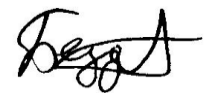


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

БЕЗДОРОЖЕВ ОЛЕКСІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 621.762.21/24+621.762.52/53

**УПРАВЛІННЯ СТРУКТУРОЮ ТА ВЛАСТИВОСТЯМИ МАТЕРІАЛІВ НА
ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО МАГНЕТИТУ ТА ДІОКСИДУ
ЦИРКОНІЮ ПРИ СИНТЕЗІ ТА КОНСОЛІДАЦІЇ**

Спеціальність: 05.16.06 – Порошкова металургія та композиційні матеріали

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Науковий керівник:

доктор технічних наук
Васильків Олег Орестович,
Національний інститут матеріалознавства,
м. Цукуба, Японія,
провідний науковий співробітник,
лауреат Державної премії України
в галузі науки і техніки

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Кущевська Ніна Федорівна,
Інженерно-технологічний інститут
Університету «Україна»,
завідувач кафедри сучасної інженерії та
нанотехнологій

доктор технічних наук
Фесенко Ігор Павлович,
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В. Н. Бакуля НАН України,
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться «16» січня 2017 р. о 14:30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий « 2 » грудня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03
кандидат технічних наук



О.В. Хоменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Значний інтерес до нанокристалічного стану твердого тіла обумовлений, перш за все, наявністю розмірних ефектів, завдяки яким можливо модифікувати та навіть принципово змінити властивості відомих матеріалів, що може призвести до кардинальних змін у багатьох сферах людської діяльності. Серед багатьох функціональних оксидних наноматеріалів в якості об'єктів дослідження вибрані нанорозмірні матеріали на основі Fe_3O_4 , з одного боку, та на основі ZrO_2 , з другого боку, завдяки їх унікальним властивостям. Частинки магнетиту у нанорозмірному стані виявляють суперпарамагнетизм або феримагнетизм та мають велику реакційну здатність, біосумісність, достатню корозійну стійкість. Тому вони є перспективними матеріалами, зокрема, медичного призначення, наприклад, для цільової доставки ліків, біосепарації, маніпуляції біологічними об'єктами, лікування гіпертермією, тощо. Для цього наночастинки магнетиту повинні бути добре диспергованими та для підвищення біосумісності покриті шаром біополімеру, в якості якого зазвичай використовують хітозан. Хітозан – це лінійний амінополісахарид, біополімер природного походження, який отримують деацетилюванням хітину. Композити магнетит-хітозан, як правило, отримують осадженням хітозану на попередньо синтезовані наночастинки магнетиту. Перспективним видається синтез наночастинок магнетиту в присутності добавок хітозану, оскільки, окрім отримання необхідного композиту, наявність органічних сполук в розчині впливає на процес формування, ріст та дисперсність наночастинок. Однак у наявній науковій літературі даному питанню не приділяли належної уваги.

Причиною виняткової уваги до діоксиду цирконію є унікальне поєднання його високої міцності, тріщиностійкості та зносостійкості з біосумісністю, корозійною стійкістю та іонною провідністю. Зокрема, з матеріалів на основі ZrO_2 , стабілізованого 3 мол.% Y_2O_3 (3Y-TZP), виробляють як деталі медичного спрямування, такі як зубні протези, ортопедичні імпланти, так і деталі хімічних насосів, труби, підшипники, розмельні кулі, ножі, шестерні, тощо. Окрім того, завдяки своїм електричним властивостям ZrO_2 , стабілізований 8 мол.% Y_2O_3 (8YSZ), використовують в якості матеріалів для твердооксидних паливних комірок (ТОПК), газоаналізаторів, кисневих насосів та електролізерів.

Серед існуючих методів консолідації нанодисперсних порошків перспективним є використання іскроплазмового спікання (ІПС) або за усталеним в світі терміном «Spark Plasma Sintering». Даний метод спікання передбачає одночасне застосування тиску та нагрівання прямим пропусканням постійного пульсуючого струму через графітову матрицю з порошковим тілом. При цьому можливе утворення іскрового розряду або плазми в мікрооб'ємі між частинками порошку. ІПС часто застосовують для отримання матеріалів з нано- або субмікронною структурою, зокрема з 3Y-TZP, який в основному використовувався в якості модельного матеріалу для дослідження кінетики спікання в умовах ІПС у порівнянні з іншими методами консолідації. Тоді як вплив властивостей порошків, технологічних параметрів ІПС на механічні властивості кераміки на основі Y-TZP не досліджувався, а наявні літературні дані містять суперечливі результати. Основні труднощі в отриманні діоксидцирконієвої кераміки з високими механічними властивостями полягають в управлінні її фазовим складом та структурою під час консолідації, особливо при вмісті Y_2O_3 меншим за 2–3 мол.%, коли властивості кераміки є дуже чутливими до розміру зерна і фазового складу.

Аналіз літературних даних також свідчить про застосування ІПС для отримання електролітів ТОПК, зокрема з 8YSZ, який до того ж виступає у ролі керамічної основи аноду та катоду ТОПК. Однак спроби виготовити пористий анод Ni/8YSZ гарячим пресуванням або ІПС є малочисельними та доволі невдалими внаслідок неоптимізованості технологічних параметрів консолідації. Також, на нашу думку, у науковій літературі не приділено достатньої уваги вирішенню проблеми стійкості ТОПК до циклічних змін температури внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення (КТР) між 8YSZ та Ni/8YSZ. У наявній літературі відсутні дані щодо впливу технологічних параметрів ІПС на фазо- і структуроутворення пористих керметів та багатошарових матеріалів для ТОПК.

Таким чином, встановлення закономірностей формування структури, фазового складу та властивостей наночастинок магнетиту і композиційних матеріалів на основі нанорозмірного діоксиду цирконію на стадіях синтезу та іскроплазмового спікання є **актуальною задачею**, яку вирішують при створенні матеріалів на їх основі для медичного, електрохімічного та конструкційного призначення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямкам робіт ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України і виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: «Основи нових методів консолідації об'ємних наноструктурних матеріалів» (№ держреєстрації 0110U005588, 2010–2014 рр.); «Розробка нового покоління керамічних плівкових паливних комірок на керамічному та металокерамічному анодах для роботи при 600 °С» (№ держреєстрації 0112U002093, 2012–2016 рр.); «Дослідження фазових рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах з метою створення фізико-хімічних основ для синтезу нанокристалічних порошків і композиційних матеріалів функціонального та конструкційного призначення» (№ держреєстрації 0112U002087, 2012–2014 рр.); «Синтез складних оксидних та метало-оксидних водень проникних систем для використання в якості компонентів твердооксидних паливних комірок» (№ держреєстрації 0116U008655, 2016–2018 рр.). Дисертанту було виділено іменний грант Національним інститутом матеріалознавства (Японія) для молодих іноземних дослідників за програмою «Development of novel processing techniques by external field fabrication for novel materials for environment and energy», яка фінансувалась в рамках тем «Design and fabrication of frontier ceramics» (2009–2013 рр.) та «Innovative materials processing by controlling chemical reaction fields» (2010–2014 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою даного дослідження є встановлення закономірностей формування структури, фазового складу та властивостей наночастинок магнетиту і композиційних матеріалів на основі нанорозмірного діоксиду цирконію під час синтезу та іскроплазмового спікання, як перспективних матеріалів медичного, електрохімічного та конструкційного призначення.

Для реалізації поставленої мети в роботі були визначені наступні задачі:

1. Встановити вплив параметрів синтезу наночастинок магнетиту та добавки хітозану на формування, морфологію та магнітні властивості наноструктур магнетит-хітозан для можливого медичного застосування.
2. Встановити особливості фазо- і структуроутворення кераміки з діоксиду цирконію, стабілізованого 8 мол.% Y_2O_3 (8YSZ), та керметів Ni/8YSZ, Fe-Ni-Co/8YSZ електрохімічного призначення при їх ІПС.
3. Створити керметний анод на основі кераміки 8YSZ з КТР близьким до керамічного електроліту 8YSZ за допомогою іскроплазмового реакційного синтезу/спікання порошків оксидів.

4. Розробити технологію отримання ІПС двошарових матеріалів, які складаються з двох функціональних шарів ТОПК – щільної кераміки 8YSZ та пористого кермету на основі кераміки 8YSZ.
5. Відпрацювати технологічні параметри ІПС кераміки на основі діоксиду цирконію, стабілізованого 1,75 мол.% і 3 мол.% Y_2O_3 , та встановити вплив фазового складу і мікроструктури на її механічні властивості.

Об'єкт дослідження – процеси формування структури, фазового складу і властивостей нанодисперсних порошків, кераміки, керметів та двошарових матеріалів в залежності від умов їх синтезу та консолідації.

Предмет дослідження – морфологія, дисперсність та фазовий склад порошків на основі Fe_3O_4 і ZrO_2 ; магнітні властивості композитів Fe_3O_4 -хітозан; мікроструктура, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі ZrO_2 , стабілізованого 1,75 мол.% і 3 мол.% Y_2O_3 ; мікроструктура, фазовий склад і фізичні властивості кераміки 8YSZ та пористих керметів Ni/8YSZ, Fe-Ni-Co/8YSZ; мікроструктура двошарових матеріалів Ni-8YSZ/8YSZ і Fe-Ni-Co-8YSZ/8YSZ.

Методи дослідження – магнітометрія за допомогою надпровідникового квантового інтерферометру, метод динамічного розсіювання світла, методи термогравіметрії (ТГ), диференційної термогравіметрії (ДТГ) та диференційно-термічний аналіз (ДТА), рентгено-фазовий аналіз (РФА), локальний рентгеноспектральний аналіз, скануюча (СЕМ) та просвічуюча (ПЕМ) електронна мікроскопія, імпеданс спектроскопія, дилатометричний аналіз, метод індентування, метод гідростатичного зважування.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Показано, що добавка хітозану при синтезі наночастинок магнетиту дозволяє управляти їх морфологією та створювати кубічної, квазісферичної і рисо-подібної форми мезопористі наноструктури магнетит-хітозан, які відзначаються феримагнітною поведінкою та є перспективними матеріалами медичного призначення.
- Встановлено, що в умовах іскроплазмового реакційного синтезу/спікання оксидних багатокомпонентних порошків в графітовій прес-формі відбувається відновлення оксидів заліза, нікелю і кобальту, що дозволяє отримати пористі кермети Ni/8YSZ та Fe-Ni-Co/8YSZ для ТОПК.
- Встановлено, що шляхом заміни Ni в традиційному анодному матеріалі Ni/8YSZ на сплав складу 54Fe-29Ni-17Co (мас.%) можливо отримати анод, КТР якого на ~99% відповідає КТР електроліту 8YSZ, що підвищує стійкість двошарового матеріалу Fe-Ni-Co-8YSZ/8YSZ до термомеханічних напруг при циклічних змінах температури ТОПК від 25 °C до 800 °C.
- Показано, що метод ІПС дозволяє реакційним синтезом/спіканням одержати пористий кермет на попередньо консолідованій кераміці та двошарові матеріали для ТОПК без їх викривлення та розшарування.
- Показано, що на відміну від кераміки 3Y-TZP, при трансформаційному зміцненні кераміки з вмістом Y_2O_3 меншим за 2 мол.% на її тріщиностійкість впливає стан границь зерен та режими ІПС, в залежності від яких можливо отримати високощільну кераміку 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 конструкційного призначення з K_{IC} до $14,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Практичне значення одержаних результатів. Практичну цінність має методика отримання мезопористих наноструктур магнетит-хітозан з заданою морфологією та властивостями для їх можливого використання в якості матеріалів медичного застосування. Зокрема, синтезовані наноструктури можуть бути використані як біосумісні носії хіміотерапевтичних засобів для цільової доставки ліків в організми або як об'єкти для точкового нагріву при лікуванні, зокрема, онкологічних захворювань, тощо. Нанокompозити магнетит-хітозан також можуть бути використані для створення біосенсорів, біосепарації, очищення води від іонів важких металів.

Перспективною з практичної точки зору є концепція створення багатошарових матеріалів за допомогою ІПС, яку реалізовано в дисертаційній роботі на прикладі двошарових матеріалів для ТОПК. Практичну цінність має матеріал Fe-Ni-Co/8YSZ, який має високу термічну сумісність до електроліту 8YSZ, що дозволяє використовувати його в якості аноду ТОПК при циклічних змінах температури. Даний матеріал пройшов випробовування у лабораторії «Materials for Power Generation and Storage» на базі Національного інституту матеріалознавства (Японія) і після подальших випробувань компанією «National» (Японія) буде використаний для виготовлення ТОПК (Ene-Farm) з потужністю 5 кВт (акт випробування).

Результати відпрацювання технологічних параметрів ІПС використано корпорацією «Tosoh» (Японія) при вдосконаленні технології отримання виробів з діоксиду цирконію з вмістом 1,5–1,75 мол.% оксиду ітрію. Високотріщиностійка кераміка 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 з K_{IC} до 14 МПа·м^{1/2} та твердістю до 12,5 ГПа пройшла випробовування у лабораторії Temasek, Nanyang Technological University (Сінгапур) і рекомендована для виготовлення ножів, валів, підшипників та інших виробів конструкційного призначення (акт випробування). Розроблені практичні рекомендації, а саме, використання нанодисперсних порошків діоксиду цирконію при оптимальних режимах їх ІПС дозволили корпорації «Tosoh» зменшити споживання електроенергії завдяки скороченню ізотермічних витримок з одночасним зниженням температури спікання на 50–250 °C у порівнянні зі звичайним спіканням та гарячим пресуванням. Крім того, зменшення розміру зерна кераміки до 90–200 нм дозволяє зменшити вміст дефіцитного оксиду ітрію на 1–2 мол.% і, як результат, знизити собівартість кераміки без погіршення її тріщиностійкості.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети і задач досліджень проведено автором при участі наукового керівника д.т.н. Васильківа О. О. та к.ф.-м.н. Бородянської Г. Ю. Дисертант самостійно провів літературний пошук та аналіз одержаної інформації. Здобувач приймав безпосередню участь у плануванні та проведенні експериментів, аналізі отриманих результатів, написанні статей за результатами досліджень. Синтез наночастинок магнетиту та порошків для виготовлення елементів паливної комірки, а також спікання зразків кераміки і композитів здійснював особисто дисертант. Нанодисперсні порошки діоксиду цирконію, стабілізованого 1,75 мол.% та 3 мол.% Y_2O_3 , надані науковим керівником. Диференційно-термічний аналіз, дилатометричний аналіз, рентгенофазовий аналіз, вимірювання магнітних, електричних та механічних властивостей зразків виконані автором самостійно. Електронно-мікроскопічні дослідження виконано разом з к.ф.-м.н. Бородянською Г. Ю. Одержані результати проаналізовані мною, науковим керівником та к.ф.-м.н. Бородянською Г. Ю.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень доповідались на 5 міжнародних наукових конференціях: Четверта міжнародна конференція студентів і аспірантів «До високих технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», Київ (Україна), 2009; The 6th International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, 2011; International Conference of Young Researches on Advanced Materials, Singapore, 2012; Международная конференция «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра», Киев (Украина), 2012; Четвертая международная конференция «HighMatTech», Киев (Украина), 2013.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 11 наукових праць, з них 2 статті у фахових виданнях України за галуззю технічних наук і 4 статті в іноземних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз, та 5 тез наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел з 172 найменувань. Дисертація викладена на 153 сторінках, вона включає 114 сторінок тексту, 59 рисунків, 8 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** коротко викладено характеристику дисертаційної роботи, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження. Відображено наукову новизну та практичну цінність результатів дослідження.

У **першому розділі** наведено дані щодо властивостей та областей застосування наночастинок магнетиту і нанокompозитів магнетит-хітозан. Розглянуто особливості синтезу наночастинок в присутності добавки хітозану. Зроблено висновок про перспективність синтезу наночастинок Fe_3O_4 в присутності добавки хітозану, оскільки наявність органічних сполук в розчині впливає на процес утворення, ріст та дисперсність наночастинок. Однак у наявній літературі даному питанню не приділялося належної уваги.

Наведено огляд властивостей, областей застосування та методів отримання щільних матеріалів на основі діоксиду цирконію. Проаналізовано наявні дані про вплив пульсуючого електричного струму на процес спікання порошків методом ІПС. Також наведено переваги ІПС при створенні нових та удосконаленні існуючих матеріалів на основі діоксиду цирконію, зокрема кераміки та композитів конструкційного і електрохімічного призначення. Встановлено, що практично відсутні дані про вплив фазового складу і мікроструктури на механічні властивості кераміки на основі Y-TZP, отриманої в умовах ІПС, а наявні літературні дані містять суперечливі результати. Зокрема, невідпрацьовані технологічні параметри ІПС, які б дозволяли отримувати високотріщинисті кераміку на основі Y-TZP з вмістом Y_2O_3 меншим за 2–3 мол. %.

Літературні дані також свідчать про застосування ІПС для отримання матеріалів на основі 8YSZ для ТОПК. Однак спроби виготовити композиційний анод гарячим пресуванням або ІПС є малочисельними та невдалими. Встановлено, що у літературі не приділено достатньої уваги вирішенню проблеми стійкості ТОПК до циклічних змін температури внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення між електролітом 8YSZ та анодом Ni/8YSZ. Також відсутні дані щодо впливу технологічних параметрів ІПС на фазо- і структуроутворення пористих керметів та багатошарових матеріалів для ТОПК. Розділ закінчується формулюванням мети та постановкою задач дослідження.

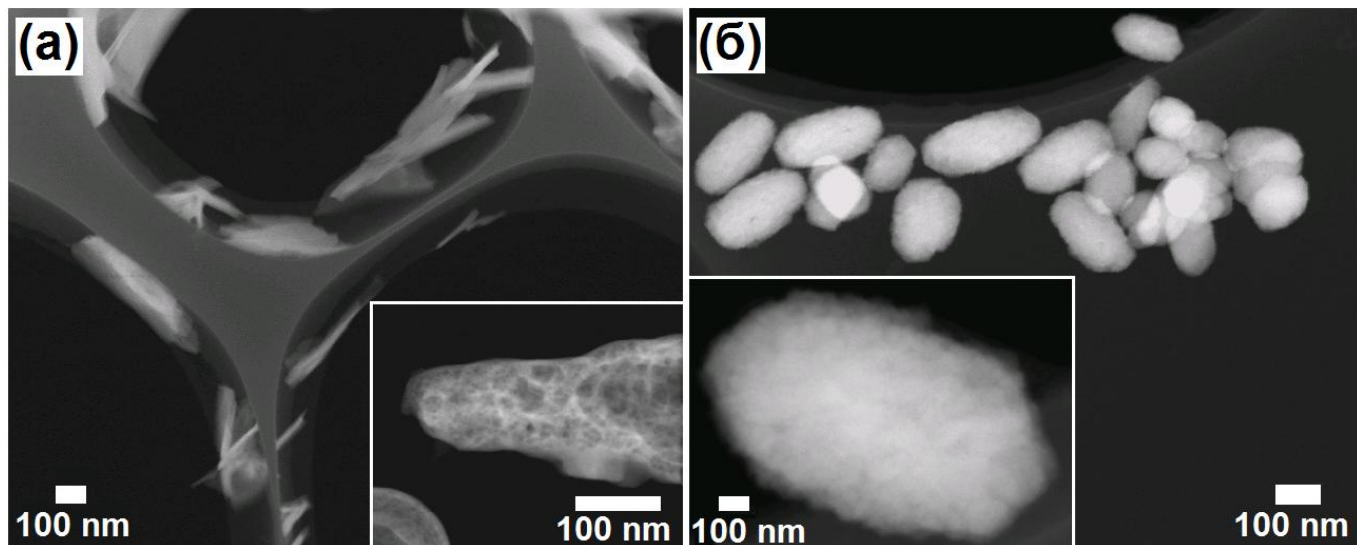
У **другому розділі** наведено дані про досліджувані матеріали, застосовані методи та устаткування. Наночастинки Fe_3O_4 та магнетит-хітозан отримані хімічним осадженням з водних розчинів солей хлоридів заліза з концентрацією 0,01–0,08 М Fe^{2+} і 0,02–0,16 М Fe^{3+} при $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$. Осадження карбамідом проводили з розчинів з добавкою оцтового розчину хітозану (масове співвідношення хітозану до хлоридів заліза – 1:1 і 3:1) та без добавки при температурах 80–95 °С впродовж 2–50 год за допомогою магнітної мішалки з нагрівачем в середовищі N_2 . Отриманий осад промивали дистильованою водою, етанолом та відпалювали при 350 °С в N_2 впродовж 1 год.

Пористі кермети та багатошарові матеріали для ТОПК виготовляли з нанодисперсних порошків на основі 8YSZ, які отримані гідротермальним методом при 150 °С впродовж 24 год. Отриманий осад промивали дистильованою водою та етанолом з наступним неізотермічним відпалом. Для виготовлення керметів використано порошки $\text{NiO}/8\text{YSZ}$ і $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-NiCoFe}_2\text{O}_4/8\text{YSZ}$, які отримані з водної суспензії термічним розкладом солей хлоридів Fe, Ni і Co у суміші з попередньо синтезованим порошком 8YSZ. Відпал суміші після дегідратації при 150 °С відбувався при 600–650 °С впродовж 20–60 хв. До відпалених порошків в якості пороутворювача додавали 30–50 мас.% пшоняного борошна. Масове співвідношення між NiO або $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-NiCoFe}_2\text{O}_4$ та 8YSZ складало 1:1. Суміш оксидів сплаву складу 54Fe-29Ni-17Co (мас.%) позначено як $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-NiCoFe}_2\text{O}_4$, а сплав – як Fe-Ni-Co. ІПС нанодисперсних порошків 8YSZ проводили на установці SPS-1050 (SPS Syntex Inc., Японія) у графітовій матриці з внутрішнім діаметром 10 мм при автоматичному контролі напруги та струму у вакуумі (5 Па) інтервалі температур 1150–1350 °С при ізотермічній витримці 1–10 хв та тиску 50 МПа. Відпрацювання режимів ІПС порошків композиційного складу та двошарових матеріалів відбувалося у вакуумі при 900–1100 °С впродовж 1–10 хв при тиску 15 МПа.

Для виготовлення кераміки на основі Y-TZP використані нанодисперсні порошки ZrO_2 з 1,75 мол.% та 3 мол.% Y_2O_3 , які після гідротермального синтезу зберігалися у вакуумованих контейнерах впродовж шести років. Для виготовлення керамічних композитів 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 та 3Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 використано нанодисперсний порошок Al_2O_3 виробництва C. I. Kasei Co., Ltd. (Японія). ІПС проводили при 1050–1150 °С з ізотермічною витримкою 0–40 хв при тиску 100 МПа в атмосфері аргону. Нагрівання до температури спікання відбувалося з швидкістю 100 °С/хв. Для порівняння механічних властивостей також виготовлено кераміку 1,75Y-TZP та 3Y-TZP за звичайною технологією ізотермічного спікання шлікерних формовок, які були отримані з двох типів порошків: подрібнених у атриторі (4000 об/хв, 1 год) мікрокульками розміром 50 мкм та без обробки після довготривалого зберігання. Спікання зразків проводилося при 1050–1150 °С впродовж 10 год в середовищі повітря.

Морфологію наночастинок досліджували методами ПЕМ, СЕМ і динамічного розсіювання світла на приладах JEM-2100F, РЭМ-106И і Zetasizer 1000 HSA. Фізико-хімічні процеси при відпалі порошків вивчали за допомогою ТГ-ДТГ-ДТА на приладі Rigaku ThermoPlus TG8120. Фазовий склад зразків визначали методом РФА (прилади Rigaku Ultima). Структуру спечених зразків досліджували на мікроскопі JSM-7001F. Магнітні властивості досліджували за допомогою надпровідникового квантового інтерферометру MPMS XL-5. Іонну провідність кераміки 8YSZ вимірювали методом імпеданс спектроскопії (прилад HP 4194A). КТР матеріалів 8YSZ та Fe-Ni-Co/8YSZ визначали за даними дилатометрії (прилад DIL 402E). Мікротвердість та тріщиностійкість кераміки Y-TZP вимірювали методом індентування на приладі MVK-E.

У **третьому розділі** досліджено вплив параметрів синтезу наночастинок магнетиту в присутності добавки хітозану на формування, морфологію та магнітні властивості нанокомпозитів магнетит-хітозан. Для цього параметри синтезу були оптимізовані для отримання наночастинок магнетиту з заданою формою, а саме стрижнеподібною, октаедричною та квіткоподібною.

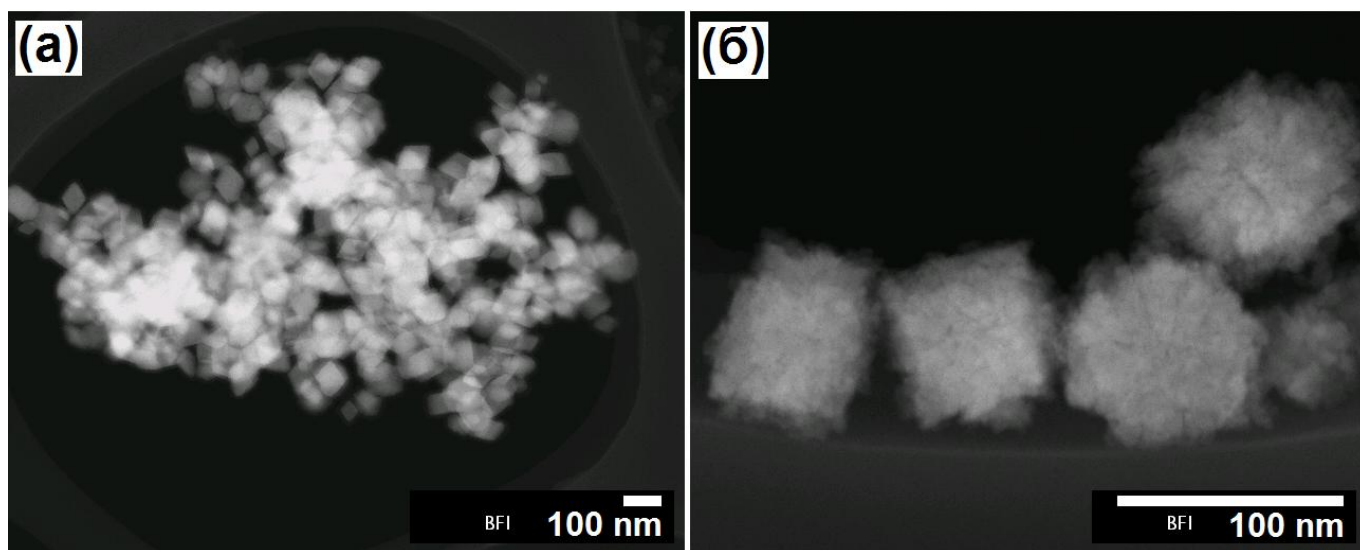


а – наночастинки стрижнеподібної форми; б – наноструктури рисоподібної форми
Рис. 1 – Морфологія наночастинок магнетиту та наноструктур магнетит-хітозан

Синтез оксидів заліза при 80 °С впродовж 50 год з водних розчинів хлоридів заліза з концентрацією 0,05 М Fe^{2+} та 0,1 М Fe^{3+} дозволяє отримати стрижні довжиною від 110 нм до 1 мкм та діаметром 20–45 нм (рис. 1,а). При цьому нанострижні агрегують, утворюючи більші за розмірами стрижні або дендрити. Стрижнеподібна форма також свідчить про можливе часткове утворення гетиту, при відпалі якого в середовищі азоту при 350 °С утворюються стрижні Fe_2O_3 або Fe_3O_4 без істотних морфологічних змін, що дозволяє зберегти їх форму. При цьому відбувається виділення води та утворення пор розміром 4–30 нм, як видно з вставки на рис. 1,а.

Синтез за аналогічних умов, але з розчину, який містить хітозан, дозволяє отримати переважно рисоподібні наноструктури магнетит-хітозан з середньою довжиною 205 ± 20 нм і діаметром 115 ± 13 нм, та співвідношенням довжина/діаметр рівним 1,1–2,5 (рис. 1,б). Також спостерігалися наноструктури з розмірами 90–130 нм і формою близькою до сферичної, а їх частка складала ~20% від загальної кількості. Збільшення концентрації Fe^{2+} і Fe^{3+} до 0,08 М та 0,16 М, відповідно, при інших незмінних параметрах синтезу призводить до випадання у осад аналогічних наноструктур рисоподібної форми. Проміжною стадією утворення даних наноструктур є формування сферичних наноструктур магнетит-хітозан з розмірами 10–20 нм при зменшенні часу синтезу до 10 год. Оскільки нанокристали не можуть сформувати стрижнеподібні частинки внаслідок адсорбції на них молекул хітозану, то вони агрегують і утворюють сферичні та рисоподібні наноструктури. Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії рисоподібних наноструктур вказують на утворення нанокомпозитів магнетит-хітозан під час синтезу наночастинок Fe_3O_4 в присутності молекул хітозану.

При втричі більшій концентрації оцтового розчину хітозану у водному розчині солей хлоридів заліза при інших рівних умовах синтезу утворюються квазісферичні мезопористі наноструктури магнетит-хітозан з розмірами в межах 35–120 нм. При цьому вони покриті оболонкою з хітозану товщиною 9–15 нм, що підтверджується результатами електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Ми вважаємо, що оскільки синтез проходив в розчинах з втричі більшою концентрацією хітозану, то кількість молекул адсорбованих на наночастинках магнетиту також збільшилася, що сприяє утворенню наноструктур з формою близькою сферичної замість рисоподібної. Надлишок хітозану потім осідає на квазісферичних наноструктурах, утворюючи покриття.

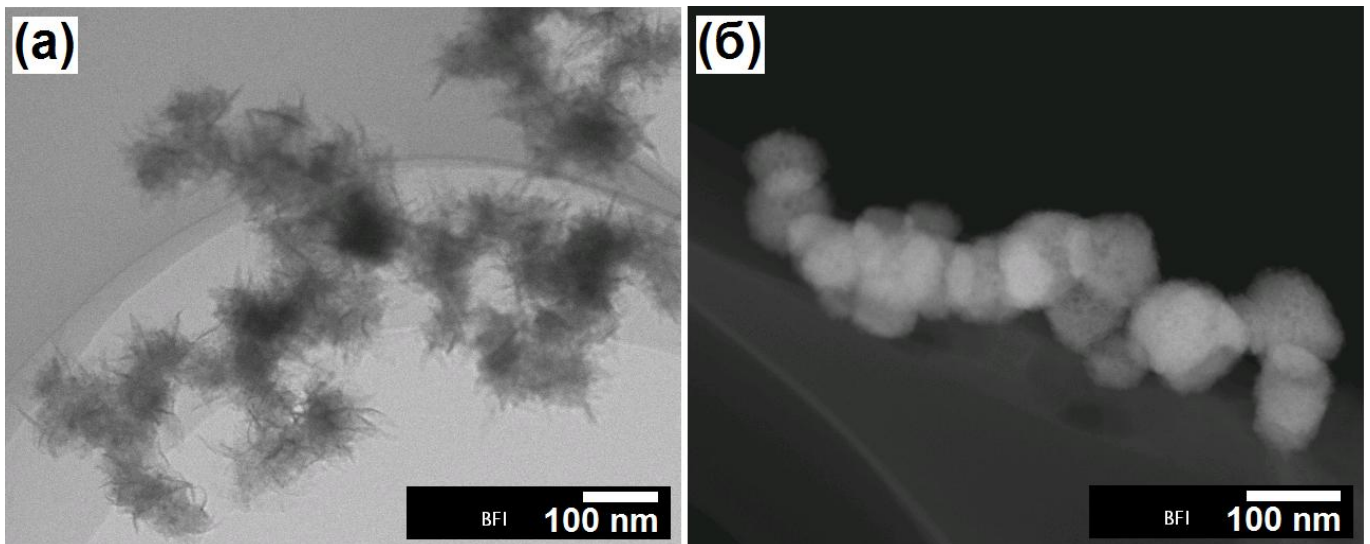


а – наночастинки октаедричної форми; б – наноструктури кубічної форми

Рис. 2 – Морфологія наночастинок магнетиту та наноструктур магнетит-хітозан

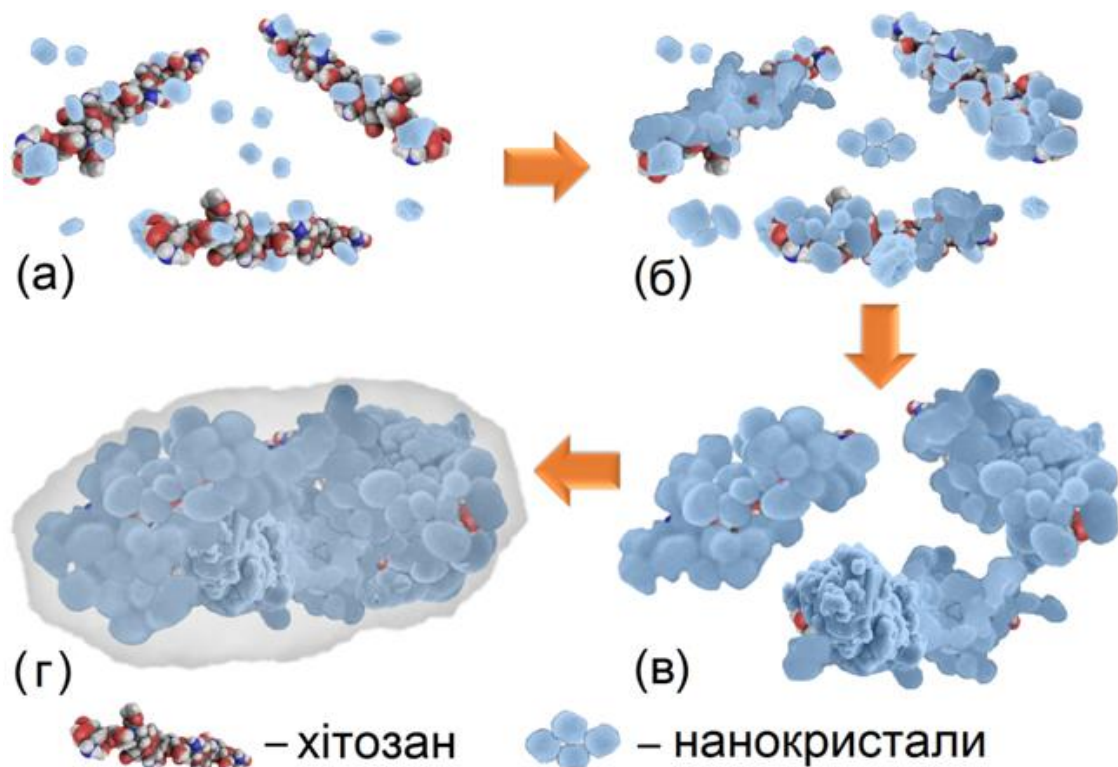
Встановлено, що при хімічному осадженні з водних розчинів хлоридів заліза з концентрацією $0,02 \text{ M Fe}^{2+}$ та $0,04 \text{ M Fe}^{3+}$ при 80°C впродовж 25 год утворюються наночастинки магнетиту з типовою для них октаедричною формою (рис. 2,а). При цьому довжина та ширина наночастинок складає 50–125 нм і 35–95 нм, відповідно, а співвідношення їх довжини до ширини знаходиться в межах 1–1,6. Синтезовані наночастинки переважно складаються з фази Fe_3O_4 , однак також було зафіксовано наявність незначної кількості фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, яка утворилася внаслідок окиснення поверхні наночастинок Fe_3O_4 на повітрі. При осадженні з водних розчинів хлоридів заліза за аналогічних умов, але з добавкою оцтового розчину хітозану відбувається самозбірка наночастинок магнетиту у полікристалічні мезопористі наноструктури з кубічною і кубооктаедричною формами та розмірами 60–105 нм (рис. 2,б). При наявності хітозану в розчині відбувається його приєднання до гідроксильних груп на поверхні наночастинок Fe_3O_4 , що у свою чергу призводить до уповільнення росту нанокристалів. У подальшому відбувається їх агрегація та утворення кубічних мезопористих наноструктур магнетит-хітозан, оскільки умови синтезу є сприятливими для формування октаедричних або кубо-октаедричних наночастинок.

При збільшенні концентрації іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} до $0,05 \text{ M}$ та $0,1 \text{ M}$, відповідно, з наступним синтезом при 95°C впродовж 2 год осідають наноструктури Fe_3O_4 квітко-



а – наночастинки квіткоподібної форми; б – наноструктури квазісферичної форми
Рис. 3 – Морфологія наночастинок магнетиту та наноструктур магнетит-хітозан

подібної форми, які утворилися шляхом самозбірки з довільно орієнтованих нанолістів (рис. 3,а). Формування даних наноструктур відбувається через етапи зародкоутворення, агрегації, самозбірки у нанолісти товщиною 2–4 нм та наступної самозбірки у квіткоподібні наноструктури розміром 55–125 нм. Додавання оцтового розчину хітозану з наступним синтезом за аналогічних умов призводить до зміни морфології продуктів осадження та формування квазісферичних наноструктур магнетит-хітозан з розмірами 30–105 нм (рис. 3,б), за рахунок взаємодії молекул хітозану з поверхнею наночастинок магнетиту, що унеможливорює їх самозбірку у квіткоподібні наноструктури.



а – адсорбція молекул хітозану на нанокристалах магнетиту; б – утворення агрегатів;
в – повільний ріст кристалів на поверхні агрегатів; г – самозбірка у наноструктури
Рис. 4 – Схематичне зображення процесу утворення наноструктур магнетит-хітозан

Утворення наноструктур магнетит-хітозан рисоподібної, кубічної та квазісферичної форми з стрижнеподібних, октаедричних та квіткоподібних частинок магнетиту, відповідно, при синтезі з розчинів з добавкою хітозану свідчить про вплив молекул біополімеру на процес утворення та ріст наночастинок магнетиту. Процес утворення мезопористих наноструктур магнетит-хітозан схематично зображено на рис. 4. Оскільки хітозан має велику кількість вільних аміногруп, то вони легко приєднуються до гідроксогруп, які наявні на поверхні нанокристалів магнетиту (рис. 4,а). Це призводить до зупинки або уповільнення росту нанокристалів магнетиту та їх агрегації (рис. 4,б). Однак нанокристали на поверхні агрегатів слугують центрами для зародкоутворення та подальшого повільного росту нанокристалів (рис. 4,в). У подальшому утворені агрегати магнетиту, які містять хітозан, шляхом самозбірки формують мезопористі полікристалічні наноструктури (рис. 4,г). При цьому наноструктури можуть частково успадковувати форму наночастинок магнетиту.

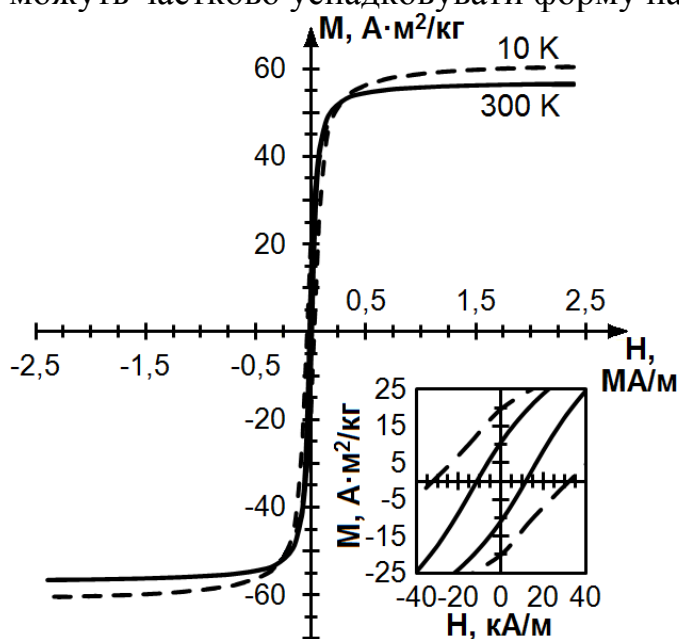


Рис. 5 – Цикли гістерезису рисоподібних наноструктур магнетит-хітозан

Для вивчення магнітних властивостей наноструктур магнетит-хітозан були отримані їх петлі гістерезису в магнітних полях напруженістю до ± 2388 кА/м при 10 К та 300 К. З рис. 5 випливає, що рисоподібні наноструктури є феримагнетиками з коерцитивною силою 31,8 кА/м при 10 К та 11,1 кА/м при 300 К, оскільки їх розмір більше критичного, при якому вони переходять у суперпарамагнітний стан. Співвідношення залишкової намагніченості (M_r) до магнітної насиченості (M_s) вказує на утворення псевдооднодоменної магнітної структури ($M_r/M_s = 0,1-0,5$), оскільки співвідношення M_r/M_s знаходиться в межах 0,19–0,33, що свідчить про майже однорідне намагнічення отриманих наноструктур.

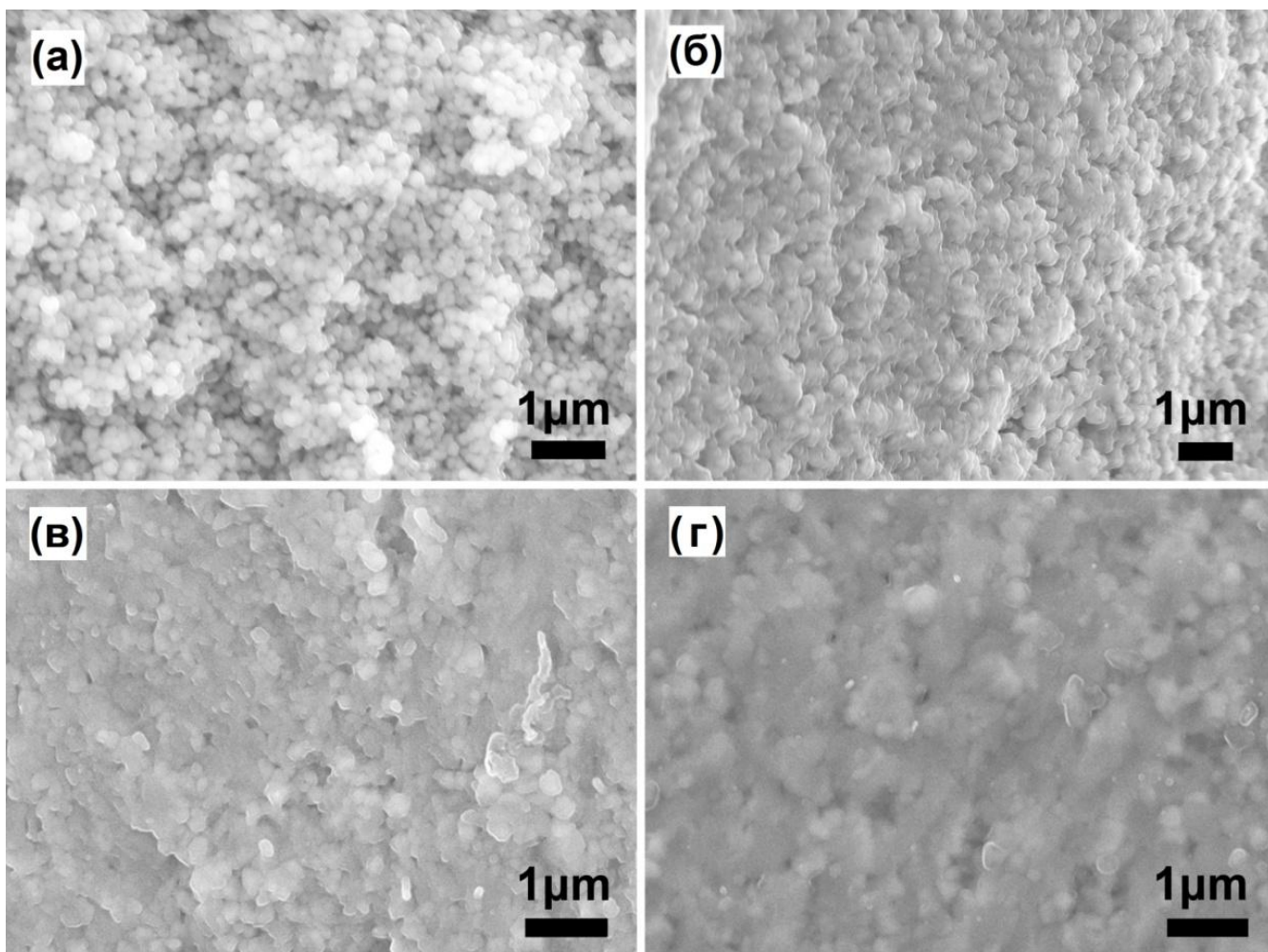
Нижчі значення коерцитивної сили при температурі 300 К пов'язані з тепловою розорієнтацією спінових моментів. Магнітне насичення рисоподібних наноструктур становить $60,6 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ та $56,7 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ при температурах 10 К та 300 К, відповідно, що свідчить про їх сильну магнітну взаємодію з магнітним полем.

Отримані значення M_s відповідають літературним даним для композитів магнетит-хітозан та є дещо нижчими у порівнянні з октаедричними наночастинами Fe_3O_4 ($M_s = 73,1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ при 300 К), що обумовлено наявністю хітозану в рисоподібних наноструктурах. Для сферичних наноструктур магнетит-хітозан, які покриті шаром хітозану товщиною 9–15 нм, коерцитивна сила складала 15,9 кА/м і 6,4 кА/м, а магнітна насиченість $30 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ і $27,2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ при 10 К та 300 К, відповідно. Дані наноструктури також характеризуються псевдооднодоменною структурою (M_r/M_s складає 0,17 при 10 К та 0,1 при 300 К). Майже вдвічі менші значення коерцитивної сили та магнітної насиченості у порівнянні з рисоподібними наноструктурами можна пояснити тим,

що останні містять менше хітозану, який є діаманетиком, в результаті об'ємна частка магнітної фази в них більша.

Четвертий розділ присвячено дослідженню особливостей фазо- і структуроутворення керамічних та керметних матеріалів на основі 8YSZ під час іскроплазмового реакційного синтезу/спікання, а також розробці аноду з КТР близьким до електроліту та технології отримання двошарових матеріалів для ТОПК методом ІПС. Вибір кераміки 8YSZ для створення компонентів ТОПК обумовлений її найвищою іонною провідністю в системі $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$.

Керамічний електроліт для паливних комірок виготовляли з нанодисперсних порошків 8YSZ з розміром наночастинок ~ 11 нм та агрегатів 30–150 нм. Відповідно до табл. 1 та рис. 6, ІПС даних нанодисперсних порошків при 1150°C впродовж 10 хв дозволяє отримати кераміку з густиною 96,8% та середнім розміром зерна 185 нм. Подальше збільшення температури спікання на 100°C або 200°C призводить до збільшення густини кераміки майже до теоретичного значення. При цьому 1 хв ізотермічної витримки та макроскопічного тиску 50 МПа при температурах $1250\text{--}1350^\circ\text{C}$ цілком достатньо для повного ущільнення кераміки. Одночасно зі збільшенням температури або витримки відбувається і ріст зерна кераміки з 185 нм до 310 нм. Висока ущільнюваність даного порошку пов'язана з високою активністю нанодисперсних порошків та з вузьким розподілом агрегатів за розмірами, що забезпечує утворення однорідно-пористої структури на початку спікання.



а – 1150°C , 10 хв; б – 1250°C , 1 хв; в – 1250°C , 10 хв; г – 1350°C , 10 хв

Рис. 6 – Мікроструктура поверхні зламу кераміки 8YSZ, спеченої при різних режимах при тиску 50 МПа у вакуумі 5 Па

Таблиця 1

Вплив режимів ІПС на властивості кераміки 8YSZ

Температура, °C	Витримка, хв	Густина, %	Середній розмір зерна, нм	Енергія активації провідності, еВ
1150	10	96,8	185	0,95±0,06
1250	1	99,9	210	0,96±0,06
1250	10	99,9	270	0,93±0,05
1350	10	99,9	310	0,88±0,05

Встановлено, що іонна провідність кераміки 8YSZ з середнім розміром зерен в межах 185–310 нм є практично однаковою в середовищі повітря та знаходяться в межах похибки вимірювання незалежно від розміру зерна кераміки, про що свідчать дані з табл. 1 та рис. 7. Імовірною причиною цього є надзвичайно чисті границі зерен за рахунок використання хімічно чистих речовин та сегрегації домішок на потрійних стиках границь зерен в результаті зменшення товщини границь при дрібному розмірі зерна.

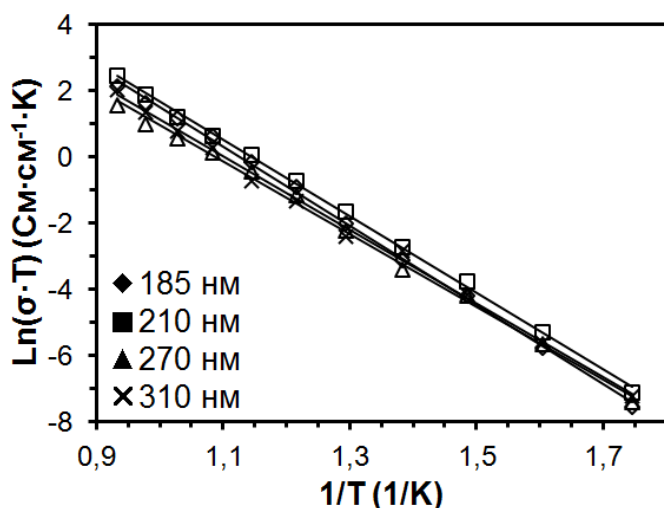


Рис. 7 – Залежність іонної провідності кераміки 8YSZ від температури

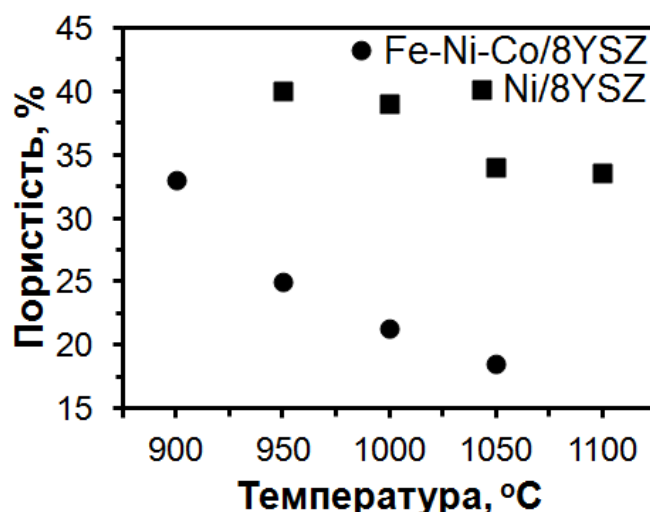


Рис. 8 – Залежність пористості керметів від температури ІПС ($\tau_{\text{сп}} = 5$ хв та $P = 15$ МПа)

Пористі кермети Ni/8YSZ та Fe-Ni-Co/8YSZ для двошарових композицій були виготовлені з порошків NiO/8YSZ і NiO-Fe₂O₃-NiCoFe₂O₄/8YSZ. Відповідно до результатів РФА, порошок NiO-Fe₂O₃-NiCoFe₂O₄/8YSZ являє собою суміш оксидів 8YSZ, NiO, Fe₂O₃ та NiCoFe₂O₄. Тоді як порошок NiO/8YSZ є двофазною сумішшю оксидів NiO та 8YSZ. Дані порошки були отримані випарюванням водного розчину хлоридів солей Ni, Fe, Co у суміші з нанопорошком 8YSZ з наступним термічним розкладом. Агломерати даних порошків мають розмір 2–12 мкм та являють собою великі утворення, які оточені більш меншими агрегатами або агломератами.

На рис. 8 приведено результати відпрацювання режимів ІПС порошків NiO/8YSZ і NiO-Fe₂O₃-NiCoFe₂O₄/8YSZ з 30 мас.% пороутворювача, щоб отримати кермети з пористістю 20–35%. Встановлено, що остаточна пористість керметів Ni/8YSZ змінюється лише на 1–6% із варіюванням температури спікання та ізотермічної витримки в межах 950–1100 °C та 1–10 хв, відповідно. При цьому пористість керметів монотонно

зменшується зі збільшенням температури спікання, а основне ущільнення порошку відбувається під час нагрівання до температури спікання.

Перед проведенням експериментальних досліджень щодо *in situ* створення ІПС пористих керметів Ni/8YSZ та Fe-Ni-Co/8YSZ виконано розрахунки, щоб встановити термодинамічну імовірність проходження реакцій відновлення-окиснення під час реакційного синтезу/спікання порошків NiO/8YSZ і Fe₂O₃-NiO-NiCoFe₂O₄/8YSZ в умовах ІПС. Дані розрахунки підтверджують термодинамічну імовірність відновлення NiO, Fe₂O₃, NiCoFe₂O₄ під час ІПС.

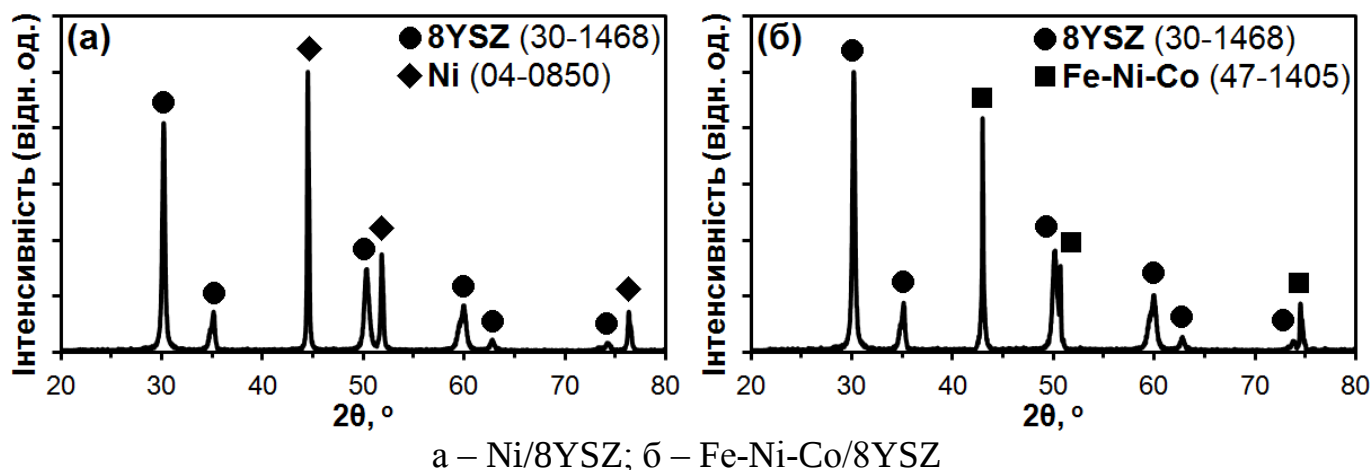


Рис. 9 – Рентгенівські дифрактограми керметів отриманих ІПС

Відповідно до результатів РФА порошок NiO/8YSZ після ІПС представляє собою металокерамічний композит Ni/8YSZ (рис. 9,а). У випадку реакційного синтезу/спікання порошку NiO-Fe₂O₃-NiCoFe₂O₄/8YSZ утворюється двофазний матеріал, який складається з сплаву Fe-Ni-Co та кераміки 8YSZ (рис. 9,б). Відновлення при спіканні відбувається за рахунок утворення відновлювальної атмосфери CO в середині графітової прес-форми. При цьому відновлення оксидів металів твердим вуглецем відбувається по двостадійному механізму за участі газової фази (CO, CO₂). Система NiO-8YSZ характеризується процесом низькотемпературного відновлення NiO, тоді як у системі NiO-Fe₂O₃-NiCoFe₂O₄-8YSZ процес відновлення починається з розкладу NiCoFe₂O₄ на більш прості оксиди з наступним відновленням оксидів NiO та CoO, а оксиди заліза відновлюються у останню чергу.

Дані результати свідчать, що застосовані режими спікання порошків дозволяють отримати кермети з необхідною пористістю, забезпечуючи ефективний транспорт газоподібного палива при роботі паливної комірки. Крім того, методом іскроплазмового реакційного синтезу/спікання можна отримати багатокомпонентні кермети при значно нижчих температурах та коротших витримках ніж при звичайному спіканні. На відміну від традиційної технології, метод ІПС дозволяє уникнути пошкодження мікроструктури матеріалу при відновленні оксидів металів у вже спеченому каркасі 8YSZ, яке може призвести до появи тріщин, викривлення або відшарування.

Метою створення пористого кермету Fe-Ni-Co/8YSZ є зменшення термічних напруг, які виникають між анодом Ni/8YSZ ($11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) та електролітом 8YSZ ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) паливної комірки внаслідок різниці у значеннях КТР. Заміна нікелю в традиційному анодному матеріалі Ni/8YSZ на сплав складу 54Fe-29Ni-17Co (мас.%)

(сплав марки 29НК) дозволила отримати анод з КТР рівним $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в інтервалі температур 100–800 °С, що добре узгоджується з КТР електроліту (рис. 10).

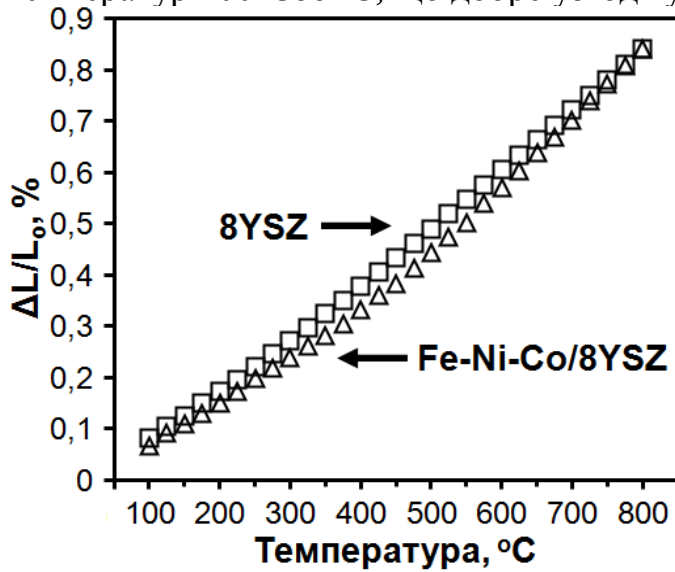


Рис. 10 – Температурна залежність лінійного розширення кераміки 8YSZ та кермету Fe-Ni-Co/8YSZ

Криві термічного розширення Fe-Ni-Co/8YSZ і 8YSZ на рис. 10 знаходяться поруч одна з одною, що вказує на високу термомеханічну сумісність даних матеріалів, які рекомендовано для виготовлення ТОПК з підвищеною стійкістю до термомеханічних напруг при циклічних змінах температури.

Відповідно до рис. 11 двошарові матеріали анод/електроліт отримані ІПС шляхом припікання порошків NiO/8YSZ або NiO-Fe₂O₃-NiCoFe₂O₄/8YSZ до попередньо консолідованого щільного електроліту (8YSZ) при температурах 950–1100 °С впродовж 5–10 хв при тиску 15 МПа. Встановлено, що двошарові матеріали, які

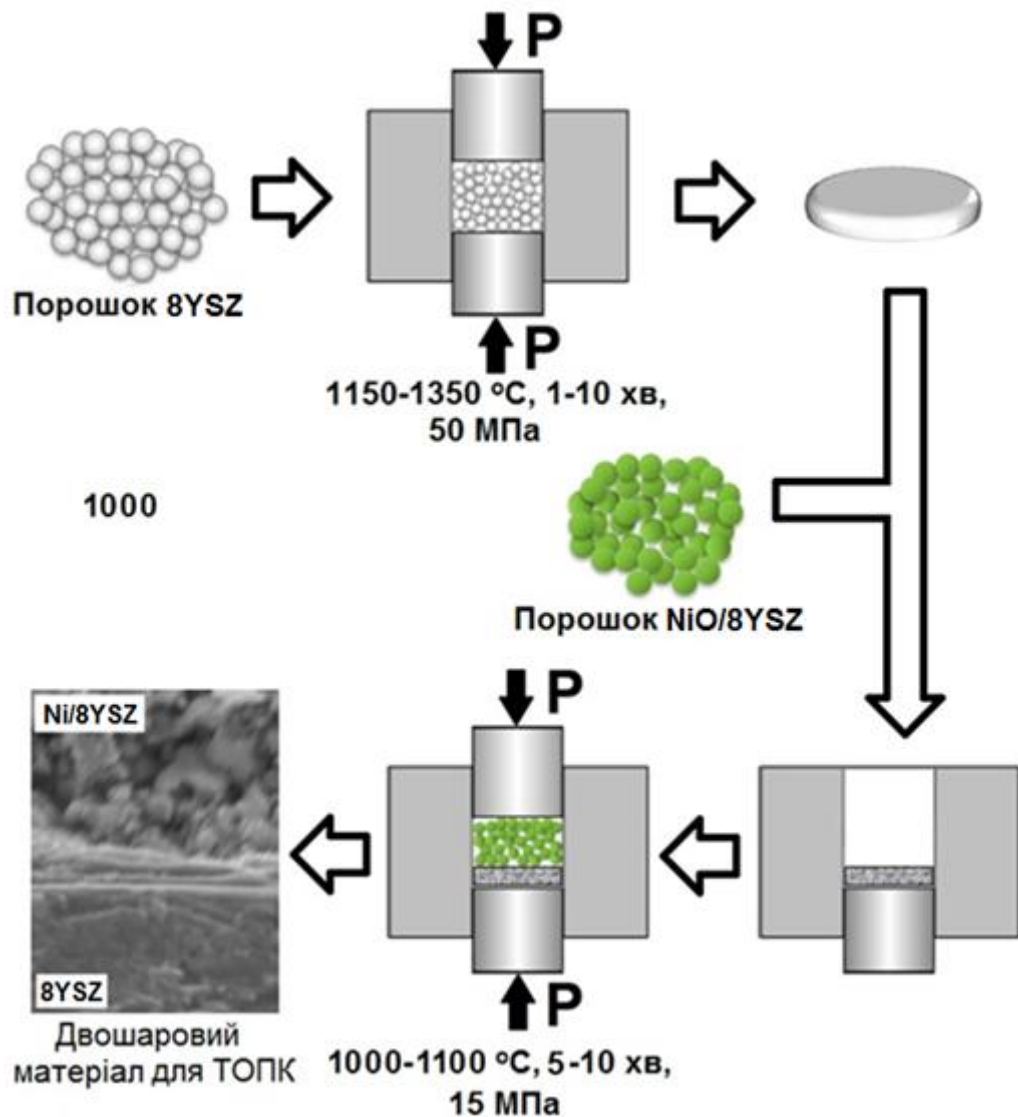


Рис. 11 – Схематичне зображення технології виготовлення двошарового матеріалу ІПС напруг, які виникають під час охолодження та вилучення матеріалу з прес-форми.

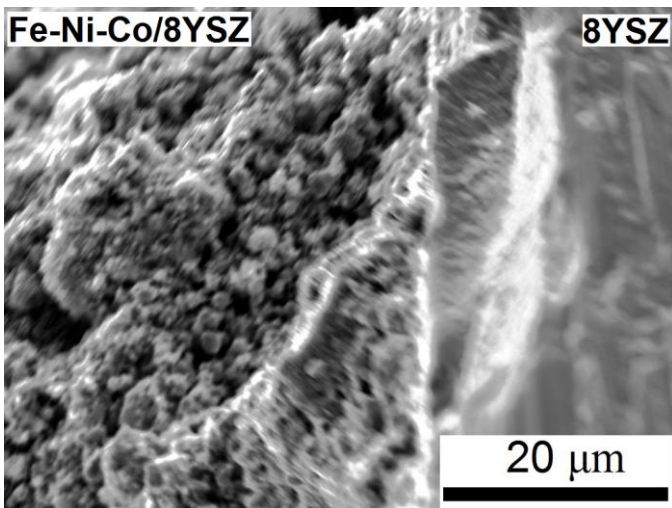


Рис. 12 – СЕМ знімок двошарового матеріалу Fe-Ni-Co-8YSZ/8YSZ, отриманого ІПС при 1000 °С впродовж 5 хв

Спінання при температурах 1000–1100 °С дозволяє отримати двошарові матеріали з міцнішим контактом між шарами та попередити їх розшарування (рис. 12). У зв'язку з цим, можна припустити, що дані композиції матимуть високі електрохімічні властивості за рахунок більш ефективної міграції іонів кисню від електроліту до аноду. Зауважимо, що застосування тиску при спіканні дозволяє уникнути викривлення ТОПК, яке часто має місце при звичайному спіканні внаслідок різниці у КТР та/або кінетиці спікання шарів.

У п'ятому розділі встановлено залежність між умовами ІПС, мікроструктурою, фазовим складом та механічними властивостями кераміки. Для цього були відпрацьовані режими ІПС нанодисперсних порошків ZrO_2 з 1,75 мол.% та 3 мол.% Y_2O_3 , які складаються з первинних частинок розміром 10–12 нм та агрегатів розмірами 30–240 нм (рис. 13).

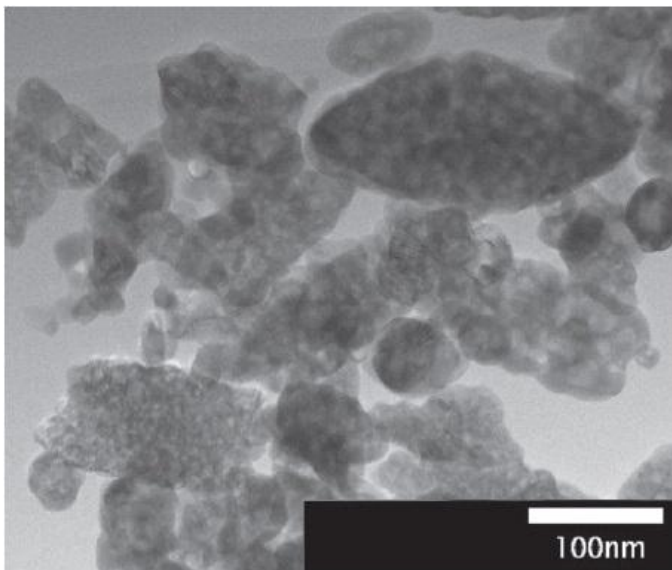


Рис. 13 – ПЕМ зображення нанопорошку 3Y-TZP після тривалого зберігання

Для вивчення можливості довготривалої консервації морфології та розміру нанодисперсних оксидних порошків, порошки 1,75Y-TZP та 3Y-TZP вакуумували у герметичних пластикових контейнерах. Після цього контейнери додатково поміщали у захисний шар поліетилену з наступною вакуумацією та герметизацією й зберігали впродовж шести років при відносній вологості повітря 35–85% та температурі 22–29 °С. За результатами цього дослідження зроблено висновок про можливість довготривалої (не менше п'яти років) консервації властивостей нанодисперсних оксидних порошків, оскільки їх властивості аналогічні властивостям порошків після синтезу.

Тоді як зберігання аналогічних порошків в умовах вільного доступу вологи з повітря призводить до швидкого неконтрольованого агломерування й, як результат, втрати всіх переваг нанодисперсного стану порошків. Такі порошки потребують подальшого високоенергетичного розмелювання.

Встановлено, що ІПС порошку 3Y-TZP при 1075 °С з витримкою 1–40 хв при тиску 100 МПа дозволяє отримати кераміку з густиною ~97–99%. Кераміка з густиною 98–99% отримана ІПС при 1050 °С, 5–10 хв та 1100 °С, 1 хв. Розмір зерен даної кераміки знаходиться в межах 90–250 нм. Збільшення температури спікання до 1100 °С та 1150 °С

при витримці 5–10 хв та 1–10 хв, відповідно, дозволяє отримати майже безпористу кераміку з густиною 99–99,9%. Отримані дані свідчать, що тривалі витримки при ІПС є малоефективними як з точки зору ущільнення кераміки, так і з точки зору енергозбереження, оскільки основне ущільнення порошку відбувається під час нагрівання до температури спікання та наступної ізотермічної витримки тривалістю 5–10 хв, яка є оптимальною для видалення залишкових пор та отримання високощільної кераміки.

При ІПС нанодисперсного порошку 3Y-TZP з добавкою 1 мас.% Al_2O_3 при температурах 1050–1100 °С впродовж 5–40 хв отримано кераміку з густиною в межах 97–99%. У свою чергу, ІПС порошку 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 при 1050–1100 °С впродовж 1–10 хв дозволяє отримати кераміку з густиною ~99–99,9%.

Відповідно до результатів звичайного спікання формовок при 1050–1150 °С впродовж 10 год встановлено, що лише спікання при температурі 1150 °С дозволило отримати високощільну кераміку 1,75Y-TZP та 3Y-TZP незалежно від того, чи були порошки деагломеровані у атриторі мікрокульками чи ні. Це вказує на те, що зберігання нанодисперсних порошків у герметичному контейнері дозволило в значній мірі уникнути негативної дії вологи із зовнішнього середовища на агломерування порошків і отримати високощільну кераміку після ІПС та звичайного спікання.

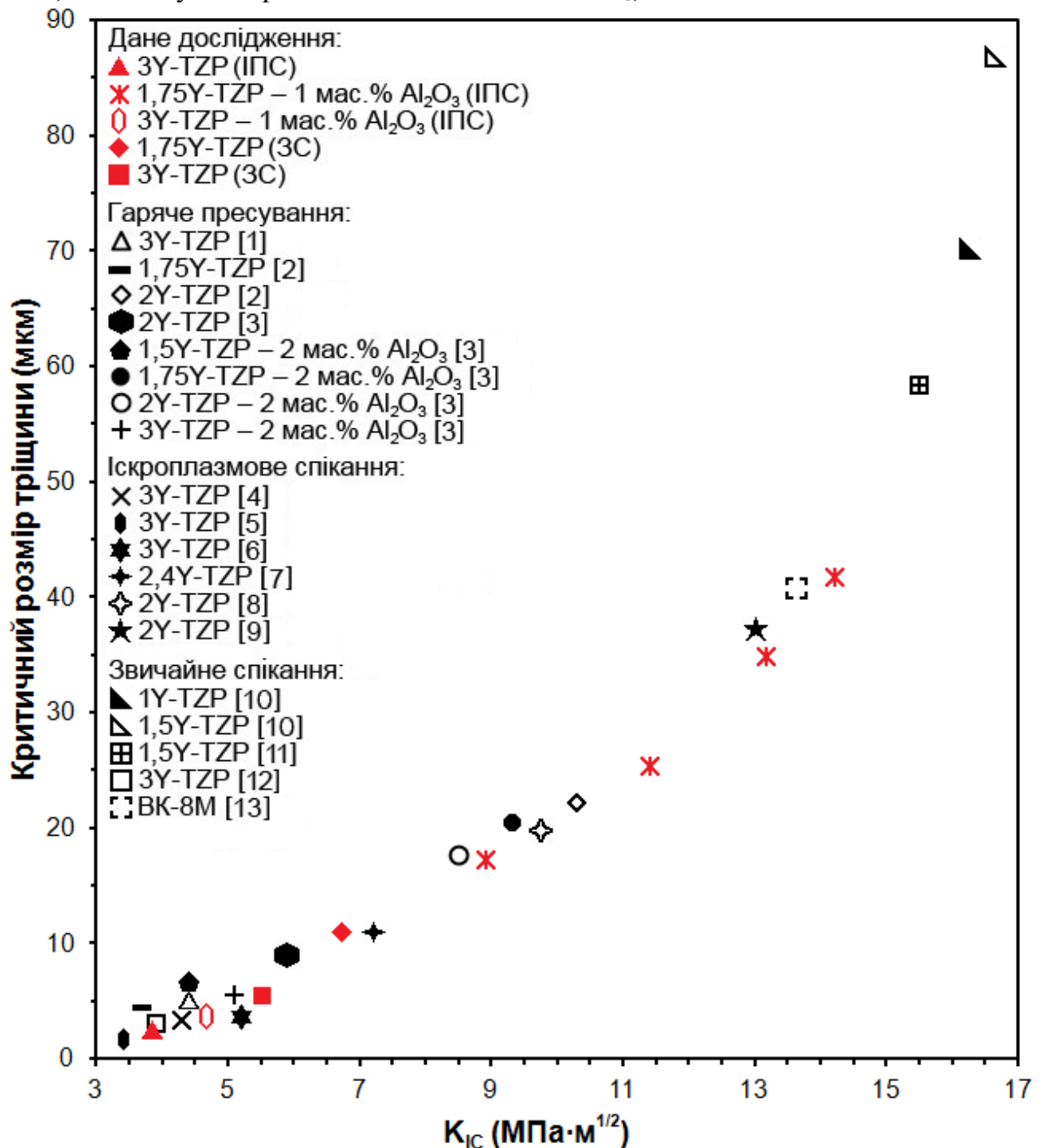
На основі отриманих значень K_{IC} та H_{μ} кераміки побудовано залежність критичного розміру тріщини ($c = 29,5 \cdot (K_{IC}/H_{\mu})^2$) від K_{IC} у порівнянні з даними інших наукових робіт (рис. 14). Відповідно до рис. 14 зі збільшенням K_{IC} зростає критичний розмір дефекту, більше якого починається розповсюдження тріщини та руйнування кераміки.

Встановлено, що ІПС дозволяє отримати кераміку 3Y-TZP з H_{μ} , K_{IC} та c рівним 12,2–13,4 ГПа, 3,2–4,4 МПа·м^{1/2} та 1,9–3,4 мкм, відповідно. Майже аналогічними властивостями ($K_{IC} = 3–5,5$ МПа·м^{1/2}, $c = 1,6–5,5$ мкм) володіє кераміка 3Y-TZP з розміром зерен в межах 75–800 нм, яка отримана в інших наукових роботах (рис. 14). Відносно невисока тріщиностійкість кераміки 3Y-TZP обумовлена її низькою трансформаційною здатністю внаслідок стабілізуючої дії дрібного розміру зерна при даному вмісті Y_2O_3 . Результати РФА підтверджують, що кераміка повністю складається з Т-ZrO₂.

Вищими значеннями K_{IC} відзначається кераміка 3Y-TZP з добавкою 1–2 мас.% Al_2O_3 (рис. 14) за рахунок активації механізмів зміцнення, дія яких полягає у відхиленні тріщин та їх розгалуженні при формуванні області напруг в матеріалі внаслідок різниці модулів пружності 3Y-TZP і Al_2O_3 . Значення K_{IC} та c , які отримані в даній роботі для кераміки 3Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 , складають 4,1–5,2 МПа·м^{1/2} та 3,2–4,5 мкм, відповідно. Дещо більшими значеннями K_{IC} (5,5–6,7 МПа·м^{1/2}) та c (5,5–11 мкм) відзначається кераміка 1,75Y-TZP і 3Y-TZP, яка отримана в даній роботі звичайним спіканням. Це обумовлено наявністю окремих грубих зерен, які утворилися під час спікання при 1150 °С впродовж 10 год, та які є зародками для тетрагонально-моноклінного перетворення. Дана кераміка містить 6–8 об.% М-ZrO₂. Відповідно до даних на рис. 14, вищого опору розповсюдженню тріщин можливо досягти при стабілізації діоксиду цирконію 2–2,4 мол.% Y_2O_3 за рахунок підвищення його трансформаційної здатності.

Зменшення вмісту Y_2O_3 до 1–1,75 мол.% дозволяє значно підвищити тріщиностійкість кераміки за умови використання гомогенних порошків та оптимальних режимів спікання (рис. 14). Кераміка 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 , яка отримана ІПС в даній роботі, характеризується K_{IC} рівним 8,9–14,2 МПа·м^{1/2} та критичним розміром тріщини – 17,1–41,7 мкм. Висока тріщиностійкість даної кераміки обумовлена трансформаційним зміцненням та зміцненням за рахунок відхилення і розгалуження тріщин. Результати

РФА даної кераміки вказують на її двофазний склад, при цьому кераміка містить ~ 6 об.% $M\text{-ZrO}_2$, на відміну від кераміки $3Y\text{-TZP} - 1 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, яка повністю складається з $T\text{-ZrO}_2$.



- [1] Kim H.-C. et al. // J. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42, No. 22. – P. 9409–9414.
- [2] Basu B. et al. // Key Eng. Mater. – 2002. – Vol. 206–213. – P. 1185–1188.
- [3] Vleugels J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 22, No 6. – P. 873–881.
- [4] Kumar B. V. M. et al. // Mater. Sci. Eng., A. – 2010. – Vol. 527, No. 3. – P. 474–479.
- [5] Chintapalli R. et al. // Materials. – 2010. – Vol. 3, No. 2. – P. 800–814.
- [6] Salamon D. et al. // Scr. Mater. – 2012. – Vol. 66, No. 11. – P. 899–902.
- [7] Muroi M. et al. // J. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 43, No. 19. – P. 6376–6384.
- [8] Xue W. et al. // Ceram. Int. – 2015. – Vol. 41, No. 3. – P. 4829–4835.
- [9] Smirnov A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 35, No 9. – P. 2685–2691.
- [10] Bravo-Leon A. et al. // Acta Mater. – 2002. – Vol. 50, No. 18. – P. 4555–4562.
- [11] Trunec M. et al. // Scr. Mater. – 2009. – Vol. 61, No. 1. – P. 56–59.
- [12] Ho C.-J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – Vol. 32, No 2. – P. 335–341.

[13] Spiegler R. et al. // J. Hard Mater. – 1990. – Vol. 1, No 3. – P. 147–158.

Рис. 14 – Залежність критичного розміру тріщини від K_{IC} кераміки на основі Y-TZP

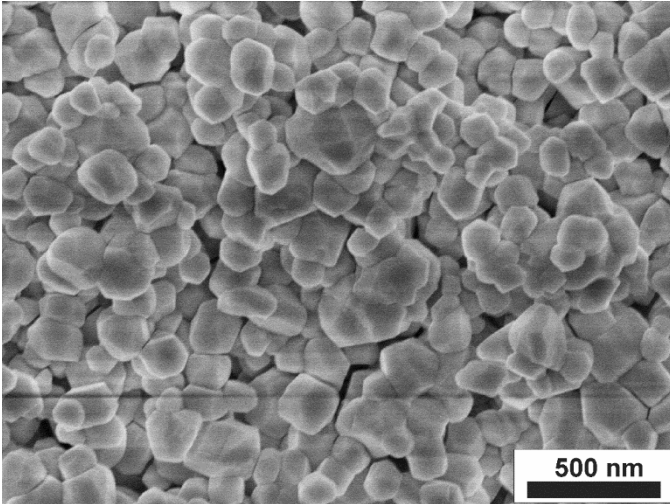


Рис. 15 – Злам кераміки 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 , спеченої при 1100 °C, 1 хв, 100 МПа

видно, що зерна кераміки, розмір яких знаходиться в межах 70–280 нм, а середній розмір зерна складає 130 ± 25 нм, є доволі фрагментованими, що свідчить про низьку міцність границь зерен, що у свою чергу призводить до більш вільного розповсюдження тріщин. Очевидно, що збільшення ізотермічної витримки до 10 хв при 1100 °C забезпечує умови для отримання кераміки з більш міцними границями зерен, що дозволило отримати трансформаційно зміцнену кераміку 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 з K_{IC} рівним $14,2 \pm 1,5$ МПа·м^{1/2} та мікротвердістю $11,7 \pm 0,1$ ГПа. Критичний розмір дефекту для даної кераміки сягає 41,7 мкм та знаходиться на рівні твердого сплаву ВК8-М (рис. 14).

Отримані результати свідчать про вирішення проблеми довготривалого зберігання нанодисперсних порошків, що дозволило виготовити з них високотріщиностійку кераміку 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 , яка є перспективним матеріалом медичного та конструкційного призначення завдяки її високим механічним властивостям. Крім того, зменшення розміру зерна кераміки до нано- або субмікронного масштабу дозволяє зменшити вміст дефіцитного оксиду ітрію при збереженні високої тріщиностійкості.

ВИСНОВКИ

1. Доведено можливість управління морфологією нанокомпозитів магнетит-хітозан під час хімічного осадження наночастинок магнетиту в присутності добавки хітозану, що дозволило створити унікальні наноструктури рисоподібної, кубічної, квазісферичної та іншої форми за рахунок адсорбції молекул хітозану на наночастинках, їх агрегації, повільного росту та самозбірки у полікристалічні та мезопористі наноструктури.
2. Встановлено, що рисоподібні наноструктури є феримагнетиками з коерцитивною силою 11,1 кА/м та магнітною насиченістю 56,7 А·м²/кг при 300 К, що передбачає їх можливе використання для створення біосенсорів, адресної доставки ліків, лікування гіпертермією, тощо.
3. Розроблено технологію отримання композицій Ni-8YSZ/8YSZ і Fe-Ni-Co-8YSZ/8YSZ для ТОПК методом ІПС, що дозволило виготовити двошарові матеріали при 1000–1100 °C та ізотермічній витримці 5–10 хв при тиску 15 МПа без їх викрив-

лення та розшарування за рахунок використання оптимальних технологічних режимів та тиску під час ІПС.

4. Показано, що під час іскроплазмового реакційного синтезу/спікання багатокомпонентних порошків $\text{NiO}/8\text{YSZ}$ та $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3\text{-NiCo}_2\text{FeO}_4/8\text{YSZ}$ відбувається повне відновлення оксидів заліза, нікелю та кобальту за рахунок утворення відновлювальної атмосфери всередині графітової прес-форми, що використано для створення *in situ* керметів $\text{Ni}/8\text{YSZ}$ та $\text{Fe-Ni-Co}/8\text{YSZ}$ з пористістю 20–35%.
5. Розроблено кермет $\text{Fe-Ni-Co}/8\text{YSZ}$, який складається з сплаву 54Fe-29Ni-17Co (мас.%) і кераміки 8YSZ та має КТР рівний $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, що добре узгоджується з КТР електроліту 8YSZ ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Це забезпечує сумісність аноду до електроліту та підвищену стійкість ТОПК до термомеханічних напруг при циклічних змінах температури від 25 °C до 800 °C.
6. Встановлено вплив температурно-часових параметрів ІПС на структурні та механічні характеристики кераміки на основі 3Y-TZP і 1,75Y-TZP, та показано, що в залежності від стану границь зерен та режимів ІПС, можливо отримати високощільну кераміку 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 з тріщиностійкістю до $14,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ на відміну від кераміки 3Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 з K_{IC} до $5,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1. Vasylykiv O. Synthesis of iron oxide nanoparticles with different morphologies by precipitation method with and without chitosan addition / O. Vasylykiv, **O. Bezdorozhev**, Y. Sakka // J. Ceram. Soc. of Japan. – 2016. – Vol. 124, No. 4. – P. 489–494. (*Особистий внесок здобувача*: участь у проведенні експерименту, обробка експериментальних даних та їх аналіз, участь у обговоренні результатів.)
2. **Bezdorozhev O.** Metal-ceramic/ceramic nanostructured layered composites for solid oxide fuel cells by spark plasma sintering / **O. Bezdorozhev**, H. Borodianska, Y. Sakka, O. Vasylykiv // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2014. – Vol. 14, No. 6. – P. 4218–4223. (*Особистий внесок здобувача*: синтез та спікання порошків, дослідження властивостей порошків та спечених матеріалів, обробка експериментальних даних та їх аналіз, написання статті.)
3. **Bezdorozhev O.** Spark plasma sintered Ni-YSZ/YSZ bi-layers for solid oxide fuel cell / **O. Bezdorozhev**, H. Borodianska, Y. Sakka, O. Vasylykiv // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2013. – Vol. 13, No. 6. – P. 4150–4157. (*Особистий внесок здобувача*: синтез та спікання порошків, дослідження властивостей порошків та спечених матеріалів, обробка експериментальних даних та їх аналіз, написання статті.)
4. **Bezdorozhev O.** Tough yttria-stabilized zirconia ceramic by low-temperature spark plasma sintering of long-term stored nanopowders / **O. Bezdorozhev**, H. Borodianska, Y. Sakka, O. Vasylykiv // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 11, No. 9. – P. 7901–7909. (*Особистий внесок здобувача*: спікання та дослідження властивостей кераміки, обробка експериментальних даних та їх аналіз, написання статті.)
5. **Бездорожев О.В.** Металофлюоритні та перовськітні аноди для твердооксидних паливних комірок / **О.В. Бездорожев**, О.О. Васильків // Современные проблемы физического материаловедения. – 2012. – Вып. 21. – С. 117–141. (*Особистий внесок здобувача*: пошук та аналіз літературних даних, написання статті.)

6. **Бездорожев О.В.** Хімічний синтез, низькотемпературне іскрове плазмове спікання та механічні характеристики оксидної цирконієвої нанокераміки з низьким вмістом оксиду ітрію / **О.В. Бездорожев**, Г.Ю. Бородянська, П.І. Лобода, О.О. Васильків // Современные проблемы физического материаловедения. – 2009. – Вып. 18. – С. 21–28. (*Особистий внесок здобувача: синтез порошків, дослідження властивостей порошків та кераміки, обробка експериментальних даних та їх аналіз, написання статті.*)

Тези доповідей

7. **Бездорожев О.В.** Синтез нанопорошку ZrO_2 -3мол% Y_2O_3 хімічними методами та його характеристика / О.В. Бездорожев, П.І. Лобода, О.О. Васильків // Програма та тези доповідей IV міжнародної конференції студентів і аспірантів «До високих технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 15–18 грудня. – м. Київ, Україна. – 2009. – С. 80.
8. **Bezdrozhev O.** Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanoceramics with high fracture toughness via optimized low-temperature spark plasma sintering of long-term stored nanopowders / O. Bezdrozhev, Y. Sakka, O. Vasylykiv // The 6th international conference on materials for advanced technologies, 26 June-1 July. – Singapore. – 2011. – ICMAT11-A-2587.
9. **Bezdrozhev O.** SPS of Ni-8YSZ/8YSZ bi-layer and CSO electrolytes for SOFC / O. Bezdrozhev, I. Solodkyi, H. Borodianska, P. Badica, I. Bogomol, Y. Sakka, O. Vasylykiv // International conference of young researchers on advanced materials, 1–6 July. – Singapore. – 2012. – ICYRAM12-A-0389.
10. **Бездорожев А.В.** Получение Ni-YSZ/YSZ полуэлементов для твердооксидных топливных элементов электроразрядным спеканием / А.В. Бездорожев, О.О. Васильків // Тезисы докладов международной конференции «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра», 27–30 ноября. – г. Киев, Украина. – 2012. – С. 183.
11. **Бездорожев А.В.** Синтез порошков и получение электроразрядным спеканием полуэлементов для твердооксидных топливных элементов, устойчивых к термоциклированию / А.В. Бездорожев, О.О. Васильків // Тр. 4-ой межд. конф. HighMatTech, 7–11 октября. – г. Киев, Украина. – 2013. – С. 315.

АНОТАЦІЯ

Бездорожев О.В. Управління структурою та властивостями матеріалів на основі нанорозмірного магнетиту та діоксиду цирконію при синтезі та консолідації. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2016.

Встановлено закономірності формування структури, фазового складу та властивостей наночастинок Fe_3O_4 і матеріалів на основі нанорозмірного ZrO_2 під час синтезу та ІПС, як перспективних матеріалів медичного, електрохімічного та конструкційного призначення. Доведено можливість управління морфологією наночастинок магнетиту під час їх хімічного осадження в присутності добавки хітозану, що дозволило створити унікальні феримагнітні наноструктури магнетит-хітозан. Запропоновано технологію отримання двошарових матеріалів для ТОПК із заданою мікроструктурою. При цьому доведено можливість створення *in situ* пористих керметів під час ІПС оксидних порошків композиційного складу. Розроблено кермет Fe-Ni-Co/8YSZ з КТР близьким до кераміки 8YSZ, що забезпечує підвищену стійкість ТОПК до термомеханічних

напруг. Встановлено причинно-наслідковий зв'язок між режимами ІПС, мікроструктурою, фазовим складом та механічними властивостями кераміки на основі ZrO_2 , стабілізованого 1,75 мол.% та 3 мол.% Y_2O_3 . Показано, що в залежності від стану границь зерен та режимів ІПС, можливо отримати високощільну кераміку 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 з K_{IC} до $14,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ на відміну від кераміки на основі 3Y-TZP.

Ключові слова: нанодисперсні порошки, магнетит, хітозан, діоксид цирконію, іскроплазмове спікання, композити, багатошарові матеріали.

АННОТАЦИЯ

Бездорожев А.В. Управление структурой и свойствами материалов на основе наноразмерного магнетита и диоксида циркония при синтезе и консолидации. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы. – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

Установлено закономерности формирования структуры, фазового состава и свойств наночастиц Fe_3O_4 и материалов на основе наноразмерного ZrO_2 при синтезе и искроплазменном спекании (ИПС), как перспективных материалов медицинского, электрохимического и конструкционного назначения. Доказана возможность управления морфологией наночастиц магнетита при их химическом осаждении в присутствии добавки хитозана, что позволило создать уникальные ферритмагнитные наноструктуры магнетит-хитозан. Разработана технология получения двухслойных материалов с заданной микроструктурой методом ИПС. Доказана возможность создания *in situ* пористых керметов при ИПС оксидных порошков композиционного состава. Создан кермет Fe-Ni-Co/8YSZ, который обладает высокой термомеханической совместимостью с керамикой 8YSZ и рекомендован для использования в твердооксидных топливных элементах. Установлена зависимость между режимами ИПС, микроструктурой, фазовым составом и механическими свойствами кераміки на основе ZrO_2 , стабилизированного 1,75 мол.% и 3 мол.% Y_2O_3 . Показано, что в отличие от кераміки 3Y-TZP, при трансформационном упрочнении кераміки с содержанием Y_2O_3 меньшим 2 мол.% на её трещиностойкость влияет состояние границ зерен и режимы ИПС, в зависимости от которых возможно получить высокоплотную кераміку 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al_2O_3 конструкционного назначения с K_{IC} до $14,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Ключевые слова: нанодисперсные порошки, магнетит, хитозан, диоксид циркония, искроплазменное спекание, композиты, многослойные материалы.

ABSTRACT

Bezdrozhev O.V. Control of structure and properties of materials based on nanosized magnetite and zirconium dioxide during synthesis and spark plasma sintering. – Manuscript.

The Doctor of Philosophy (PhD) thesis on specialty 05.16.06 – powder metallurgy and composite materials. – Frantsevich Institute for Problems in Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

The aim of the present manuscript is to study the causality between structure, phase composition and properties of magnetite nanoparticles and composite materials based on

nanosized zirconia during synthesis and spark plasma sintering (SPS) as promising materials for medical, electrochemical and structural applications.

Magnetite nanoparticles with various morphologies were synthesized by the precipitation method from aqueous solutions of iron chlorides and urea in the absence or presence of chitosan. By adding chitosan, we were able to change the morphologies of the Fe_3O_4 nanoparticles from cubo-octahedral, flower-like, and rod-like structures to cubic, quasi-spherical, and rice-seed-like nanostructures, respectively. The formation of the magnetite-chitosan nanostructures most likely proceeds via the adsorption of chitosan molecules on the surface of iron oxide crystals, their aggregation, slow crystal growth, and self-assembly into mesoporous nanostructures. Spherical nanostructures with uniform chitosan coating (9–15 nm) are shown to form at higher chitosan concentration. It was shown that rice-seed-like nanostructures are ferrimagnetic with pseudo-single domain structure and coercivity of 11.1 kA/m and saturated magnetization of $56.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ at 300 K. The synthesized magnetite-chitosan nanostructures have a potential medical application.

The influence of the spark plasma sintering processing parameters on the microstructure and ionic conductivity of 8YSZ electrolyte was investigated. The phase and structure formation in anode materials during reactive spark plasma synthesis/sintering was also studied. According to the thermodynamic analysis and experiments, nickel, iron and cobalt oxides can be easily reduced during SPS, which was used to *in situ* fabricate cermets with porosity of 20–35%. The technique to obtain bi-layered materials for solid oxide fuel cells (SOFCs) by SPS was developed. The resulting bi-layers have a full dense electrolyte and porous anode as well as crack-free and well-bonded anode/electrolyte interface. To improve the durability of SOFC devices during temperature cycling, the Fe-Ni-Co/8YSZ anode was developed. The anode showed higher thermal compatibility with 8YSZ electrolyte than usual Ni/8YSZ cermet and is recommended for application in SOFCs.

The influence of the spark plasma sintering parameters on the microstructure, phase composition and mechanical properties of 1.75Y-TZP and 3Y-TZP based ceramics was investigated. For this purpose, weakly agglomerated nanopowders after long term-storage in vacuum-processed plastic containers were used. The proper storage conditions of Y-TZP nanopowders prevented their non-controllable agglomeration. As the result, full dense ceramics with uniform and fine microstructure (70–280 nm) after short-time (5–10 min) and low-temperature (1050–1150 °C) SPS was obtained. It was found that the fracture toughness of the ceramics with Y_2O_3 content less than 2 mol.% is very sensitive to grain boundary strength and SPS regimes. A maximum fracture toughness of $14.2 \pm 1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ was achieved for 1.75Y-TZP ceramics doped with 1 wt.% Al_2O_3 by SPS at 1100 °C, 10 min, 100 MPa. The obtained ceramics can be used in certain medical and structural applications.

Key words: nanopowders, magnetite, chitosan, zirconium dioxide, spark plasma sintering, composites, multilayered materials.