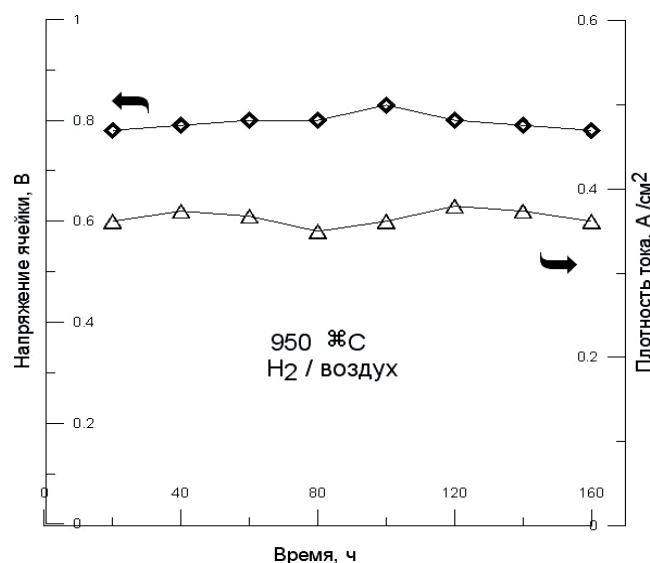


Рис. 43. Вольт-амперные характеристики ТОТЭ во времени

Изготовлены твердооксидные топливные элементы с несущим анодом из порошковой композиции $\text{NiO} + (\text{ZrO}_2 - 7,2 \text{ масс. \% } \text{Y}_2\text{O}_3)$ в виде квадратных пластин $50 \times 50 \times 3$ мм с нанесенными слоями твердого электролита на основе частично стабилизированного диоксида циркония $\text{ZrO}_2 - 7,2 \text{ масс. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$ и катода на основе манганита лантана-стронция $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$.

Экспериментальные образцы использованы в макете повторяющейся структуры планарного ТОТЭ, а затем в батарее пилотного образца электрохимического генератора.

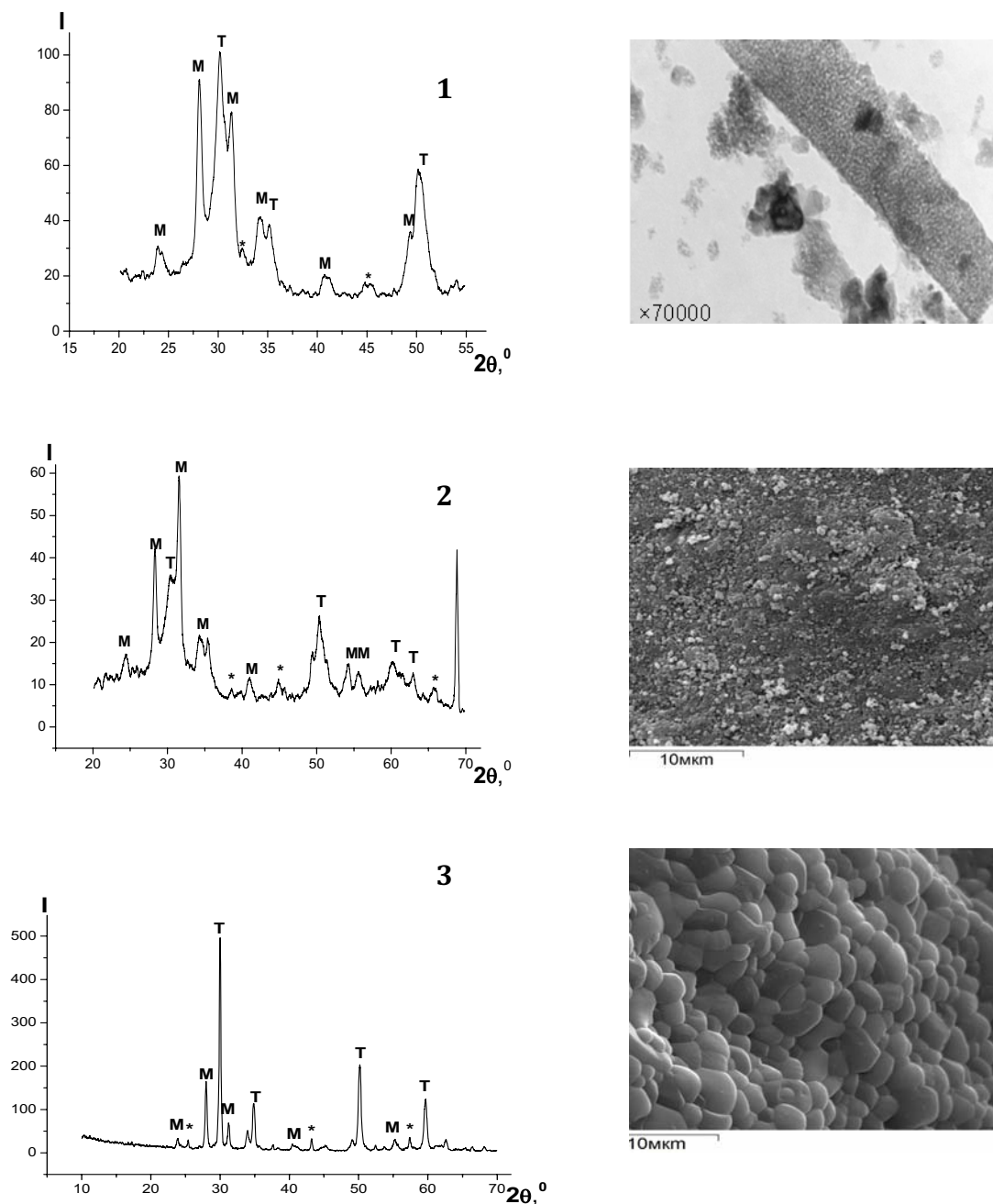
5. ЗТА И АТЗ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ НАГРУЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И ПОРОШКОВ

В настоящее время в технологии конструкционных материалов используют ультрадисперсные или наноразмерные порошки, что обусловлено их высокой активностью, позволяющей получать плотные изделия при пониженных температурах спекания. Введение нанокристаллических веществ в керамические и металлические матрицы способствует созданию нового класса композиционных материалов с повышенной прочностью, термостойкостью и огнеупорностью. Кроме того, поликомпонентные нанокристаллические порошки служат исходным материалом для получения высокопрочной крипоустойчивой керамики. Особое внимание уделяется материалам на основе частично стабилизированного диоксида циркония и его смесям с оксидом алюминия. Такая керамика обладает высокой температурой плавления, химической и коррозионной стойкостью, повышенным сопротивлением термическому удару, достаточно высокой твердостью и износостойкостью, низким коэффициентом трения по металлам [38].

Для повышения износостойкости керамик необходимо создавать материалы с тонкой однородной структурой, предельной плотностью, высокой твердостью, трещиностойкостью и с хорошо сформированными межкристаллитными границами. Одним из эффективных методов формирования такой структуры является использование высокоэнергетических методов нагружения (прессование порошковых материалов с применением метательных и бризантных взрывчатых веществ). Применение высокоэнергетических импульсных методов нагружения имеет ряд технико-экономических преимуществ: кратковременность процесса, большие развиваемые мощности и давления, позволяющие вести обработку малопластичных тугоплавких порошковых материалов с получением изделий значительных размеров, которые невозможно получить с применением традиционных методов формования [39]. Возможно протекание фазовых превращений в материале, повышение энергетического потенциала сформованных порошковых сред за счет дефектообразования в их структуре и организации межчастичных связей на атомарном уровне, что повышает прочность заготовок. Происходит снижение температуры спекания, исключается использование дорогостоящего прессового оборудования, характерны небольшие издержки и малый срок подготовки производства. Особенно эффективно сочетание в использовании промышленных, наноразмерных волокнистых порошков и высокоэнергетических методов нагружения.

Исходным материалом для получения композиционной керамики служили наноструктурные порошки тугоплавких оксидов частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ), содержащего 6 масс. % Y_2O_3 и оксида алюминия, полученные в ИОНХ НАН Беларуси. Соотношение компонентов изменялось от 100 до 0 масс. % с интервалом в 20 масс. %. Поликомпонентные порошки получали из гидратцеллюлозных волокон, которые пропитывались водными растворами смеси солей оксихлорида циркония, хлоридов алюминия и иттрия в заданных соотношениях. Пропитанные волокна сушили и термообработывали на воздухе в диапазоне $600 - 1100$ °С. С целью получения тонкодисперсных порошков, синтезированные волокнистые материалы измельчали с помощью агатовых шаров в мельнице. Полученные порошки представляли собой иглоподобные частицы диаметром $0,2 - 0,3$ мкм, длиной около 1 мкм, которые состояли из нанозерен оксидов металлов размером 8-20 нм у тетрагональной фазы ZrO_2 , 18-30 нм – у его моноклинной фазы (рис. 60) [40]. Оценить величину кристаллитов Al_2O_3 исходных порошков не представлялось возможным, поскольку оксид алюминия находился в аморфном состоянии. Порошки рассеивали по фракциям и формовали при статическом давлении заготовки. Часть образцов подвергали импульсному нагружению взрывом $P \sim 5$ ГПа. Установившаяся скорость детонационной волны была около 4000 м/с, а длительность импульса взрыва составляла микросекунды.

Определение размера частиц выполняли методом ОКР (область когерентного рассеяния) по физическому уширению рефлексов исследуемых фаз: тетрагональной и моноклинной ZrO_2 и α -оксида алюминия, расчет выполнялся по формуле Шеррера с относительной ошибкой определения 2,5 – 10 % в зависимости от размера кристаллитов [41]. Микроструктуру поверхности порошков и керамики изучали с помощью растрового электронного микроскопа.



T - тетрагональная фаза ZrO_2 , M - моноклинная фаза ZrO_2 , * - Al_2O_3

1 - 80% ZrO_2 (Y_2O_3)+20% Al_2O_3 ,
 2 - после компактирования взрывом;
 3 - после отжига при 1580 °C;

Рис. 60. Рентгенограммы исходного порошка

Исследование физико-химических свойств, химической стойкости, термостойкости выполняли по стандартным методикам в соответствии с ГОСТ 24409-89, ГОСТ 7875-94 и ГОСТ 473.1-81. Интенсивность износа керамических образцов определяли по размерам вырабатываемой лунки при вращении стального диска, находящегося в контакте с образцом. Сформованные заготовки спекали на воздухе при температурах 1500, 1550 и 1600 °С.

Рентгенофазовый анализ порошков показал, что в результате воздействия энергии бегущей волны, образующейся при взрыве, происходили изменения кристаллической структуры. В образцах с различным соотношением компонентов наблюдалось искажение кристаллической решетки моноклинной фазы диоксида циркония, ее содержание после взрыва возрастало. Контуры рефлексов становились размытыми и широкими, что свидетельствует об измельчении кристаллитов и частичном переходе веществ в рентгено-аморфное состояние. Следует отметить, что чем ниже температура синтеза порошка, меньше размер кристаллитов и выше значения удельной поверхности, тем сильнее эффект искажения кристаллических решеток тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 .

Наноструктурные порошки ЧСЦ уплотнялись легче, чем оксида алюминия. Последнее обусловлено высоко развитой поверхностью нанокристаллических порошков Al_2O_3 , которая составляла 120-150 м²/г, что способствовало активной хемосорбции паров воды и газов. При последующей термообработке происходила релаксация искажений кристаллических решеток, в результате была получена четко выраженная структура частично стабилизированного диоксида циркония. Размер частиц после отжига образцов при 1580 °С равнялся 40-42 нм у тетрагональной фазы, и 30-35 нм у моноклинной. Размер кристаллитов α -корунда после отжига составлял 90-95 нм.

Плотность спеченной керамики частично стабилизированного ZrO_2 после термообработки при 1500 °С равнялась 5,82 г/см³, а после отжига при 1600 °С – 5,96 г/см³, что составляло 98,8 % от теоретической величины. Влияние соотношения компонентов наноструктурных композиционных порошков оксидов алюминия и циркония проявлялось на физико-механических свойствах керамики (таблица 22). Ее плотность возрастала у составов, содержащих от 60 до 100 % ЧСЦ, и убывала у составов, содержащих Al_2O_3 от 50 до 100 %.

Таблица 22. Физико-механические свойства керамики $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$

Отношение компонентов ЧСЦ : Al_2O_3 , %	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Влагопоглощение, W, %	Микротвердость, H _v , ГПа	K _{1с} , МПа·м ^{1/2}
ЧСЦ -100	5,95	0,18	0,05	12,2	9,8
80 : 20	5,78	0,21	0,02	12,5	6,5
65 : 35	5,53	0,24	0,04	12,39	5,7
45 : 55	4,90	0,46	0,10	13,2	5,5
37 : 63	4,55	1,3	1,00	13,41	5,6
20 : 80	4,18	0,28	1,50	15,7	5,6

Повышение температуры отжига также вызывало увеличение плотности керамических образцов, содержащих более 20 мас. % оксида алюминия. В целом, с увеличением содержания Al_2O_3 абсолютная величина плотности керамических композитов понижалась, что обусловлено меньшей истинной плотностью самого оксида алюминия.

Было установлено, что дисперсность и структура исходных порошков тугоплавких оксидов существенно влияют на эрозионную стойкость керамики. Экспериментально показано, что износ керамики, спеченной из наноструктурных порошков тугоплавких оксидов, в 1,5 - 2 раза ниже по сравнению с износом керамики аналогичного состава, полученной из порошков микронных размеров. Наибольшей износостойкостью характеризовались образцы керамики на основе оксида алюминия. Износ составлял 0,20-0,25·10⁻⁷ у образцов ЧСЦ и 0,10-0,13·10⁻⁷ у керамических образцов из наноструктурных порошков оксида алюминия.

Исследование химической и термической стойкости образцов керамических композитов подтвердило их инертность и высокую химическую стойкость (99,93 - 99,99 %) при кипячении в 20 % соляной кислоте и в 35 % растворе едкого натра. При испытании на термостойкость образцы керамики выдерживали без разрушения более 50 теплосмен при перепаде температур 800-воздух/10 °С-вода [42].

Разработанные нами материалы (рис. 61) перспективны для широкого спектра конструктивных применений с энергонапряженными условиями эксплуатации. Их целесообразно использовать для изготовления ответственных износостойких деталей машин, подвергающихся интенсивному воздействию эрозионного, абразивного и ударного характера, в том числе в агрессивных средах (сухие пары трения, струеформирующие сопла для гидроабразивной обработки материалов, нитеводители, футеровочные плиты агрессивных тяжелонагруженных агрегатов, режущие пластины, направляющие ролики, мишени для вакуумного напыления тонких пленок и другие изделия).

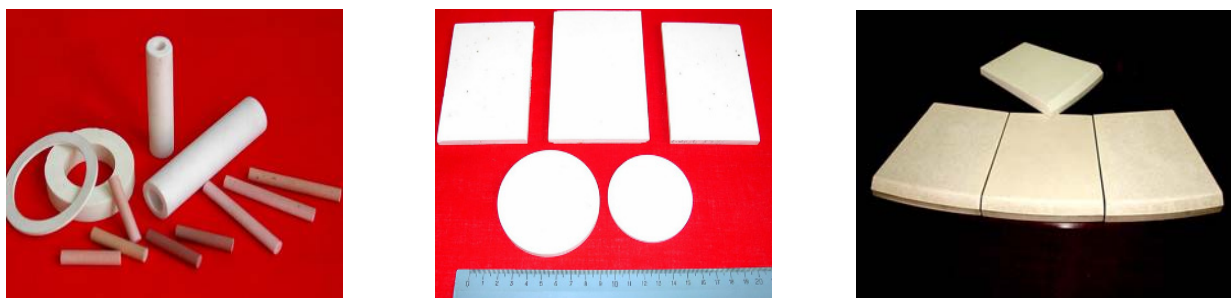


Рис. 61. Керамические износо- и эрозионностойкие материалы для химической, текстильной, горнодобывающей, строительной промышленности, металлургии и машиностроения

Таким образом, используя высокоэнергетические методы нагружения при компактировании промышленных и нанокристаллических волокнистых порошков тугоплавких оксидов можно получать высокоплотную композиционную керамику с повышенными физико-механическими свойствами.

6. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ НАГРУЖЕНИЯ

Для получения многокомпонентных покрытий широко используются мишени, изготовленные различными методами из композиционных материалов, состоящих из нескольких компонентов, в т.ч. и керамических. Изготовить такие мишени достаточно сложно, а в ряде случаев и невозможно. Универсальными для этих целей являются методы порошковой металлургии. Преимущество таких методов заключается в возможности изготовления мишеней из композиций с любым количественным и качественным составом компонентов, в том числе и с таким, которое невозможно выдержать при любом другом методе, в частности с использованием порошков, полученных рециклингом отработанных дорогостоящих мишеней (In_2O_3 , SnO_2 , Ta_2O_5 , $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, оксиды и фториды РЗЭ).

В ИПМ исследована возможность использования сепарированных и рафинированных порошков, полученных из дезинтегрированных отработанных мишеней, активированных физическими и химическими методами совместно с синтезированным порошком того же химического состава. Активированная шихта (смесь синтезированного и вторичного порошка) подвергалась компактированию статическим либо высокоэнергетическим нагружением (взрывным либо гидродинамическим) с последующей окончательной термической обработкой в области температур, не вызывающих интенсивной рекристаллизации.

Высокоэнергетическое нагружение позволило получить более мелкозернистую структуру, активировать порошковый материал при последующем спекании, ускорить и углубить процессы, протекающие при термообработке, при более низкой температуре. В

результате были изготовлены мишени в виде дисков диаметром 10-160 мм и толщиной 3-10 мм, а также в виде пластин длиной до 300 мм, шириной до 150 мм, толщиной 5-8 мм с плотностью 92-99 % и чистотой 99,9 - 99,99 % из микронных и ультрадисперсных порошков оксидов, фторидов и др., как статическим, так и динамическим методом. Статическим прессованием были изготовлены мишени графитовых композиций с добавками редкоземельных соединений и целлюлозы плотностью 88-92%, диаметром 150-180 мм. Чистота полученных мишеней была не ниже исходных используемых порошков. Исследованы микроструктуры, физико-механические и электрофизические свойства полученных мишеней [43].

В последнее время особый интерес представляет керамика на основе микро- и нанопорошков оксида цинка, которая является привлекательным материалом для получения многослойных сенсорных систем, основанных на использовании диэлектрических и пьезоэлектрических свойств тонких пленок. Формирование тонких пленок с приемлемыми электрофизическими свойствами осуществляется путем вакуумного (электронно-лучевого или магнетронного) распыления керамических мишеней оксида цинка, легированных соединениями редкоземельных элементов (РЗЭ) либо других соединений. Введение РЗЭ позволяет повысить как физико-механические характеристики распыляемых мишеней, так и электрофизические параметры чувствительных тонкопленочных наноструктур.

В связи с вышеизложенным представляет значительный интерес исследование физико-химических свойств порошков оксида цинка и редкоземельных соединений, параметров формируемых на их основе керамических мишеней, а также процесса вакуумного распыления мишеней при получении тонких пленок. Важным представляется изучение характеристик тонких пленок (толщиной 2 -200 нм) оксида цинка с микродобавками редкоземельных соединений как активных сенсорных элементов: диэлектриков МДП и МДМ наноструктур; пьезоэлектриков для наноструктур на поверхностных акустических волнах [44].

Распыляемые мишени, используемые для получения тонких пленок, должны сочетать в себе целый комплекс физических и механических свойств, формирование которых происходит на всех стадиях технологического цикла. Одним из путей улучшения свойств мишеней является, прежде всего, увеличение плотности материала, снижение общей пористости и значительное повышение трещиностойкости, получение мелкокристаллической структуры и равномерного химического состава. Статическое прессование распыляемых мишеней проводили на прессе П-500 при давлении 100-500 МПа, а также осуществляли взрывное прессование на воздухе бризантными взрывчатыми веществами (давление ~ 4-5 ГПа). Спекание выполняли в камерной лабораторной электропечи ВТП 12/15 на воздухе в интервале температур 900-1400 °С в течение 2 ч.

Оптимальными функциональными свойствами обычно обладает мелкокристаллическая высокоплотная керамика. При достаточно высокой относительной плотности (минимальной пористости) композиционного материала происходит снижение адсорбции газов из окружающей среды и, соответственно, снижается влияние их на качество формируемых тонких пленок. Поэтому перед спеканием прессовок из порошков добиваются максимально возможной степени уплотнения. В этом случае высокая плотность позволяет проводить процессы спекания при относительно низких температурах, исключающих существенное укрупнение зерна и пор в материале мишени.

Проведены экспериментальные исследования процесса взрывного прессования порошков оксида цинка без использования связующего и предварительного гранулирования. Полученные экспериментальные образцы распыляемых мишеней имеют максимальную плотность после прессования $\rho_{\text{отн.}} \sim 83-87$ %. Следует отметить, что метод получения порошка, его фазовый состав, дисперсность и степень агломерации слабо влияет на конечную плотность материала. Решающую роль в получении высоких значений плотности играют параметры взрывного нагружения (тип и масса взрывчатого вещества и схемы нагружения).

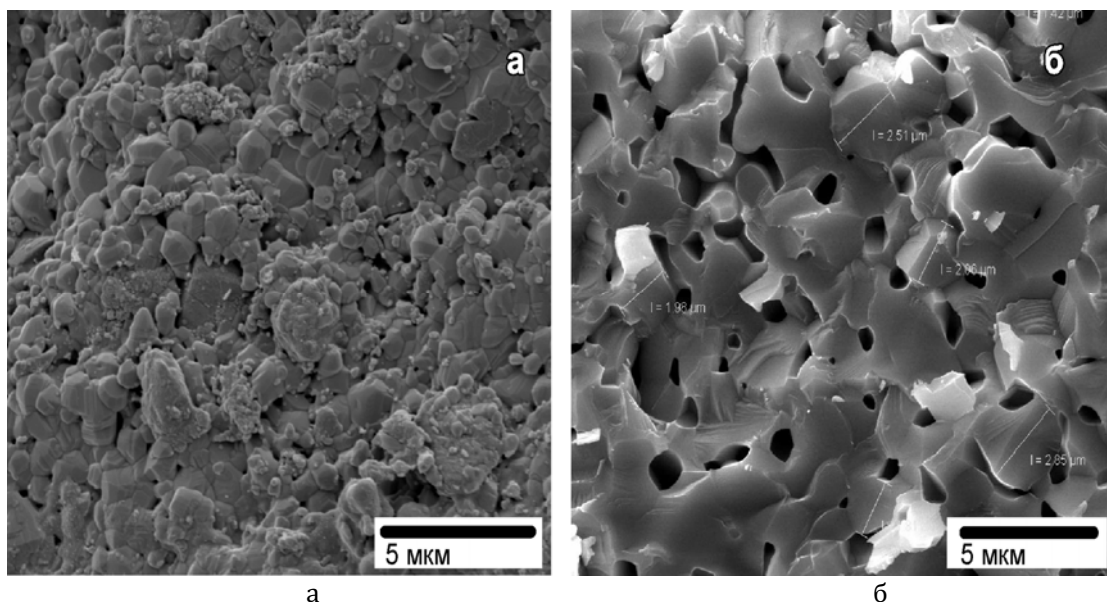
Исследованы особенности спекания на воздухе экспериментальных образцов на основе оксида цинка, полученных различными методами. С ростом температуры спекания от 1000 до 1300 °С относительная плотность спрессованных статическим методом образцов из ультрадисперсного порошка оксида цинка возрастала с 4,82 г/см³ (85 %) до 5,46 г/см³ (96 %). Плотность образцов из композиционных порошков с добавкой Y₂O₃ составляла соответственно 5,42 г/см³ (ZnO + 1 % Y₂O₃ по массе) и 5,28 г/см³ (ZnO + 5 % Y₂O₃ по массе).

Все образцы на основе ZnO с легирующими добавками соединений РЗЭ, спрессованные взрывным методом, даже после спекания на воздухе при температуре 1000 °С, имеют достаточно высокую относительную плотность 98–99 %. Получение высоких значений плотности очень важно для мишеней, так как существенно упрощает методы их крепления и охлаждения, а также в дальнейшем, при распылении, определяет свойства осаждаемых пленок, скорости их роста, скорости откачки вакуумной системы. Результаты исследования физико-механических свойств экспериментальных образцов распыляемых мишеней, полученных в различных режимах, представлены в таблице 23.

Таблица 23. Влияние метода получения, типа легирующей добавки и температуры спекания на физико-механические свойства экспериментальных образцов мишеней на основе ZnO

Состав материала	Режим получения	Плотность, ρ , г/см ³	Микротвердость, H_v , ГПа	Трещиностойкость, K_{1C} , МПа*м ^{1/2}
ZnO	стат. + 1100 °С, 2 ч	5,26	1,43	1,4
ZnO	стат. +1300 °С, 2 ч	5,46	1,60	1,5
ZnO	взр.+1000 °С, 2 ч	5,55	2,06	3,0
ZnO+4 % Y ₂ O ₃	взр.+1100 °С, 1 ч	5,46	2,55	2,5
ZnO+4 % YF ₃	стат. +1300 °С, 1 ч	5,24	2,28	1,7
ZnO+4 % HoF ₃	стат. + 1300 °С, 1 ч	5,17	2,01	1,7
ZnO+4 % ErF ₃	стат. + 1300 °С, 1 ч	5,31	2,30	1,8

Полученные значения H_v выше, чем указанные в литературе примерно в 1,3-1,8 раза, а коэффициента трещиностойкости K_{1C} - выше в 2,0-2,5 раза. Более высокие значения микротвердости и коэффициента трещиностойкости, чем у других авторов, обусловлены использованием ультрадисперсных порошков и взрывного метода нагружения.



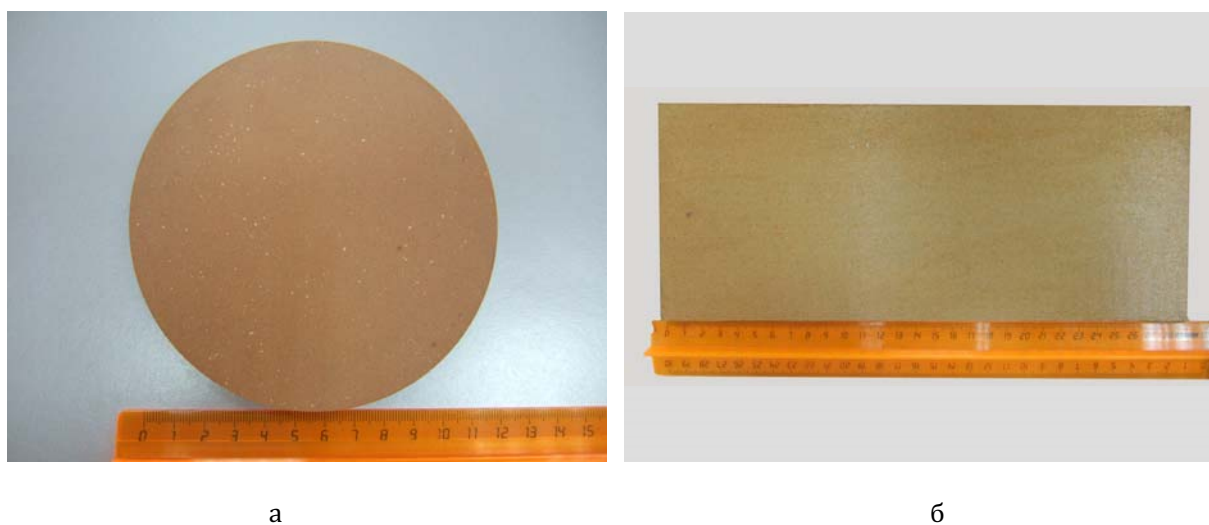
а – ZnO + 4 % Y₂O₃, взрывное прессование, спекание при 1100 °С 1 час;
б – ZnO + 4 % YF₃, статическое прессование, спекание при 1200 °С 1 час.

Рис. 62. Микроструктура распыляемых мишеней

С использованием сканирующего электронного микроскопа TeslaScan исследована микроструктура полученных экспериментальных образцов на основе ZnO в зависимости от режимов изготовления и содержания легирующей добавки (рис. 62). Установлено, что уже на стадии прессования взрывом формируется достаточно плотная мелкодисперсная структура. Наблюдается как измельчение, так и частичное припекание некоторых исходных частиц ZnO друг к другу, что косвенно свидетельствует о кратковременном разогреве областей межчастичных контактов до температур ~ 1000 °C.

Показано, что температуры спекания 1000 °C недостаточно для формирования плотной структуры экспериментальных образцов ZnO + 1 % Y_2O_3 по массе, спрессованных статическим методом. В то же время для данного состава, полученного взрывным прессованием, нагрев до такой температуры обеспечивает завершение процесса спекания. Наличие легирующей добавки Y_2O_3 1–5 % по массе затормаживает процесс спекания ZnO при 1000 °C, причем увеличение содержания легирующей добавки до 5 масс. % Y_2O_3 незначительно увеличивает пористость спеченных при 1000 °C образцов.

Изучена эволюция микроструктуры мишеней с добавкой 4 % (по массе) легирующих редкоземельных фторидов (эрбия, гольмия и иттрия) в интервале 1100 – 1300 °C. Показано, что при температуре 1300 °C процесс спекания указанных составов с добавками фторидов завершается. Формируется практически беспористая структура с размером кристаллов 2–3 мкм. Легирующие добавки фторидов РЗЭ равномерно распределены по объему, преимущественно по границам кристаллитов, размер частиц микродобавок составляет 0,5–0,6 мкм. По результатам проведенных исследований изготовлены мишени с различными легирующими добавками в виде дисков и пластин, предназначенных для вакуумного распыления при формировании тонких пленок (рис. 63).



а – мишень круглой формы (статическое прессование),
б – мишень прямоугольной формы (взрывное прессование)

Рис. 63. Фотография разработанных мишеней на основе ZnO круглой (диам.125х5 мм) и прямоугольной (290х120х5 мм) формы

Путем ионно-лучевого распыления мишеней получены тонкие пленки (толщина пленок 50–900 нм) оксида цинка с добавками оксидов и фторидов иттрия, диспрозия, эрбия на подложках из кремния ориентации. Результаты исследования микрорельефа и излома получаемых тонкопленочных образцов методом растровой электронной микроскопии показали, что формируемые пленки имеют столбчатую структуру, характерную для оксида цинка (рис. 64).

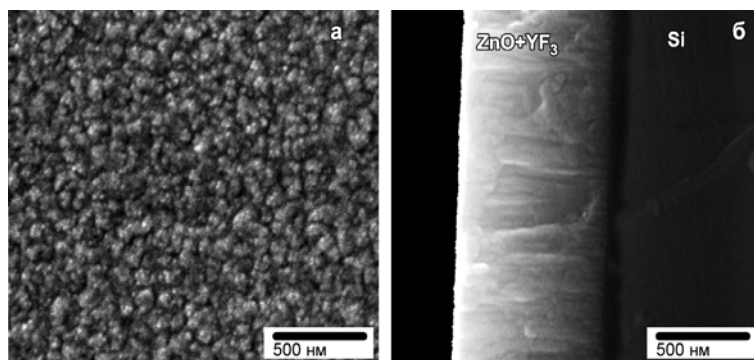


Рис. 64. Морфология поверхности (а) и излома (б) тонких пленок оксида цинка с микродобавками редкоземельных соединений

С использованием метода атомно-силовой микроскопии отмечена высокая гладкость полученных покрытий ($R_a \sim 8$ нм при размере поля 30×30 мкм). В настоящее время исследуются электрофизические свойства полученных пленок с целью их использования в микроэлектронике и сенсорике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гнесин, Г.Г. Исследования и разработка неоксидных керамических материалов в Украине – Новые материалы и технологии [Текст] / Г.Г. Гнесин. – Киев: Навук. думка, 1998. – с. 519-528.
2. Гордеев, С.К. Композиты алмаз-карбид кремния – новые сверхтвердые конструкционные материалы для машиностроения. – Вопросы материаловедения, 2001, №3, с.31 – 40.
3. Гордеев, С.К. Особенности получения композиционных материалов алмаз-карбид кремния – кремний при низких давлениях [Текст] / С.К. Гордеев, С.Г. Жуков, Л.В. Данчукова, Т. Экстрем // Неорганические материалы, 2001, т.37, № 6.- с. 691-696.
4. Ковалевский, В.Н. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния [Текст] / В.Н. Ковалевский, С.К. Гордеев, С.Б. Корчагин, И.В. Фомихина, А.Е. Жук// Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. - №5. – с. 8 – 14.
5. Ковалевский, В.Н. Нанесение слоистых нанопокровов на порошки алмаза и получение материалов на основе этих порошков [Текст] / В.Н. Ковалевский, С.К. Гордеев, С.Б. Корчагина, И.В. Фомихина, С.В. Григорьев, А.Е. Жук // Порошковая металлургия: республ. сб. науч. тр. – Минск -2006.- с.86 – 93.
6. Кизиков, Э.Д. Алмазно-металлические композиции [Текст] / Э.Д. Кизиков, Е.Б. Верник. – Киев: Техника, 1988. – 133 с.
7. Галицкий, В.Н. Алмазно-абразивный инструмент на металлических связках для обработки твердого сплава и стали [Текст] / В.Н. Галицкий – Киев: Наук. думка, 1986. – 250 с.
8. Иванов, С.А. Методика и устройство для измерения теплопроводности композиционных алмазосодержащих материалов на металлической связке [Текст] / С.А. Иванов, А.Л. Ветров, А.Л. Майстренко, В.И. Куш // Сверхтвердые материалы. – 2003. – № 2. – с. 44-49. - Библиогр : с.49.
9. Лисовский, А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах [Текст] / А.Ф. Лисовский. – Киев: Наукова думка, 1984. – 255 с.
10. Лецко, А.И. Получение порошка на основе алюминидов железа методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для нанесения газотермических покрытий, стойких к износу и воздействию высокотемпературной коррозии [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.06: утв. 27.05.2008 / А.И. Лецко. – Минск: ГНУ ИПМ, 2008. – 23 с.
11. Тер-Азарян, Г.И. Новые методы формирования инструмента из металло-алмазных композиций и их эффективность [Текст] / Г.И. Тер-Азарян, Г.С. Апоян. – Ереван, 1991. – 148 с.
12. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы [Текст] / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля.- М.: Издательский центр «Академия», 2005.- 192 с.

13. Рагуля, А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы, Киев: Наукова думка, 2007.-374 с.
14. Головин, Ю.И. Введение в нанотехнологию: учебное пособие [Текст] / Ю.И. Головин. - М.: Машиностроение, 2003. -112 с.
15. Судник, Л.В. Наноструктурированная композиционная керамика [Текст] /Л.В.Судник, А.Ф. Ильющенко// Первая Международная научная конференция «Наноструктурные материалы 2008: Беларусь-Россия-Украина» : сб. докладов. -Минск, 2008 г., с.329.
16. Судник, Л.В. Модель композита повышенной вязкости разрушения [Текст] / Л.В. Судник// Сб. трудов междуна. конф. "Слоистые композиционные материалы - 98".-"Политехник", Волгоград, 1998. - с. 102.
17. Судник, Л.В. Теоретические и технологические основы создания абразивных алмазосодержащих композиционных материалов с модифицирующими и активирующими: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук.- 2006. -с.293.
18. Жук, А.З. Клейменов Б.В., Школьников Е.И., Берш А.В. и др. Алюмоводородная энергетика: под ред. А.Е. Шейндлина [Текст] / А.З.Жук. - М.: ОИВТ РАН, 2007.-278 с.
19. Генералов, М.Б. Криохимическая нанотехнология: учеб. пособие для вузов [Текст] / М.Б. Генералов. -М.: ИКЦ «Академкнига», 2006 г. -325 с.
20. Патент РБ 9047 Композиционное плакированное зерно.
21. Патент РБ 8850 Абразивный инструмент.
22. Патент РБ 12431 Композиционное плакированное абразивное зерно.
23. Иванова, В.С. Упрочнение металлов волокнами [Текст]/ В.С. Иванова, И.М. Копьев, Л.Р. Ботвина, Т.Д. Шермегор. - М.: Наука. – 1973. – с. 207.
24. Овчинский, А.С. Процессы разрушения композиционных материалов. Имитация микро-и макро-механизмов на ЭВМ [Текст] / А.С. Овчинский. -М.: Наука, 1988.-С.277.
25. Копьев, И.М. Разрушение металлов, армированных волокнами [Текст]/ И.М.Копьев, А.С.Овчинский. -М.: Наука. – 1977. –С.240.
26. Вейбулл, В.А. Усталостные испытания и анализ их результатов [Текст] /В.А. Вейбулл. - М.: Машиностроение, 1964.-С.275.
27. Семенко, К.Н. Кластер – глобула – металлическая фаза [Текст]/ К.Н. Семенко/ Журнал всесоюз. химич. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1987.-32.-№ 1. - с.3-11.
28. Vityaz, P.A. Ceramic Composites with Nanocomponents: Structure and Application [Text]/ P.A. Vityaz, L.V.Sudnik// European Powder Metallurgy Conference on Meeting the Challenges of a Changing Market Place, Valencia Conference and Exhibition Centre, Spain, October 20-22, 2003.-p.433-438.
29. Верещагин, В.А. Композиционные алмазосодержащие материалы и покрытия [Текст] / В.А. Верещагин, В.В. Журавлев. -Мн.: Навука і тэхніка, 1991.-С.208.
30. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия [Текст] / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.- М., Мир, 1969.- С.222.
31. Месяц, Г.А. Водородная энергетика и топливные элементы [Текст] / Г.А. Месяц, М.Д. Прохоров// Вестник Российской академии наук. - 2004 – т.74, №7. - с.579-597.
32. Барай, С.Г. Виолентий Д.Р. Топливные элементы и электрохимические генераторы на их основе [Текст] / С.Г. Барай, Д.Р. Виолентий // Междунар.науч.-техн. симпозиум "Порошковая металлургия в автотракторном машиностроении" (Минск, 28 марта 2007г.) – Минск: Институт порошковой металлургии – 2007. – с. 111-114.
33. Steele, B. Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes [Text]/ B.Steele // Solid State Ionics - 1999 - №86-88 - P.1223-1234.
34. Schafer, W. Materials, interfaces and production techniques for planar solid oxide fuel cells [Text] / W. Schafer, A. Koch, U. Herold-Schmidt, D. Stolten // Solid State Ionics – 1999, №86-88. - p. 1235-1239.
35. Will, J Mitterdorfer A. Kleinlogel C. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells [Text] / J.Will, A. Mitterdorfer, C.Kleinlogel // Solid State Ionics – 2000, №131. - p.79-96.
36. Барай, С.Г. Разработка концепции получения планарной твердооксидной топливной ячейки методами керамической технологии и плазменного напыления [Текст] / С.Г. Барай, А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый и др. // 6-я междунар. науч.-техн. конф. "Новые материалы и технологии: порошко-

- вая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия" (Минск, 6-7 апреля 2004 г.). - ОДО "Тонпик", 2004. - с.162-163.
37. Барай, С.Г. Development of SOFC by ceramic technology and plasma spraying [Text]/ С.Г. Барай// 16-й совместный семинар МНТЦ-Корея (14-20 апреля 2008 г., г.Gangneung, Республика Корея).
38. Барай, С.Г. Горячее изостатическое прессование керамики на основе оксидов алюминия и циркония [Текст] / С.Г. Барай, П.А. Витязь. -Минск: «Навука и тэхніка», 1992 г.
39. Shmuradko, V.T Directed synthesis of multilayer structures in ceramic and refractory technology [Text] / V.T. Shmuradko, O.R. Roman, A.F.I lyushchenko, I.V. Fomikhina. *Refractories and Industrial Ceramics*.-Vol. 48, 3, 2007.
40. Шевченко, А.А. Влияние метода получения, соотношения компонентов и дисперсности порошков на формирование структуры и свойств керамики на основе оксидов алюминия и циркония [Текст]/ Шевченко А.А., Ульянова Т.М., Титова Л.В., Степкин М.О.// Сборник материалов III Межд.научно-технич.конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», в 4 книгах, книга 1 «Многофункциональные материалы в современной технике, микро- и нанoeлектронике», ФТИ НАНБ, Минск, 2008. – с.192-197.
41. Barai, S.G. ZTA and ATZ ceramics produced by high-energy loading methods with using nanocrystalline powders and fibers [Текст] / S.G.Barai, A.A.Shauchonak, A.R.Luchenok, T.M.Ulyanova, N.P.Krutko // The 16-th ISTC, Korea (Gangneung), 14-20 April 2008г. - p.1-5.
42. Шевченко, А.А. Физико-механические свойства композиционной керамики из порошков тугоплавких оксидов [Текст] / А.А. Шевченко, Т.М.Ульянова, Л.В.Титова, И.В.Фомихина, А.Р.Лученок // Сборник докладов Междун.симпозиума «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка» Часть 1. Минск, 25-27 марта, 2009. с. 263 - 268.
43. Ильющенко, А.Ф. Распыляемые мишени из отходов оксида индия – олова для получения тонких пленок [Текст]/ А.Ф. Ильющенко, С.Г. Барай, А.А. Шевченко, В.М. Колешко, А.В. Гулай // Материалы VI Межд. научно-техн. конфер. «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии».- Гродно, ГГУ, 2006.-т.1. - с.247-254.
44. Колешко, В.М. Получение сверхтонких пленок оксида цинка для сенсорных наноструктур [Текст] / В.М. Колешко, А.В. Гулай, А.А. Шевченко, М.А. Андреев, В.А. Гулай // Материалы международной научно-технической конференции. "Нанотехнологии и наноматериалы", 30 марта - 1 апреля 2009 г., Москва, МГОУ, 2009. - с.506-510.