

С.В. ГАБЕЛКОВ, канд. физ.-мат. наук, **Р.В. ТАРАСОВ**,
Н.С. ПОЛТАВЦЕВ, **М.П. СТАРОЛАТ**, канд. физ.-мат. наук,
А.В. ПИЛИПЕНКО, **А.Г. МИРОНОВА**, **Г.А. ХОЛОМЕЕВ**,
Ф.В. БЕЛКИН, **В.В. МАКАРЕНКО**, **В.С. КИТЧЕНКО**,
ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина

СПЕКАНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Спекання компактів з порошку тетрагонального оксиду цирконію проходить інтенсивно в інтервалі температур $900 \div 1150$ °С, менш активно – при $1150 \div 1400$ °С. Енергії активації спекання становлять $32,4 \pm 2,0$ кДж/моль і $7,1 \pm 2,1$ кДж/моль відповідно. Термообробка при оптимальній температурі 1400 °С протягом 1 години дозволяє одержати керамічний матеріал з відносною щільністю 93 %, розміром зерен $1 - 1,4$ мкм і пор $0,8 - 1$ мкм і $0,2 - 0,3$ мкм. У керамічному матеріалі спостерігається помірний ($1000 \div 1150$ °С) і інтенсивний ($1150 \div 1400$ °С) ріст зерен. Енергії активації росту зерен у зазначених інтервалах температур становлять $51,5 \pm 4,0$ кДж/моль і 135 ± 24 кДж/моль відповідно.

Sintering of compact from a tetragonal zirconia powder was intensive in the interval temperatures $900 \div 1150$ °С, and was less active – at $1150 \div 1400$ °С. Activation energies of sintering equal 32.4 ± 2.0 kJ/mol and 7.1 ± 2.1 kJ/mol accordingly. Heat treatment at optimal temperature 1400 °С within 1 hour allows to produce a ceramic material with relative density 93 %, grain size $1 - 1.4$ μm and pores size $0.8 - 1$ μm and $0.2 - 0.3$ μm. The ceramic material has moderate ($1000 - 1150$ °С) and intensive ($1150 - 1400$ °С) grain growth. In these temperature intervals activation energies of grain growth equal 51.5 ± 4.0 kJ/mol and 135 ± 24 kJ/mol accordingly.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы из оксида циркония в виде твердых растворов иттрия в тетрагональной или кубической модификациях обладают высокими физическими свойствами, что позволяет применять их для производства изделий конструкционного, инструментального и функционального назначения [1 – 6]. В настоящее время специалисты всего мира для понижения энергозатрат при получении керамических материалов с повышенными свойствами большое внимание уделяют получению и исследованию наноразмерных порошков, которым присуща способность к спеканию при более низких температурах. Характеристики не агломерированных, высокодисперсных порошков с равномерными по размеру и форме частицами требуемого фазового со-

става в значительной степени определяют параметры формования и спекания изделий.

Внимание исследователей привлекают методы получения порошков: как дорогие и сложные, например гидротермальный синтез [1], совместное осаждение смеси труднорастворимых органических и неорганических соединений [2] и др., так и недорогие и технически простые - распылительный пиролиз [3] и совместное осаждение гидрооксидов [3 – 5]. Значительные перспективы в получении и широком практическом применении керамических материалов с улучшенными свойствами в сочетании с приемлемыми затратами на их изготовление имеет метод совместного осаждения гидрооксидов из смеси растворов нитратов циркония и иттрия. Для его осуществления требуются технически несложное оборудование и исходные компоненты, производимые химической промышленностью. Исследование спекания компактов оксида циркония с учетом физико-химических свойств его наноразмерных порошков имеет большое значение для получения и расширения практического использования керамических материалов.

Целью работы является исследование спекания и микроструктуры компактов из наноразмерного порошка тетрагонального оксида циркония с добавкой оксида иттрия, полученного методом совместного осаждения гидрооксидов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использовали наноразмерный порошок тетрагонального оксида циркония, полученный при термическом разложении гидрооксидов циркония и иттрия, совместно осажденных из смеси водных растворов их солей [7]. Образцы в форме таблеток диаметром 14,5 мм и высотой 5 мм готовили методом осевого холодного прессования на гидравлическом прессе. Термообработку образцов проводили в течении 1 часа при температурах 700 – 1100 °С (через 100 °С), 1150 и 1200 °С на воздухе в печи СУОЛ-0,25.1/12-М1 и при 1300, 1400 и 1500 °С в вакууме в печи СШВЭ 1.2,5/25ИЗ. Кажущуюся плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Фазовый состав термообработанных образцов определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (Cu K α), а по ширине наиболее интенсивной (101) рентгеновской линии на её полувысоте рассчитывали средний размер зерен [8].

Микроструктуру образцов тетрагонального оксида циркония исследовали на растровом электронном микроскопе РЭММА-202. Спеченные образцы керамики разрушали сколом, на поверхность которого термическим испарением в вакуумной камере наносился тонкий слой хрома для обеспечения стока электронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исходные образцы из порошка тетрагонального оксида циркония, спрессованные методом осевого холодного прессования при давлении 256 МПа, имели кажущуюся плотность $2,74 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$. Зависимость относительной плотности образцов оксида циркония от температуры термообработки имеет четыре участка и представлена на рис. 1. Относительная плотность с увеличением температуры термообработки: с 700 до 900 °С остается постоянной и составляет 51 %; с 900 до 1150 °С – стремительно возрастает до 83,4 %; с 1200 до 1400 °С – возрастает медленнее до 93 % и с 1400 до 1500 °С – убывает до 81,8 %. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что до 900 °С образцы не спекаются. Спекание проходит в интервале температур 900 – 1400 °С, наиболее интенсивно в интервале температур 900 – 1150 °С. Уменьшение плотности материала отмечается в интервале температур 1400 – 1500 °С. В интервале температур 1000 – 1150 °С энергия активации спекания составляет $32,4 \pm 2,0 \text{ кДж/моль}$. Она значительно снижается в интервале температур 1200 – 1400 °С ($7,1 \pm 2,0 \text{ кДж/моль}$).

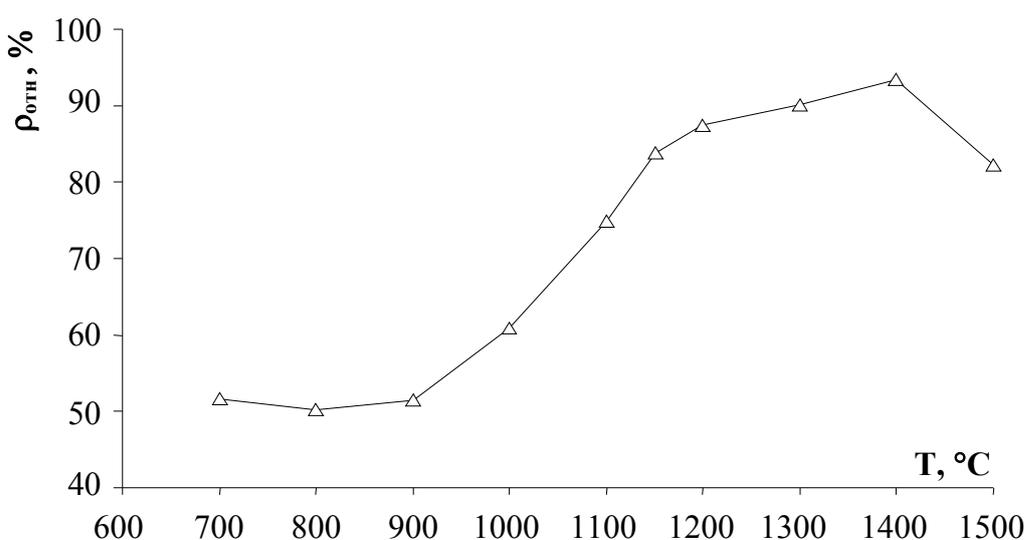


Рис. 1. Зависимость относительной плотности образцов оксида циркония от температуры спекания

Исследование микроструктуры образца, термообработанного при 1400 °С, методом электронной микроскопии (рис. 2) показали, что материал состоит из зерен округлой формы диаметром 1 – 1,4 мкм. Материал содержит чаще округлые, иногда овальные поры двух интервалов размеров: 0,8 – 1 мкм и 0,2 – 0,3 мкм.

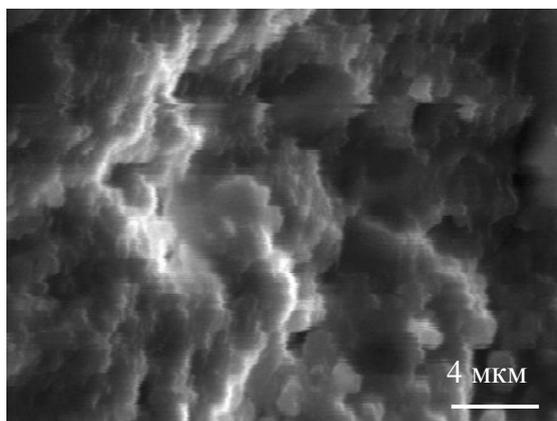


Рис. 2. Микрофотография тетрагонального оксида циркония (сканирующая электронная микроскопия, скол, спекание 1400 °С, 1 час)

Исследования фазового состава термообработанных образцов, проведенные методом рентгеновского фазового анализа, показали, что все дифрактограммы содержат рентгеновские линии только тетрагонального оксида циркония (ASTM №42-1164 [9]). Некоторые линии накладываются друг на друга. Положение каждой из не накладывающихся рентгеновских линий на дифрактограммах и её относительная интенсивность с учетом точности измерений не зависят от температуры термообработки образца. Параметры решетки тетрагонального оксида циркония для образцов, термообработанных при всех температурах составляют $a = 3,607 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $c = 5,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$, а рассчитанная рентгеновская плотность равна $6,077 \pm 0,005 \text{ г/см}^3$.

Дифракционные данные термообработанного при 1400 °С образца приведены в таблице.

Как видно из таблицы, произошло попарное наложение рентгеновских линий с индексами (112), (200) и (301), (114) соответственно. Наложение этих рентгеновских линий отмечено на дифрактограммах образцов термообработанных при всех указанных температурах. Следует отметить, что также наблюдается наложение рентгеновских линий с индексами (002) и (110) на дифрактограммах образцов термообработанных при 700, 800 и 900 °С.

Дифракционные данные тетрагонального оксида циркония
(термообработка 1400 °С, 1 час)

2 θ , град	I, %	β , град	d, Å	h k l
30,15	100	0,214	2,9618	101
34,7	6	0,4	2,5831	002
35,1	16	0,40	2,5546	110
50,25*	60	0,32	1,8142	112, 200
59,4	10	0,45	1,5547	103
59,95	28	0,58	1,5418	211
62,75	9	0,38	1,4795	202
80,1	1,4	0,70	1,1971	213
81,8*	9,8	0,90	1,1765	301, 114
83,8	2,1	0,60	1,1534	222
84,8	4,1	1,10	1,1424	310
101,5	2,1	0,60	0,9947	303
102,8	4,9	1,50	0,9856	321
116,6	1,7	1,50	0,9054	400

Примечание: * – наложение 2-х линий.

Рентгеновские линии на дифрактограмме образца, термообработанного при 700 °С, имеют значительное уширение. Их ширина на полувысоте составляет от 0,5° (при угле отражения 2 θ , равном 30,15°) до 1,5° (при 2 θ , равном 103,4°). Это указывает на малый размер (30 – 34 нм) областей когерентного рассеяния. Ранее в работе [7] нами было показано, что размер областей когерентного рассеяния порошка тетрагонального оксида циркония равен размеру зерен, из которых состоят его «первичные частицы». С увеличением температуры термообработки образцов до 1300 °С уширение рентгеновских линий уменьшается до инструментального, равного 0,214°. Зависимость среднего размера зерен материала от температуры термообработки образцов представлена на рис. 3. Данные для образцов, термообработанных при температурах 700 – 1200 °С, рассчитаны по уширению рентгеновских линий на дифрактограммах, а для образца, термообработанного при 1400 °С – размер зерен определен по микрофотографии скола, полученной методом сканирующей электронной микроскопии. Видно, что точки соответствующие интервалам температур 800 – 1150 °С и 1150 – 1400 °С достаточно хорошо ложатся на прямые линии. Однако угол наклона к оси абсцисс линии, соответ-

ствующей первому интервалу меньше, чем угол наклона линии, соответствующей второму интервалу. С увеличением температуры при 800 °С начинается умеренный рост зерен, который ускоряется при 1150 °С. Энергии активации роста зерен в интервалах температур 1000 – 1150 °С и 1150 – 1400 °С равны $51,5 \pm 4,0$ кДж/моль и 135 ± 24 кДж/моль соответственно. Ошибка определения энергии активации при 1150 – 1400 °С достаточно велика по причине не удовлетворительной точности методики определения среднего размера зерен по уширению рентгеновских линий в интервале размеров зерен 180 – 270 нм.

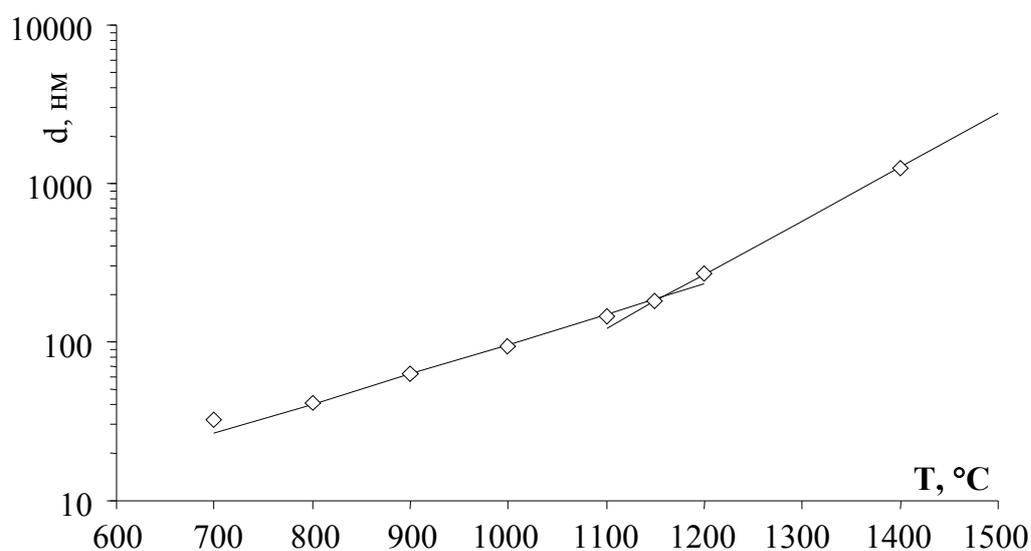


Рис. 3. Зависимость среднего размера зерен от температуры спекания

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что, как зависимость относительной плотности образцов тетрагонального оксида циркония, так и зависимость среднего размера зерен от температуры спекания имеют по два прямолинейных возрастающих участка с различной величиной наклона к оси абсцисс. В температурном интервале интенсивного роста относительной плотности (рис. 1, 900 – 1150 °С) отмечается умеренное увеличение среднего размера зерен (рис. 3, 800 – 1150 °С), а медленному возрастанию относительной плотности (рис. 1, 1200 – 1400 °С) соответствует интенсивное увеличение среднего размера зерен (рис. 3, 1150 – 1400 °С). Во всем исследованном интервале температур керамический материал не меняет своего фазового состава и соответствует фазовому составу используемого порошка оксида цир-

кония [7]. Оптимальная температура спекания равна 1400 °С. Полученный при этой температуре керамический материал имеет размер зерен 1 – 1,4 мкм и содержит 7 об. % закрытых пор двух интервалов размеров 0,8 – 1 мкм и 0,2 – 0,3 мкм. С повышением температуры до 1500 °С отмечается уменьшение относительной плотности керамического материала.

Понижение плотности керамики, полученной спеканием нанопорошков при 1500 °С, авторы [5] объясняют фазовыми и структурными превращениями. При столь высокой температуре спекания часть тетрагональной фазы превращается в кубическую за счет изменения распределения легирующего элемента иттрия в зернах керамики. Однако мы не зафиксировали кубическую фазу в полученном образце керамического материала, спеченного при 1500 °С. По-видимому, некоторая часть (до 10 %) тетрагонального оксида циркония перешла в кубический, а из-за наложения основных линий этих фаз нам не удалось её идентифицировать.

В работе [3] зависимость относительной плотности от температуры спекания соосажденных порошков также имеет температурные интервалы интенсивного и более медленного повышения плотности при спекании: 800 – 1000 °С и 1100 – 1450 °С соответственно. При оптимальной температуре спекания относительная плотность достигает 94 %. Хотя интенсивное спекание по данным этих авторов начинается при меньшей температуре, чем по нашим результатам, однако оптимальная температура спекания имеет несколько более высокое значение (1450 °С) при близкой относительной плотности керамического материала.

У авторов [2] при исследовании спекания тетрагонального оксида циркония для температурного интервала наибольшего роста относительной плотности (800 – 1180 °С) энергия активации составила 300 ± 40 кДж/моль. При этом использовался порошок с размерами зерен 9 нм. При использовании порошка тетрагонального оксида циркония с размером зерен 28 нм [7], в нашей работе в интервале температур 900 – 1150 °С получена энергия активации спекания $32,4 \pm 2,0$ кДж/моль. Значительное отличие размеров зерен, а значит и удельных поверхностей используемых порошков, приводит к столь значительной разнице величин энергий активации спекания.

В работе китайских ученых [1] зависимость размера зерен от температуры термообработки, также как и в нашей работе, имеет два участка: умеренного и интенсивного роста зерен. У авторов [4] энергия активации роста зерен в интервале температур 600 – 1000 °С составила 34 кДж/моль. Это значе-

ние меньше полученного нами $51,5 \pm 4,0$ кДж/моль для интервала температур 800 – 1150 °С. В работе [6] энергия активации роста зерен в интервале температур 1350 – 1600 °С составила 150 кДж/моль. Значение энергии активации роста зерен в значительной степени определяется количеством и состоянием межзеренной фазы в керамическом материале, на формирование которой оказывает влияние, как метод получения, так и вся предистория получения порошков и спекания керамического материала.

Большая часть использованного нами порошка тетрагонального оксида циркония [7] представлена большими конгломератами с размерами 1,5 – 2 мкм, меньшая часть - агломератами средних размеров 0,5 – 1 мкм. Видимо, поры между конгломератами и агломератами имели такие же размеры. За счет прессования порошка и последующего спекания при 1400 °С размеры пор в керамическом материале уменьшились в 2 – 3 раза.

Авторы [5] отмечают, что керамика, полученная спеканием при 1300 °С содержит мелкие зерна 0,3 – 0,5 мкм, среди которых при 1500 °С образуются более крупные диаметром 2 – 4 мкм, что в общем согласуется с нашими результатами. Так же как и наш материал, полученный спеканием при 1400 °С, керамика авторов [5], спеченная при 1300 °С, содержит поры двух интервалов размеров 0,8 – 1,1 мкм и 0,2 – 0,4 мкм.

ВЫВОДЫ

Исследовано спекание тетрагонального оксида циркония в интервале температур 700 – 1500 °С. Установлено, что наиболее интенсивно спекание проходит в интервале 900 – 1150 °С, менее активно – в интервале 1150 ÷ 1400 °С. Энергии активации спекания составляют $32,4 \pm 2,0$ кДж/моль и $7,1 \pm 2,1$ кДж/моль соответственно. Термообработка при оптимальной температуре 1400 °С в течение 1 часа позволяет получить керамический материал с относительной плотностью 93 %, размером зерен 1 – 1,4 мкм и размером пор 0,8 – 1 мкм и 0,2 – 0,3 мкм.

Зависимость среднего размера зерен керамического материала от температуры термообработки имеет два участка: умеренного (1000 – 1150 °С) и интенсивного (1150 – 1400 °С) роста зерен. Энергии активации роста зерен в указанных температурных интервалах равны $51,5 \pm 4,0$ кДж/моль и 135 ± 24 кДж/моль соответственно. В температурном интервале умеренного

роста зерен проходит наиболее интенсивное спекание, а в температурном интервале ускоренного роста зерен – менее интенсивное.

Список литературы: 1. *Gang Xu, Ya-Wen Zhang, Chun-Sheng Liao, Chun-Hua Yan.* Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transition in Rare-Earth-Stabilized Zirconia Prepared by Mild Hydrothermal Method // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87, № 12. – P. 2275 – 2281. 2. *P. Duran, M. Villegas, F. Capel, P. Recio, C. Moure.* Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 16, № 9. – P. 945 – 952. 3. *А.В. Галахов.* Особенности спекания аэрозольных порошков. // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 1999, № 1 – 2. – С. 29 – 33. 4. *Shou-Gang Chen, Yan-Sheng Yin, D.-P. Dao-Ping Wang, Jia Li.* Reduced activation energy and crystalline size for yttria-stabilized zirconia nano-crystal: an experimental and theoretical study // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – Vol. 267, № 1 – 2. – P. 100 – 109. 5. *И.А. Даниленко, В.А. Фомченко, Т.Е. Константиновна, В.Л. Безусый, В.А. Глазунова.* Нанопорошки диоксида циркония и износостойкая керамика на их основе // *Конструкции из композиционных материалов.* – 2007, № 1. – С. 14 – 22. 6. *A.P. Santos, R.Z. Domingues, M. Kleitz.* Grain Boundary Blocking Effect in Tetragonal Yttria Stabilized Zirconia // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1998, Vol. 18. – P. 1571 – 1578. 7. *S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, M.P. Starolat, N.F. Andrievskaja, A.G. Mironova, E.G. Ledovskaja, L.M. Litvinenko, M.A. Odejchuk, F.V. Belkin.* Synthesis, morphology and compactibility of tetragonal zirconia nanopowder. // *Functional materials.* – 2007. – Vol. 14, № 2. – P. 187 – 191. 8. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с. 9. *Teufer. G.* // *Acta Crystallogr.* – 1962, № 15. – P. 1187 – 1189.

Поступила в редколлегию 15.10.08.