

# Технологія машинобудування

УДК 628.955:678:66.018.86

Геворкян Э.С., д-р техн.; Лавриненко С.Н., д-р техн. наук; Волонцевич Д.О., д-р техн. наук; Ярмак Н.С., канд. техн. наук

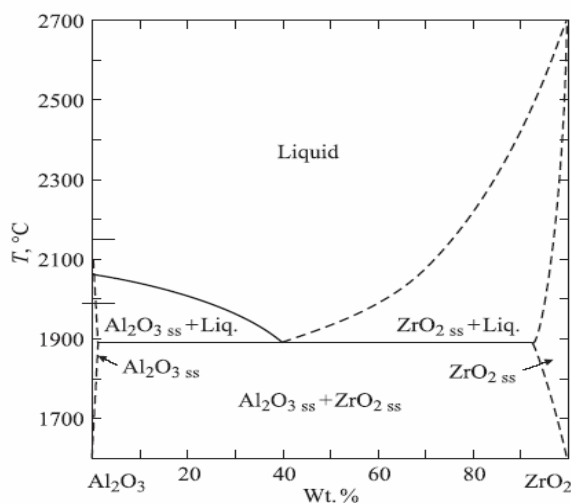
## НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

### Введение

В настоящее время проводятся исследования в области создания керамических композиционных материалов на основе тугоплавких соединений с целью получения наноструктурных материалов с высокой механической прочностью (прочность на изгиб, трещиностойкость), твердостью, теплостойкостью и термопрочностью. Особо интересной, не уступающей по прочностным характеристикам конструкционным сплавам, является трансформационно-упрочненная керамика. Широко известным в этой области керамическим материалом является керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония. ЧСДЦ-керамика обладает высокой прочностью и вязкостью разрушения, что обусловлено эффектом трансформационного упрочнения. А учитывая то, что Украина обладает наиболее крупными сырьевыми запасами баделлеита (после Австралии и ЮАР) и востребованность циркониевой керамики в разных областях (техника, теплоэнергетика, медицина), то можно прогнозировать дальнейшие перспективы этих материалов.

Особого внимания заслуживают композиты на основе состава  $ZrO_2/Al_2O_3$ , показывающие повышение прочности и ударной вязкости по сравнению с моноциркониевой или монокорундовой керамикой. Хорошо известно, что  $Al_2O_3$  имеет низкую растворимость в решетке  $ZrO_2$  (рис.1) при высоких температурах. Поэтому при спекании такой композиции создаются условия для подавления роста зерен обоих компонентов, что создает условия для производства нанопорошков.

Перспективный керамический материал конструкционного и инструментального назначения может использоваться при изготовлении лопаток турбин, узлов трения, насосов, элементов запорной арматуры, форсунок распылительных камер, фильтр для протяжки проволоки, режущего инструмента. Также керамика на основе  $ZrO_2$  находит успешное применение в биомедицине для изготовления имплантантов.

Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма системы  $ZrO_2 - Al_2O_3$ [1]

© Э.С.Геворкян, 2015

На сегодняшний день нанопорошки, полученные плазмохимическим методом являются наиболее перспективными в применении, так как данный способ дает возможность получения особо чистых веществ [1-8]. Но в то же время, исследование структурообразования, фазового состава плазмохимических порошков с низкой взаиморастворимостью, являются малоизученными и не имеют систематизированного характера.

### ***Методика эксперимента и подготовка образцов***

В работе использовали нанопорошки  $ZrO_2$ , частично стабилизированного 5mol%  $Y_2O_3$  с размером зерен 90 нм и  $\alpha-Al_2O_3$  с размером зерен 40 нм производства компании NANOЕ (Франция) и нанопорошки диоксида циркония с размером частиц 19 нм, полученные по технологии, разработанной в ДонФТИ НАНУ.

Смешивание проводили в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта в течении 2 ч.

При помощи установки горячего прессования с прямым пропусканием тока проводили спекание нанопорошков при давлении 40 МПа и выдержке в течении 2 мин при разных температурах. Дальнейшие исследования проводили на сформованных образцах – таблетках диаметром 20 мм и высотой 4 мм.

Дифференциально-термический анализ выполнен на дериватографе системы Паулик - Паулик - Эрдеи с линейной скоростью нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ , в результате чего были получены кривые ДТА, ДТГ, ТГ и Т.

Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М ( $CuK_\alpha$ -излучение). Идентификация порошковых рентгенограмм проводилась на базе картотеки Международного центра дифракционных данных (JCPDS-ICDD).

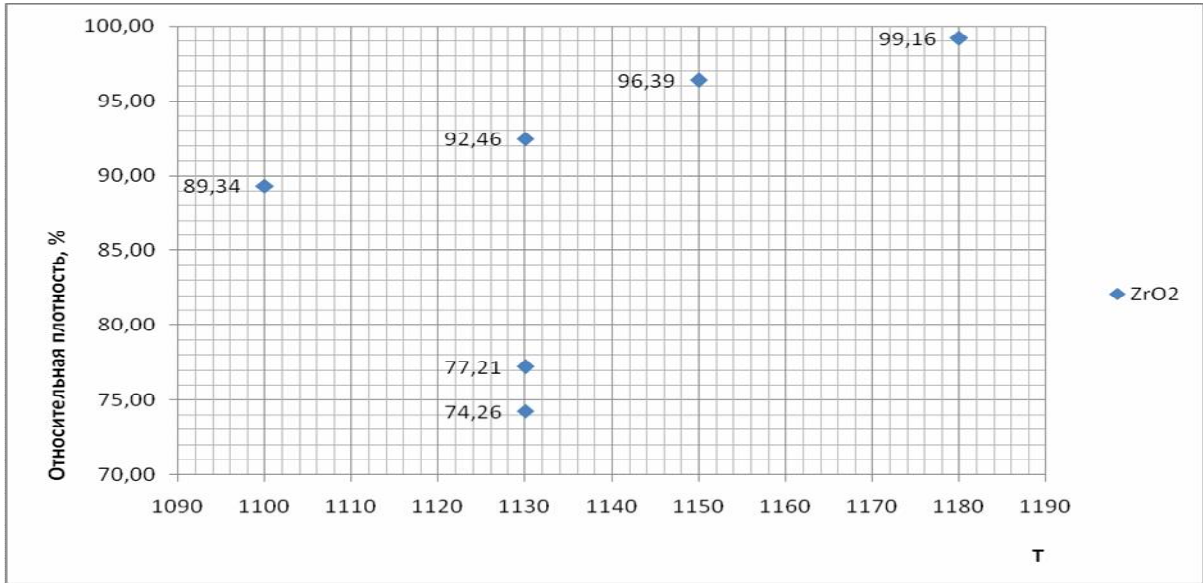
АСМ-сканирование проводили полуконтактным методом на воздухе в двух режимах: при постоянной амплитуде (топография) и в режиме фазового контраста. Снимались кадры размером  $1 \times 1 \mu\text{м}$ ,  $2,5 \times 2,5 \mu\text{м}$  и  $5 \times 5 \mu\text{м}$ .

### ***Результаты и их обсуждение***

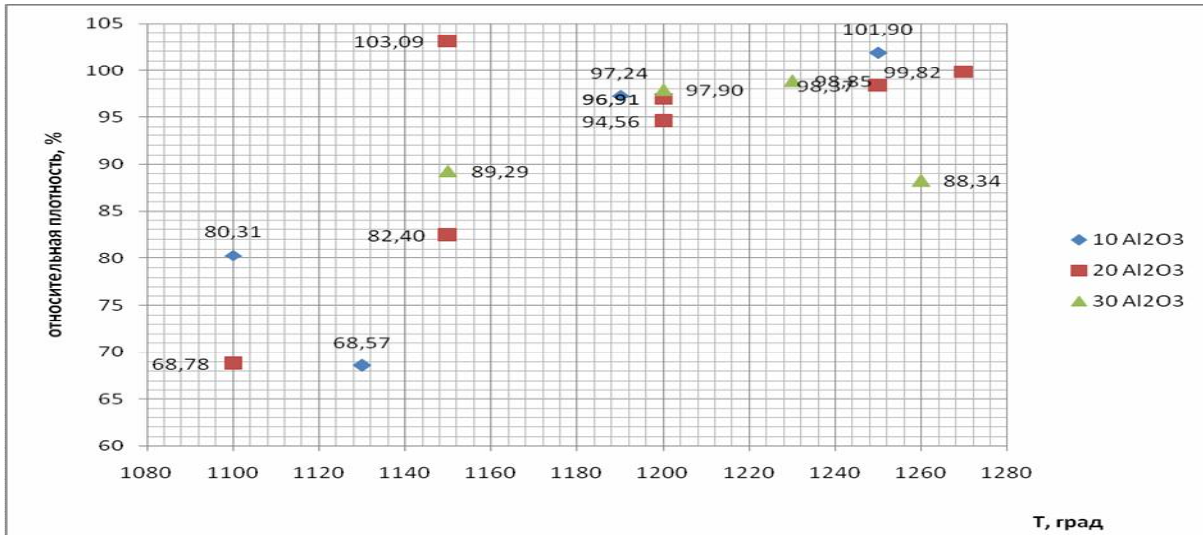
Результаты горячего вакуумного прессования порошков  $ZrO_2$  и составов с различным содержанием  $Al_2O_3$  представлены на рис.2:

Плотность образцов из  $ZrO_2$  с ростом температуры увеличивается в интервале 89...100%. Особый интерес представляют образцы с наименьшими показателями относительной плотности (77,21 и 74,26%), полученные при температуре  $1130^\circ\text{C}$ . Частицы данного порошка (П1) практически монодисперсные, ассоциированные в рыхлые агрегаты с низкой прочностью межчастичной связи, а топология частиц имеет несфероидизированный характер (рис.3), что также может свидетельствовать об анизотропии свойств полученного материала.

Также, на значительное снижение плотности этих образцов может оказывать влияние малый (19 нм), в сравнении с гранулированным (90 нм) – П2, размер частиц исходного порошка. Это возможно объяснить следующим образом: на поверхности кристаллитов велика концентрация ненасыщенных химических связей, которые насыщаются при контакте частиц и обуславливают высокие адгезионные межчастичные силы. Поэтому для ультрадисперсных порошков адгезионные силы достигают больших величин, что обуславливает их сильную агломерацию.[2] При этом агломераты достигают 0,6...1 мкм, о чем свидетельствуют данные электронно-микроскопических снимков (рис.3, рис.4).



а)



б)

Рис. 2. Зависимость относительной плотности образцов на основе ZrO<sub>2</sub> (а) и ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)

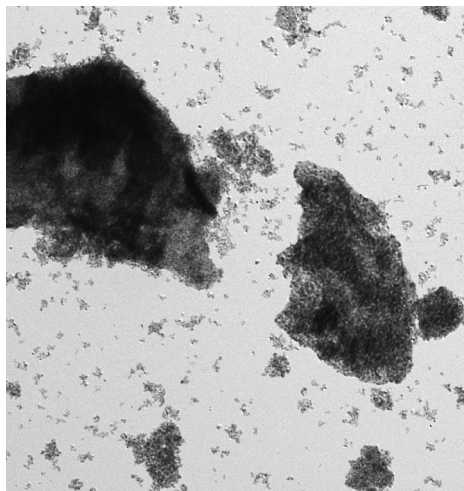


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок порошка ZrO<sub>2</sub> – (PII)

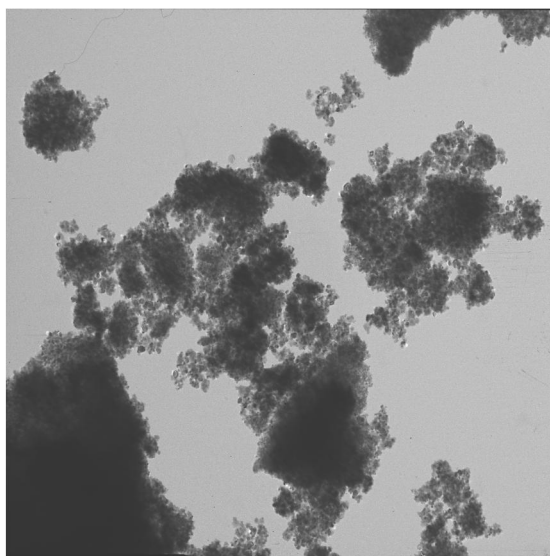
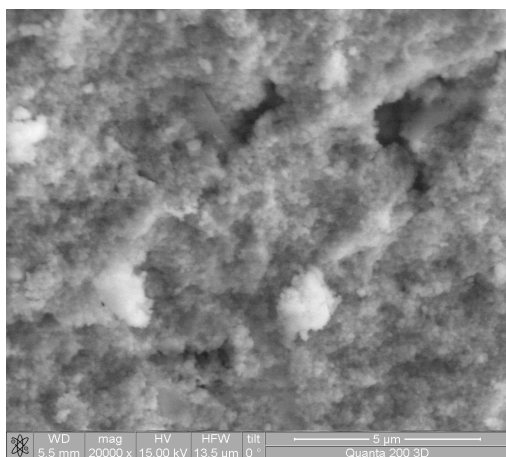


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок порошка  $ZrO_2$  – (П2)

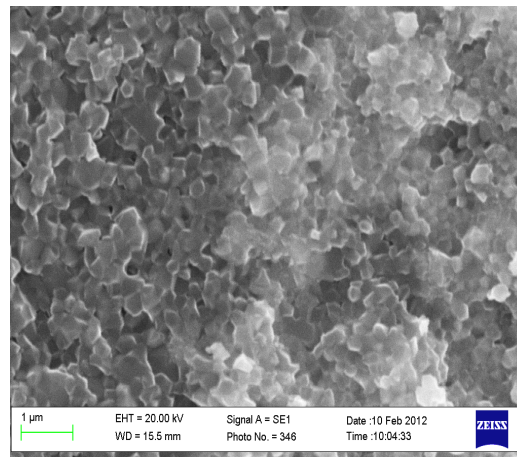
Следовательно, ультрадисперсный порошок состоит из сильно агломерированных нанокристаллических частиц. Указанные факторы приводят к низкой эффективности прессования ультрадисперсных порошков. В связи с этим пористость составов на основе П1 выше, чем пористость состава на основе гранулированного порошка П2 со средним размером кристаллитов 90 нм при одинаковых условиях прессования. Кроме того, стоит отметить, что зерна в П2 в процессе компактирования росли с меньшей интенсивностью и в конечном образце составили  $\sim 230$  мкм, что в свою очередь позволило достигнуть почти теоретической плотности при высоких скоростях нагрева ( $200^\circ\text{C}/\text{мин}$ ), когда уплотнение преобладает над коалесценцией во всем температурном интервале, и рост пор подавлен.

Однако, наличие крупных пор в компактах свидетельствует о содержании небольшого количества пустотелых сфероидов в исходном порошке. Кроме того, локальный рост размеров пор в диоксиде циркония может являться следствием зонального отделения усадки и явлением «коркового» спекания [3] в результате температурного градиента между поверхностью и сердцевиной образца по причине низкой теплопроводности  $ZrO_2$  ( $2 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}^{-1}$ ).

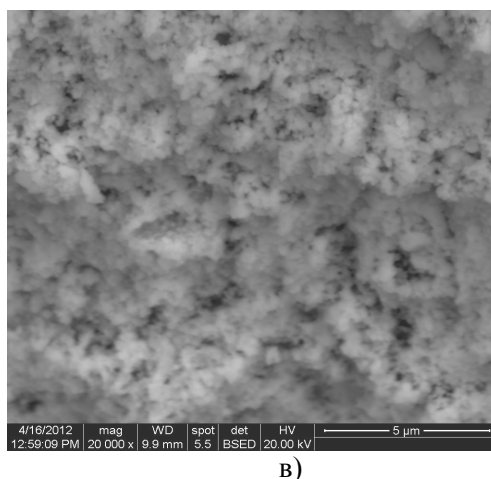
В целом, изотропная гранулярная структура порошков, с изначально изодиаметрическими частицами – П2, позволяет получить образец с субмикронным размером зерна (рис.5).



а)



б)



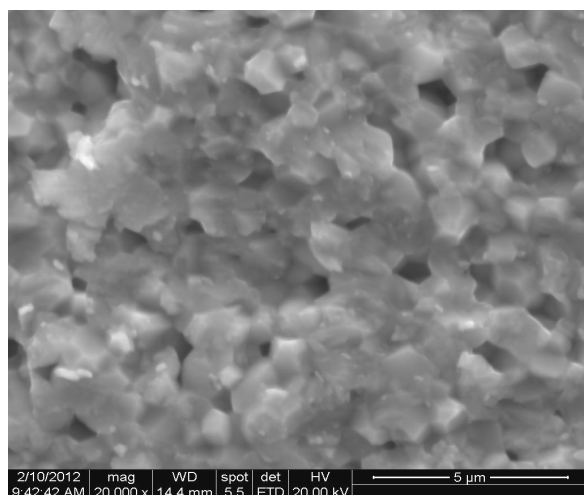
в)

Рис. 5. Микроструктура образцов  $ZrO_2$  (а) (П2),  $ZrO_2-10\%Al_2O_3$  (б),  $ZrO_2$  (в) (П1)

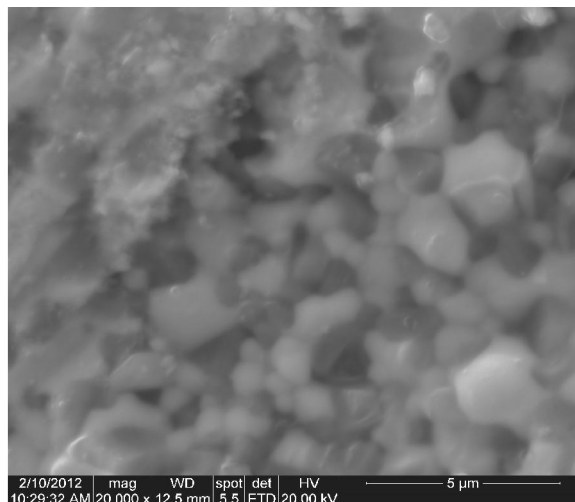
Большой радиус поры (до 320 мкм) относительно размера зерна (240 мкм) определяет диффузионно-вязкое течение как механизм переноса массы.[4]

Частицы порошка П1 отличаются легкой слипаемостью и, в отличие от сфероидизированных, имеют низкую текучесть. Вследствие этого из материала полностью не вытеснялся воздух и, взаимодействуя с углеродом графитовой пресс-формы, образовывался СО, что проявлялось характерным запахом органических примесей в извлеченном образце, которые в свою очередь влияли на потери порошка, выгорая в процессе спекания. В связи с этим при дозировке порошка вводился коэффициент, учитывающий потери порошка при спекании  $K_2=1,01$ .

Повышение плотности и равномерное распределение пористости достигается при приложенном давлении и такой температуре спекания, когда процесс интенсивной рекристаллизации еще не начался. Обычное спекание при температуре 1500°C и времени выдержки 1 час образцов  $ZrO_2$  и  $ZrO_2-20\% Al_2O_3$  с исходным размером частиц 120 нм и 40 нм, соответственно, позволило получить материал с относительной плотностью 81% ( $ZrO_2$ ) и 86 % ( $ZrO_2-20\%Al_2O_3$ ). Но при этом наблюдался значительный рост зерен до 580 нм, а отдельные зерна объединились в агломераты размером до 950 нм (рис.6). Кроме того, спекание сопровождалось значительной усадкой образца, что характеризуется уменьшением объема на 40% от объема предварительно спрессованного компакта.



а)



б)

Рис. 6. Микроструктура образцов  $ZrO_2$  (а),  $ZrO_2-20\%Al_2O_3$  (б)

Взаимосвязь масштаба структуры, режимов спекания, плотности полученных керамик отражается в следующем. Приложение давления ( $P=40\text{МПа}$ ) на начальной стадии спекания обеспечивает высокую стартовую плотность образца, что позволяет снизить  $T$  выдержки до  $1200^\circ\text{C}$ , которая является достаточной для получения зерен размером ниже  $250\text{ нм}$ . Соответственно керамика, полученная при недостаточном начальном давлении характеризуется большими размерами зерен. Согласно АСМ-данным для всех режимов электроконсолидации, скол в компактах проходит по границам зерен (агломератов) с наличием характерных межзеренных и межсубзеренных фасеток с ручьистым узором, что свидетельствует о нестабильности границ.[6]

На образцах  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2\text{-}20\%\text{Al}_2\text{O}_3$  проводили дифференциально-термический анализ. Учитывая то, что данное исследование позволило испытать образцы лишь до температуры  $1000^\circ\text{C}$ , то выявленные эндо и экзоэффекты не дают возможности судить о каких-либо высокотемпературных фазовых превращениях  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а только лишь о процессах кристаллизации. Обе дериватограммы отображают эндо- и экзотермические пики практически в одном интервале, за исключением дополнительного экзоэффекта на дериватограмме порошка  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  на уровне  $640^\circ\text{C}$ .

#### **Выводы:**

– совокупность экспериментальных наблюдений позволяет сделать вывод, что поведение поликристаллического тела при спекании определяется не столько свойствами отдельных частиц, сколько свойствами агрегатов, и прочность связей между частицами порошка оказывает значительное влияние на процесс спекания и на конечные свойства керамики;

– методом электроконсолидации реализовано получение объемных образцов субмикронной керамики составов  $\text{ZrO}_2 - n \text{ мас.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n=10, 20, 30$ ) с плотностью до  $99\%$  от теоретической и масштабом микроструктуры порядка  $270\text{ нм}$ . Большинство образцов характеризуется гетерогенной структурой, а добавки метастабильных нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вызывают сдвиг начала усадки тетрагонального YSZ к высоким температурам, оказывают влияния на снижение размера зерна тетрагонального YSZ до  $170\text{-}200\text{ нм}$ .

– в зависимости от величины начального давления и соответственно стартовой плотности, а также скорости и равномерности нагрева объясняются разные значения относительной плотности полученных образцов одинакового состава при одинаковой температуре.

**Литература:** 1. A.M. *Apl. Science ceramics*. V. 3 / Ed. G.H. Stewart. Academic Press, London (1967). 339 p. 2. Гусев А.И., Ремпель А.А. *Нанокристаллические материалы*. – М.: Физматлит, 2001. – 223 с. 3. Гегузин Я.Е. *Физика спекания*. – Москва: Наука, 1984, – 312с. 4. П.С.Кислый. *Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов*. – К.: Наукова думка, 1986. – 207с. 5. Moffitt C.E., Chen B., Wieliczka D.M., Kruger M.B. *XPS comparison between nanocrystalline  $\gamma$ -alumina and a new high pressure polymorph*. *Solid State Communications*, 2000, v. 116, p. 631 – 636. 6. Карбань О.В., Канунникова О.М., Саламатов Е.И., Хазанов Е.Н., Леесмент С.И. *Применение современных методов исследования для изучения оксидных нанокерамик // Химическая физика и мезоскопия*. – Том 11, № 4. – 2009. – С.499. 7. Рентгеновское и калориметрическое исследование порошковых нанокристаллических систем на основе  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  со

вторым нерастворимым компонентом. П.В.Королев, А.В.Князев // Физика твердого тела, 2012, т.54, вып.2 – С.252. 8. Hosemann R. Die paracrystalline Feinstruktur natürlicher und synthetischer Eiweisse. //ActaCrystallogr.–1951.–V.4.–P.520–530.

**Bibliography (transliterated):** 1. A.M. Apl. Science ceramics. V. 3 / Ed. G.H. Stewart. Academic Press, London (1967). 339 p. 2. Gusev A.I., Rempel' A.A. Nanokristallicheskie materialy. – M.: Fizmatlit, 2001. – 223 s. 3. Geguzin YA.E. Fizika spekaniya. – Moskva: Nauka, 1984, – 312s. 4. P.S.Kislyj. Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya tugoplavkih sverhtverdyh materialov. – K.: Naukova dumka, 1986. – 207s. 5. Moffitt C.E., Chen B., Wieliczka D.M., Kruger M.B. XPS comparison between nanocrystalline g-alumina and a new high pressure polymorph. Solid State Communications, 2000, v. 116, p. 631 – 636. 6. Karban' O.V., Kanunnikova O.M., Salamatov E.I., Hazanov E.N., Leesment S.I. Primenenie sovremennyh metodov issledovaniya dlya izucheniya oksidnyh nanokeramik // Himicheskaya fizika i mezoskopiya. – Tom 11, № 4. – 2009. – S.499. 7. Rentgenovskoe i kalorimetricheskoe issledovanie poroshkovykh nanokristallicheskih sistem na osnove ZrO<sub>2</sub>(Y) so vtorym nerastvorimym komponentom. P.V.Korolev, A.V.Knyazev // Физика твердого тела, 2012, т.54, вып.2 – С.252. 8. Hosemann R. Die paracrystalline Feinstruktur natürlicher und synthetischer Eiweisse. //ActaCrystallogr.–1951.–V.4.–P.520–530.

Геворкян Е.С., Лавриненко С.Н., Волонцевич Д.О., Ярмач Н.С.

#### НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

В работе описаны результаты экспериментальных исследований поведения поликристаллического тела при спекании. При использовании метода электроконсолидации для субмикронной керамики составов ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установлены закономерности влияния начального давления, стартовой плотности, скорости и равномерности нагрева на плотности полученных образцов и уменьшение размера зерна.

Геворкян Е.С., Лавриненко С.М., Волонцевич Д.О., Ярмач М.С.

#### НОВЕ ПОКОЛІННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАНОПОРОШКІВ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

У роботі описані результати експериментальних досліджень поведінки полікристалічного тіла при спіканні. При використанні методу електроконсолідації для субмікронної кераміки складу ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> встановлено закономірності впливу початкового тиску, стартової щільності, швидкості і рівномірності нагрівання на щільності отриманих зразків та зменшення розміру зерна.

Gevorkyan E.S., Lavrinenko S.N., Volontsevich D.O., Yarmak N.S.

#### NEW GENERATION FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE NANOPOWDERS

The paper describes the results of experimental studies of polycrystalline body behavior during sintering. When using of electric consolidation method for the sub-micron ceramic compositions from ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were obtained patterns of initial pressure, starting density, speed, and heating uniformity influence on density of obtained samples and decreasing of grain size.