

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  $\text{SnO}_2$  С ДОБАВКАМИ  $\text{MnO}_2$  И  $\text{CuO}$ \***

*Синтезированы керамические полупроводниковые материалы на основе диоксида олова с добавками  $\text{MnO}_2$  и  $\text{CuO}$ . 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  $\text{MnO}_2$ , происходит существенное улучшение спекания. Наилучшими электрофизическими характеристиками обладают образцы состава 96 %  $\text{SnO}_2$  – 2 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 2 %  $\text{CuO}$ , полученные при температуре обжига 1300 °С (УЭС 0,09 мОм·м). УЭС состава 94 %  $\text{SnO}_2$  – 2 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 2 %  $\text{CuO}$  – 2 %  $\text{MnO}_2$  в высокотемпературной области выше в 3 раза. Для состава 96 %  $\text{SnO}_2$  – 2 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 2 %  $\text{MnO}_2$  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].  $\text{SnO}_2$  – 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  $\text{SnO}_2$  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  $\text{SnO}_2$  начинает интенсивно испаряться, это сильно ограничивает компактирование материала.

Одним из способов улучшения спекаемости керамических материалов является использование добавок высокодисперсных оксидных материалов, таких как  $\text{ZnO}$  [10],  $\text{CuO}$  [11],  $\text{MnO}_2$  [12; 13],  $\text{CoO}$  [14],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [13], а для улучшения электрических свойств добавляются  $\text{V}_2\text{O}_5$  [6],  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [15]. Особенно эффективны добавки  $\text{CuO}$  порядка 1 % мол., обусловленные образованием жидкой фазы, точка эвтектики системы

$\text{Cu-O}$  1080 °С [16]. Существенное улучшение электрофизических свойств обеспечивают добавки  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Целью настоящей работы было исследование особенностей физико-механических и высокотемпературных электрофизических свойств керамики на основе 96 %  $\text{SnO}_2$  – 2 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 2 %  $\text{CuO}$  с добавками ультрадисперсного (УДП)  $\text{MnO}_2$ .

**Методика эксперимента.** Образцы изготавливались по классической керамической технологии. Исходная навеска порошка  $\text{SnO}_2$  приготавливалась в водном растворе солей  $\text{Mn}$  и  $\text{Cu}$ , 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 <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Прочность, МПа	УЭС, мОм·м $T = 1\ 000\ ^\circ\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7
1	96 % SnO <sub>2</sub> – 2 % Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2 % CuO	1 300	5,4	17,9	155,3	0,09
2	96 % SnO <sub>2</sub> – 2 % Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2 % MnO <sub>2</sub>	1 300	5,5	18,5	91,2	0,80
3	96 % SnO <sub>2</sub> – 2 % Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2 % MnO <sub>2</sub>	1 400	6,1	6,1	158,2	–
4	94 % SnO <sub>2</sub> – 2 % Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4 % MnO <sub>2</sub>	1 300	5,5	17,2	132,5	0,83
5	94 % SnO <sub>2</sub> – 2 % Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4 % MnO <sub>2</sub>	1 400	6,1	5,1	257,6	–
6	90 % SnO <sub>2</sub> – 2 % Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 8 % MnO <sub>2</sub>	1 300	5,3	18,6	149,7	0,99
7	94 % SnO <sub>2</sub> – 2 % Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2 % CuO – 2 % MnO <sub>2</sub>	1 300	6,6	0,11	424,8	1,7

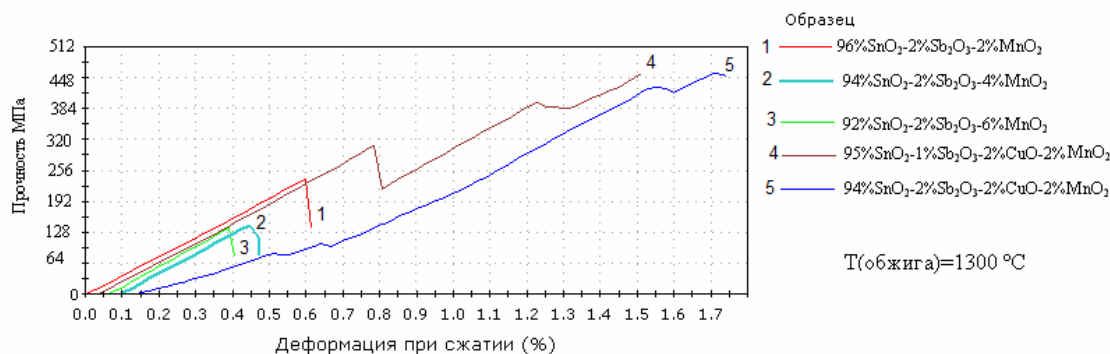


Рис. 1. Зависимость прочности керамических материалов от степени их деформации при сжатии

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 MnO<sub>2</sub> 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 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % CuO – 2 % MnO<sub>2</sub>. 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 MnO<sub>2</sub> 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 MnO<sub>2</sub>, образуются поры 1, 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 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % CuO идет по телу частиц, а разрушение керамики с добавками 2 % CuO – 2 % MnO<sub>2</sub> происходит по границам зерен (видимо, по стеклообразующей фазе CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>) [18]).

Известно [19], что при добавлении MnO<sub>2</sub> в поликристаллический диоксид олова на поверхности зерен происходит образование Mn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, которая, по видимому, препятствует хорошему спеканию материала. Этим и объясняется высокая пористость материала и его низкая прочность. В случае использования комбинации добавок MnO<sub>2</sub>–CuO происходит образование CuMnO<sub>x</sub>-фазы (преимущественно CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>) [17], которая выступает в качестве стеклофазы, образующейся на поверхности зерен, и способствует спеканию.

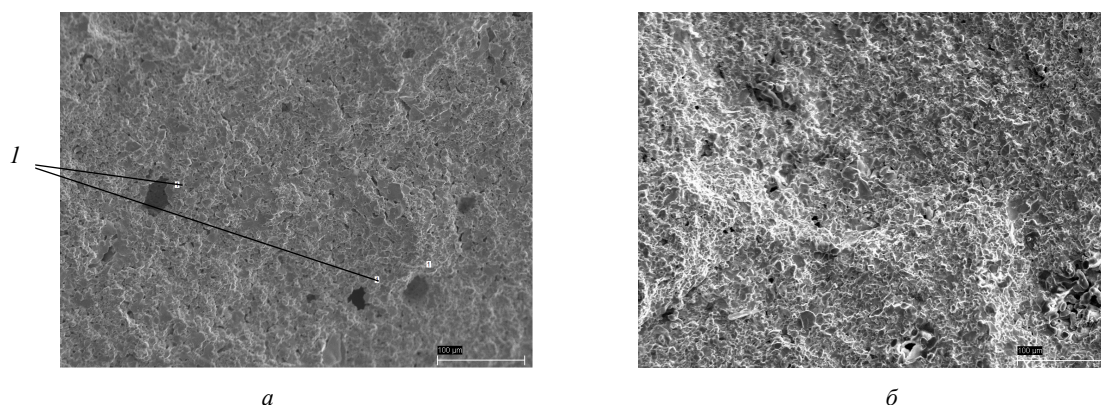


Рис. 2. Фотографии, исследуемых материалов с 500-кратным увеличением, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JEOL (Japan) JSM-7001F:  
 а – 96 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % CuO: 1 – поры; б – 94 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % CuO – 2 % MnO<sub>2</sub>

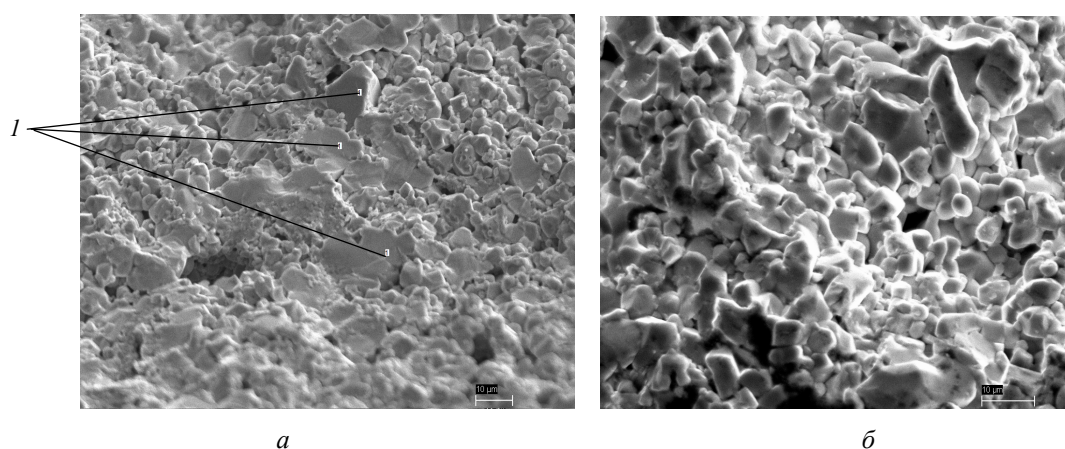


Рис. 3. Фотографии изломов исследуемых материалов с 5000-кратным увеличением:  
 а – 96 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % CuO: 1 – места разрушения частиц; б – 94 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % CuO – 2 % MnO<sub>2</sub>

Для улучшения электрофизических свойств использовалась добавка Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При высокотемпературном обжиге происходит замещение 4-валентных атомов олова на 5-валентные атомы сурьмы в кристаллической решетке SnO<sub>2</sub> [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 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 MnO<sub>2</sub> УЭС не зависит от концентрации данной фазы. Данный факт можно объяснить тем, что образование Mn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> на поверхности прак-

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

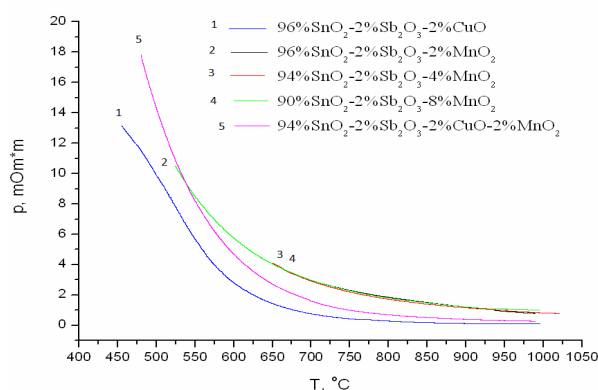


Рис. 4. Зависимости удельного электрического сопротивления материалов на основе диоксида олова от температуры с различной концентрацией диоксида марганца

На рис. 5 представлены вольт-амперные характеристики образцов 96 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % CuO и 96 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % MnO<sub>2</sub>.

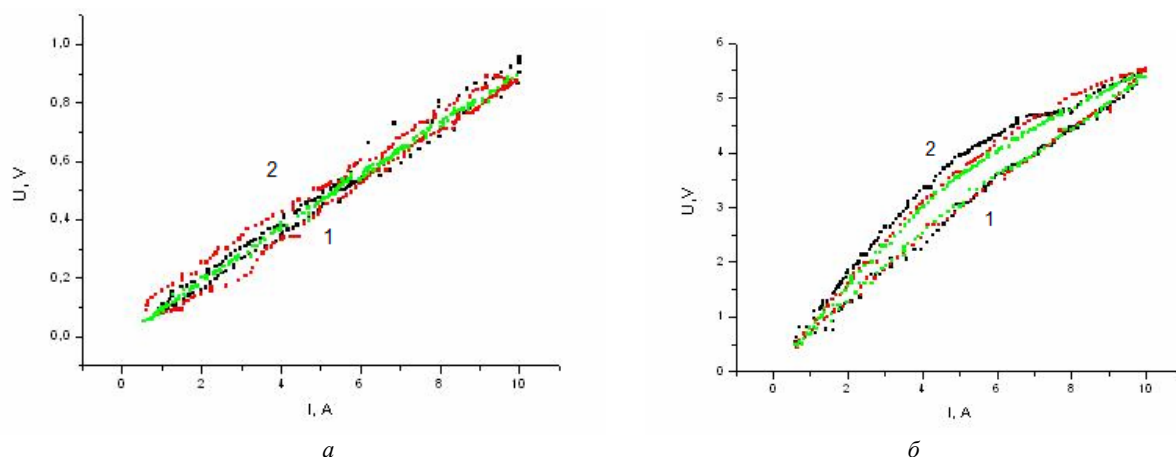


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики образцов при трехкратном измерении ( $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  
 $a$  – 96 %  $\text{SnO}_2$  – 2 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 2 %  $\text{CuO}$ ;  $b$  – 96 %  $\text{SnO}_2$  – 2 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 2 %  $\text{MnO}_2$ :  
 1 – повышение силы тока; 2 – понижение силы тока

Как видно, вольт-амперные характеристики зависят от фазового состава материала. В случае состава 96 %  $\text{SnO}_2$  – 2 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 2 %  $\text{CuO}$  вольт-амперные характеристики прямолинейные, что свидетельствует о постоянстве УЭС при увеличении токовой нагрузки (рис. 5,  $a$ ). Наоборот, в образцах, где  $\text{CuO}$  заменен на ультрадисперсный  $\text{MnO}_2$ , 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 %  $\text{SnO}_2$  – 2 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 2 %  $\text{CuO}$ , полученные при температуре обжига  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

2. Замена в составе  $\text{CuO}$  на  $\text{MnO}_2$  приводит к деградации механических свойств материала.

3. Использование комбинации УДП добавок  $\text{MnO}_2$ – $\text{CuO}$  приводит к существенному повышению механической прочности и смене механизма разрушения от классически хрупкого до вязкохрупкого.

4. В составах с добавками УДП  $\text{MnO}_2$ – $\text{CuO}$  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  $\text{SnO}_2$ -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 microsenors 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  $^1\text{H}$  NMR technique // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 1992. P. 245–249.

6.  $\text{H}_2\text{S}$  Detection sensing characteristic of  $\text{CuO}/\text{SnO}_2$  sensor / L. Jinhua [et al.] // Sensor. 2003. № 3. P. 110–118.

7. Исследование физико-механических и электрофизических свойств электропроводящих огнеупорных керамик на основе  $\text{SnO}_2$ – $\text{Sb}_2\text{O}_3$ – $\text{CuO}$  / 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.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  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.  $\text{SnO}_2$ -modified  $\text{MnO}_2$  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 SnO<sub>2</sub> 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/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and (Sn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub> Solid Solution // Materials Research. 2006. Vol. 9, № 3. P. 293–300.
19. Structural transformation of an alumina-supported MnO<sub>2</sub>-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 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the electrical properties of SnO<sub>2</sub> 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 SnO<sub>2</sub> WITH MnO<sub>2</sub> AND CuO ADDITIVE AGENTS

*Ceramic semiconductors based on SnO<sub>2</sub> with MnO<sub>2</sub> 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 MnO<sub>2</sub>, provides for their better agglomeration. Compositions 96 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % CuO, obtained at 1300 °C, have the best electro-physical properties. Resistance of 94 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % CuO – 2 % MnO<sub>2</sub> in high temperature field is 3 times higher. 96 % SnO<sub>2</sub> – 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 % MnO<sub>2</sub> 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-