

УДК 666.3

С. С. Добросмыслов, В. И. Кирко, Г. Е. Нагибин, О. А. Резинкина, З. И. Попов

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO_2 С ДОБАВКАМИ MnO_2 И CuO *

Синтезированы керамические полупроводниковые материалы на основе диоксида олова с добавками MnO_2 и CuO . Температуры синтеза были 1300 и 1400 °С. Проведены исследования физико-механических и электрофизических свойств. Показано, что при повышении температуры обжига для материала, полученного при использовании MnO_2 , происходит существенное улучшение спекания. Наилучшими электрофизическими характеристиками обладают образцы состава 96 % SnO_2 – 2 % Sb_2O_3 – 2 % CuO , полученные при температуре обжига 1300 °С (УЭС 0,09 мОм·м). УЭС состава 94 % SnO_2 – 2 % Sb_2O_3 – 2 % CuO – 2 % MnO_2 в высокотемпературной области выше в 3 раза. Для состава 96 % SnO_2 – 2 % Sb_2O_3 – 2 % MnO_2 вольт-амперная характеристика имеет нелинейный вид и присутствует гистерезис.

Ключевые слова: керамика, диоксид олова, электропроводность, вольт-амперная характеристика.

Керамика на основе диоксида олова нашла применение во многих отраслях промышленности: электронике, электротехнике, электрохимии, катализе, биотехнологии, металлургии, атомной и химической промышленности и др. [1]. SnO_2 – полупроводник (*n*-типа) с энергией запрещенной зоны 3,54 эВ [2], свойства которого во многом определяются микроструктурой и методом синтеза. Широкий диапазон областей применения накладывает особые требования к свойствам материала и, как следствие, к методам его синтеза.

Высокопористые, поликристаллические материалы с большим количеством структурных дефектов применяются в качестве катализаторов и полупроводниковых газовых сенсоров [3–6]. Кислородные вакансии, образующиеся в поверхностно-активных слоях пор диоксида олова, являются участками физической или химической адсорбции, наличие которой необходимо для газочувствительности. С другой стороны, высокоплотные керамики на основе SnO_2 в связи с высокой электропроводностью при высоких температурах используются в качестве электродов [7], работающих при высоких температурах, например, для электролиза алюминия и производства стекла [8]. Без использования стеклообразующих добавок диоксид олова имеет плохую спекаемость, обусловленную доминированием процесса испарения-конденсации над диффузией [9]. Так как начиная с температуры 1100 °С SnO_2 начинает интенсивно испаряться, это сильно ограничивает компактирование материала.

Одним из способов улучшения спекаемости керамических материалов является использование добавок высокодисперсных оксидных материалов, таких как ZnO [10], CuO [11], MnO_2 [12; 13], CoO [14], Fe_2O_3 [13], а для улучшения электрических свойств добавляются V_2O_5 [6], Sb_2O_3 [15]. Особенно эффективны добавки CuO порядка 1 % мол., обусловленные образованием жидкой фазы, точка эвтектики системы

Cu-O 1080 °С [16]. Существенное улучшение электрофизических свойств обеспечивают добавки Sb_2O_3 .

Целью настоящей работы было исследование особенностей физико-механических и высокотемпературных электрофизических свойств керамики на основе 96 % SnO_2 – 2 % Sb_2O_3 – 2 % CuO с добавками ультрадисперсного (УДП) MnO_2 .

Методика эксперимента. Образцы изготавливались по классической керамической технологии. Исходная навеска порошка SnO_2 приготавливалась в водном растворе солей Mn и Cu , в дальнейшем проводился предварительный обжиг при температуре 1 100 °С с дальнейшим измельчением. После происходило формирование готового изделия при использовании в качестве связки 5%-го раствора поливинилового спирта. Обжиг изделия проходил при температуре 1300 и 1400 °С в течение 2 ч. Для физико-механических испытаний образцы керамики изготавливались в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 10 мм соответственно. Для электрофизических измерений образцы имели прямоугольную форму 5×4×50 мм. Плотность образцов измерялась по методике гидростатического взвешивания в спирте, открытая пористость – по ГОСТ 2409–95. Удельное электросопротивление (УЭС) в диапазоне температур 20–1000 °С измерялось четырехзондовым методом [17]. Механические свойства определялись с помощью прибора Instron 3369. Кристаллическая структура синтезированной керамики контролировалась рентгеноструктурным анализом на приборе XRD 6000. Фотографии поверхности изломов получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL (Japan) JSM-7001F.

Результаты экспериментов. Результаты проведенных исследований физико-механических свойств синтезированных керамических материалов и значения их удельного электрического сопротивления при $T = 1\ 000$ °С представлены в таблице.

*Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. и при поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» в рамках реализации индивидуального проекта аспиранта.

Физико-механические свойства и УЭС исследуемых керамических материалов

№	Состав шихты	Температура обжига, °С	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Прочность, МПа	УЭС, мОм·м T = 1 000 °С
1	2	3	4	5	6	7
1	96 % SnO ₂ – 2 % Sb ₂ O ₃ – 2 % CuO	1 300	5,4	17,9	155,3	0,09
2	96 % SnO ₂ – 2 % Sb ₂ O ₃ – 2 % MnO ₂	1 300	5,5	18,5	91,2	0,80
3	96 % SnO ₂ – 2 % Sb ₂ O ₃ – 2 % MnO ₂	1 400	6,1	6,1	158,2	–
4	94 % SnO ₂ – 2 % Sb ₂ O ₃ – 4 % MnO ₂	1 300	5,5	17,2	132,5	0,83
5	94 % SnO ₂ – 2 % Sb ₂ O ₃ – 4 % MnO ₂	1 400	6,1	5,1	257,6	–
6	90 % SnO ₂ – 2 % Sb ₂ O ₃ – 8 % MnO ₂	1 300	5,3	18,6	149,7	0,99
7	94 % SnO ₂ – 2 % Sb ₂ O ₃ – 2 % CuO – 2 % MnO ₂	1 300	6,6	0,11	424,8	1,7

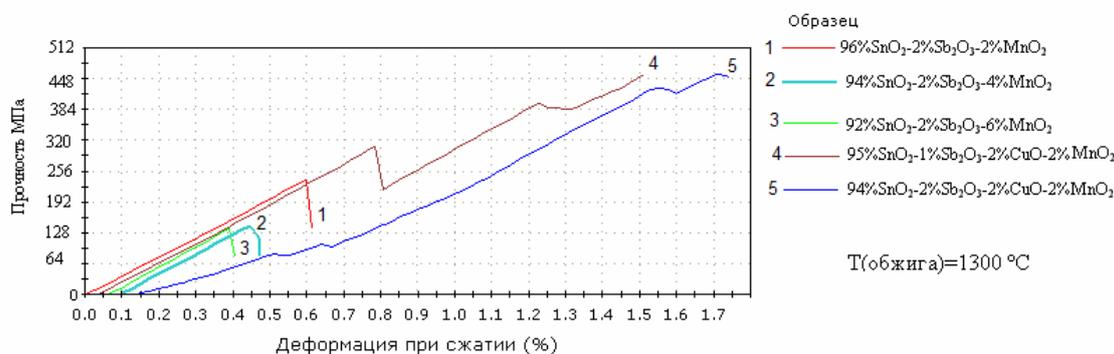


Рис. 1. Зависимость прочности керамических материалов от степени их деформации при сжатии

В первом столбце таблицы указан номер эксперимента, во втором и третьем – состав керамики и температура ее окончательного обжига. В 4–7 столбцах приведены измеренные значения плотности, открытой пористости, прочности и УЭС соответственно.

Видно, что полная замена CuO на MnO₂ приводит к деградации механических и электрических свойств керамики (эксперименты № 1–2). Увеличение температуры обжига приводит к увеличению плотности, прочности и, соответственно, уменьшению открытой пористости (№ 2–3 и 4–5). Наилучшая комбинация состава из изученных – 94 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % CuO – 2 % MnO₂. Данная керамика обладает наилучшими физико-механическими характеристиками (№ 7).

Результаты исследований прочности керамики при одноосном сжатии, полученных на измерительной машине Instron 3369, приведены на рис. 1.

Предел прочности керамики с увеличением концентрации MnO₂ уменьшается. Модуль Юнга практически не меняется. Небольшая добавка стеклообразующей фазы CuO приводит сильному увеличению предела прочности и изменению характера деформации и разрушения (от классически хрупкого до вязкохрупкого). На кривых (рис. 1) в ряде случаев происходит скачкообразное разрушение материала, что свидетельствует об изменении характера деформации.

На рис. 2 приведены фотографии поверхности излома образцов синтезированной керамики. Структура изломов также свидетельствует о смене характера разрушения от хрупкого (рис. 2, а) до вязкохрупкого (рис. 2, б).

Как можно видеть, в диоксиде олова, полученного с добавками CuO или MnO₂, образуются поры I, размер которых, в случае добавки 2 % CuO, составляет 20 мкм. В керамике с комбинацией состава диоксида марганца и оксида меди крупные поры практически отсутствуют, как и поры более мелкого размера.

На рис. 3 представлены фотографии изломов керамики с 5000-кратным увеличением.

Как видно, разрушение керамики состава 96 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % CuO идет по телу частиц, а разрушение керамики с добавками 2 % CuO – 2 % MnO₂ происходит по границам зерен (видимо, по стеклообразующей фазе CuMn₂O₄, Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄) [18]).

Известно [19], что при добавлении MnO₂ в поликристаллический диоксид олова на поверхности зерен происходит образование Mn₂SnO₄, которая, повидимому, препятствует хорошему спеканию материала. Этим и объясняется высокая пористость материала и его низкая прочность. В случае использования комбинации добавок MnO₂–CuO происходит образование CuMnO_x-фазы (преимущественно CuMn₂O₄, Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄) [17], которая выступает в качестве стеклофазы, образующейся на поверхности зерен, и способствует спеканию.

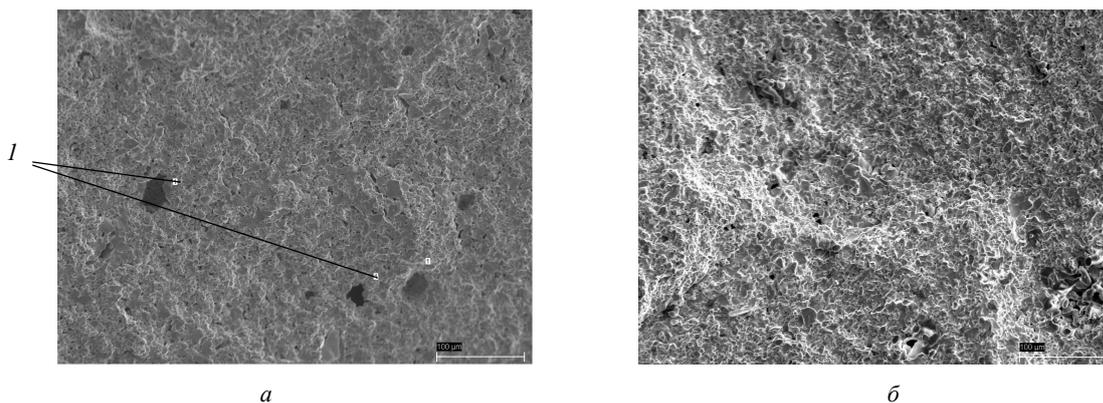


Рис. 2. Фотографии, исследуемых материалов с 500-кратным увеличением, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JEOL (Japan) JSM-7001F:
 а – 96 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % CuO: 1 – поры; б – 94 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % CuO – 2 % MnO₂

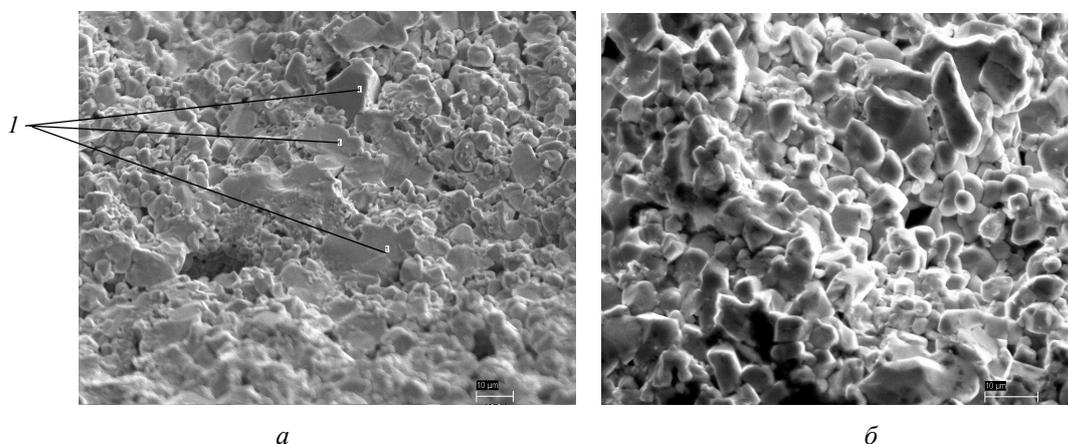


Рис. 3. Фотографии изломов исследуемых материалов с 5000-кратным увеличением:
 а – 96 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % CuO: 1 – места разрушения частиц; б – 94 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % CuO – 2 % MnO₂

Для улучшения электрофизических свойств использовалась добавка Sb₂O₃. При высокотемпературном обжиге происходит замещение 4-валентных атомов олова на 5-валентные атомы сурьмы в кристаллической решетке SnO₂ [20], что обеспечивает дырочную проводимость материала и существенно уменьшает ширину запрещенной зоны [21].

Результаты измерений удельного электрического сопротивления исследуемых керамик в зависимости от температуры представлены на рис. 4.

Как было сказано выше, в качестве добавки, улучшающей проводимость материала, использовался Sb₂O₃. В составах, представленных на рис. 4, концентрация оксида сурьмы постоянна (число носителей электрического заряда). В этой связи удельное электрическое сопротивление определяется качеством электрического контакта между спеченными частицами. Самое низкое УЭС у материала, полученного с использованием CuO, оно составляет 0,09 мОм·м (см. таблицу, № 1). Как видно из таблицы и рис. 4, в случае использования MnO₂ УЭС не зависит от концентрации данной фазы. Данный факт можно объяснить тем, что образование Mn₂SnO₄ на поверхности прак-

тически не оказывает влияния на электрический контакт между спеченными частицами диоксида олова.

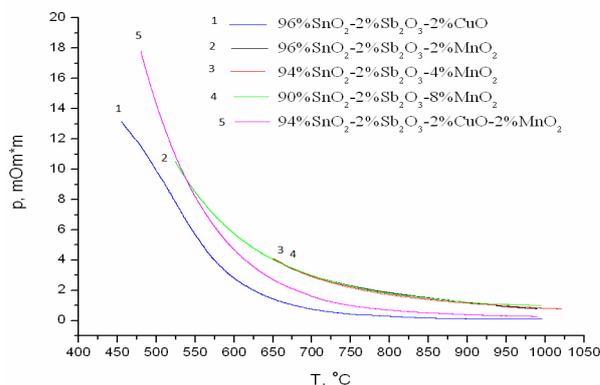


Рис. 4. Зависимости удельного электрического сопротивления материалов на основе диоксида олова от температуры с различной концентрацией диоксида марганца

На рис. 5 представлены вольт-амперные характеристики образцов 96 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % CuO и 96 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % MnO₂.

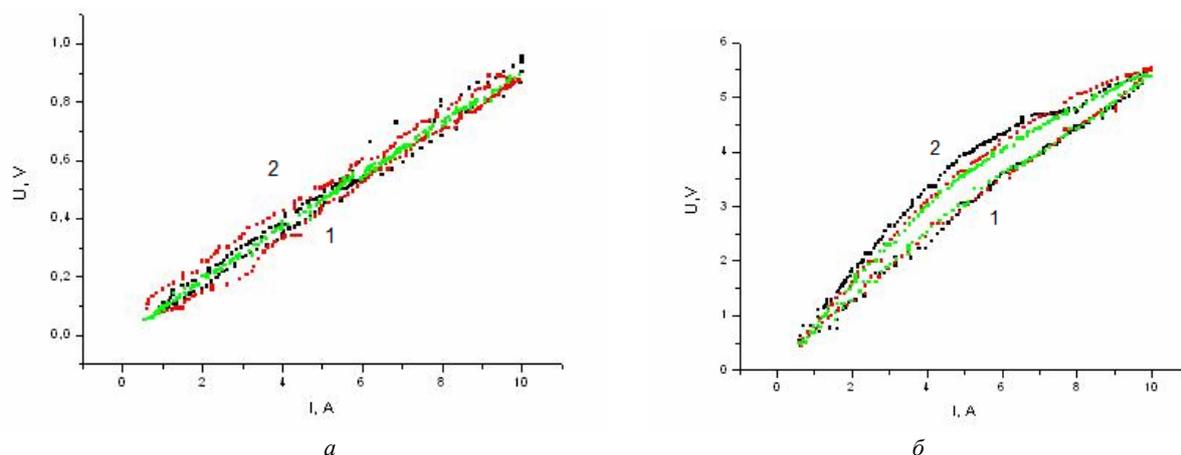


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики образцов при трехкратном измерении ($T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$):
 a – 96 % SnO_2 – 2 % Sb_2O_3 – 2 % CuO ; b – 96 % SnO_2 – 2 % Sb_2O_3 – 2 % MnO_2 :
 1 – повышение силы тока; 2 – понижение силы тока

Как видно, вольт-амперные характеристики зависят от фазового состава материала. В случае состава 96 % SnO_2 – 2 % Sb_2O_3 – 2 % CuO вольт-амперные характеристики прямолинейные, что свидетельствует о постоянстве УЭС при увеличении токовой нагрузки (рис. 5, a). Наоборот, в образцах, где CuO заменен на ультрадисперсный MnO_2 , при увеличении токовой нагрузки от 1 до 10 А УЭС уменьшается практически в 2 раза (рис. 5, b). Последнее может быть связано с дополнительной генерацией носителей электрического заряда на межфазных границах частиц либо с началом протекания по тем же границам из-за повышенного на них тепловыделения. Кроме того, в случае материала с добавками УДП диоксида марганца на вольт-амперной характеристике наблюдается гистерезис, который можно объяснить более поздним выравниваем температур частиц диоксида олова по сравнению с межфазными границами при уменьшении токовой нагрузки.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Наилучшими электрофизическими характеристиками обладают образцы состава 96 % SnO_2 – 2 % Sb_2O_3 – 2 % CuO , полученные при температуре обжига $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Замена в составе CuO на MnO_2 приводит к деградации механических свойств материала.

3. Использование комбинации УДП добавок MnO_2 – CuO приводит к существенному повышению механической прочности и смене механизма разрушения от классически хрупкого до вязкохрупкого.

4. В составах с добавками УДП MnO_2 – CuO обнаружена нелинейность вольт-амперной характеристики. При повышении токовой нагрузки происходит уменьшение удельного электрического сопротивления. Кроме того, на вольт-амперной характеристике обнаружен гистерезис.

Библиографические ссылки

1. Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense SnO_2 -based ceramics /

D. Ninstro [et al.] // J. OF MATERIALS SCIENCE. 2003. № 38. P. 2727–2742.

2. Кнуняц И. Л., Зефилов Н. С., Кулов Н. Н. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3. С. 379.

3. Licznarski B. Thick-film gas microsensors based on tin dioxide // BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES TECHNICAL SCIENCES. 2004. Vol. 52, № 1.

4. Gas Sensors Based on Tin Oxide Nanoparticles Synthesized from a Mini-Arc Plasma Source / L. Ganhua [et al.] // Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials. 2006. P. 1–7.

5. Mahipal B., Mastikhi V. M. Study of tin dioxide and antimony tetroxide supported vanadium oxide catalysts by solid-state 51V and ^1H NMR technique // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 1992. P. 245–249.

6. H_2S Detection sensing characteristic of CuO/SnO_2 sensor / L. Jinhua [et al.] // Sensor. 2003. № 3. P. 110–118.

7. Исследование физико-механических и электрофизических свойств электропроводящих огнеупорных керамик на основе SnO_2 – Sb_2O_3 – CuO / С. С. Добросмыслов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 6. С. 7–10.

8. Depolarised gas anodes for aluminium electrowinning / G. M. Haarber [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. № 20. P. 2152–2154.

9. Effect of Cobalt (II) Oxide and Manganese (IV) Oxide on Sintering of Tin (IV) Oxide / J. A. Cerri [et al.] // J. of the American Ceramic Society. 1996. № 79(3). P. 799.

10. Bueno P. R., Varela J. A., Longo E. SnO_2 , ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature // J. of the European Ceramic Society. 2008. № 28. P. 505–529.

11. TIN OXIDE-BASED ELECTRODE COMPOSITION : Patent USA. № 20100155674 / J. P. Fourcade. Olivier Citti. 2010.

12. SnO_2 -modified MnO_2 Electrode Materials for Electrochemical Capacitor // C. Yatao [et al.] // ECS Transactions. 2010. № 28(8). P. 107–115.

13. Электродные материалы на основе нанокристаллических оксидов олова, марганца и кобальта / Э. В. Панов [и др.] // Вестник Харьковского национального университета. 2010. Вып. 18 (41), № 895.
14. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics / J. A. Varela [et al.] // Ceramics International. 1999. № 25. P. 253–256.
15. Wang B., Wuping Kong, Hongzhu Ma Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode // J. of Hazardous Materials. 2007. № 146. P. 295–301.
16. Thermodynamic reassessment of the Cu-O phase diagram / L. Schramm [et al.] // J. OF PHASE EQUILIBRIA AND DIFFUSION. Vol. 26, № 6. P. 605–612.
17. Investigation of Electrical Characteristics of High Temperature Ceramic-Metal Contact Assemblages / E. I. Stepanov [et al.] // Engineering & Technologies. 2009. № 3. P. 278–282.
18. Bueno P. R., Varela J. A. Electronic Ceramics Based on Polycrystalline SnO₂, TiO₂ and (Sn_xTi_{1-x})O₂ Solid Solution // Materials Research. 2006. Vol. 9, № 3. P. 293–300.
19. Structural transformation of an alumina-supported MnO₂-CuO oxidation catalyst by hydrothermal impact of sub- and supercritical water / A. Martin [et al.] // J. Mater. Chem. 2002. № 12. P. 639–645.
20. Галлахов Ф. Я., Шервинская А. К., Петрова М. А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов : в 3 т. / Институт химии силикатов. Л. : Наука, 1987.
21. Influence of the concentration of Sb₂O₃ on the electrical properties of SnO₂ varistors / J. R. Ciorcero [et al.] // J Mater Sci: Mater Electron. 2011. № 22. P. 679–682.

S. S. Dobrosmislov, V. I. Kirko, G. E. Nagibin, O. A. Rezinkina, Z. I. Popov

FEATURES OF PHYSICAL-MECHANICAL AND HIGH-TEMPERATURE ELECTRIC PROPERTIES OF CERAMIC SEMICONDUCTOR BASED ON SnO₂ WITH MnO₂ AND CuO ADDITIVE AGENTS

Ceramic semiconductors based on SnO₂ with MnO₂ and CuO additive agents were synthesized. Synthesis temperature was 1300 and 1400 °C. Physical-mechanical and high-temperature electric properties investigation were performed. It is revealed that increase of synthesis temperature for materials with MnO₂, provides for their better agglomeration. Compositions 96 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % CuO, obtained at 1300 °C, have the best electro-physical properties. Resistance of 94 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % CuO – 2 % MnO₂ in high temperature field is 3 times higher. 96 % SnO₂ – 2 % Sb₂O₃ – 2 % MnO₂ have nonlinear current-voltage characteristic.

Keywords: ceramic, tin oxide, conductivity, current-voltage characteristic.

© Добросмыслов С. С., Кирко В. И., Нагибин Г. Е., Резинкина О. А., Попов З. И., 2012

УДК 629.7

В. В. Краев, Г. Г. Крушенко

РАСЧЕТНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫБОРА ПРИПУСКОВ НА ОБРАБОТКУ РЕЗАНИЕМ ДЕТАЛЕЙ СИЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

Предложен расчетно-аналитический метод выбора припусков на обработку резанием стальных деталей силовых агрегатов, позволяющий уменьшить расход материала, трудоемкость изготовления деталей и износ инструмента.

Ключевые слова: обработка резанием, стальные детали, припуски.

Основным направлением развития производства силовых агрегатов летательных аппаратов является совершенствование технологии производства деталей [1]. Однако несмотря на внедрение высокопроизводительного оборудования и новых методов обработки, достаточно часто завышаются припуски на механическую обработку, что приводит к увеличению расхода материала, трудоемкости изготовления и износа инструмента. Следовательно, назначение минимально необходимого припуска на механическую обработку отдельных деталей и узлов турбонасосного агрегата (ТНА) в целом является важным направлением

в снижении общей трудоемкости изготовления двигателя.

Ротор ТНА, являясь одной из наиболее нагруженных деталей, определяет ресурс и надежность работы двигателя. Определение минимального припуска на механическую обработку вала ротора способствует как снижению трудоемкости изготовления двигателя, так и повышению его ресурса.

Как правило, припуски назначают по таблицам нормативных величин и справочной литературы. При этом не учитывается изменение параметров качества поверхностного слоя, в результате чего не всегда дос-