

С.Ю. САЕНКО, д-р техн. наук, нач. отдела, ННЦ ХФТИ, Харьков

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ ПОРОШКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

В статье представлены результаты исследований по разработке способа получения бимодальных порошковых композиций составов $Al_2O_3 - ZrO_2$ (5 % Y_2O_3) и $Al_2O_3 - ZrO_2$ (4 % MgO), который основан на насыщении глинозема ($\gamma-Al_2O_3$) водными растворами азотнокислых солей Zr, Y и Mg с последующей термообработкой. Данный способ позволяет получить равномерно распределенные в глиноземе нанокристаллические зерна диоксида циркония преимущественно тетрагональной модификации с размером частиц (0,05 – 0,1) мкм, что благоприятно влияет на качественное уплотнение и спекание изделий требуемой формы.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки, диоксид циркония, измельчение, распределение частиц, мелкокристаллическая структура, алюмооксидная керамика.

Введение. В настоящее время в различных областях науки и техники проводятся интенсивные исследования по разработке керамических конструкционных материалов с повышенными физико-механическими характеристиками. Среди исследуемых материалов одно из ведущих мест занимает оксид алюминия. Сочетание таких свойств, как прочность, твердость, износостойкость, радиационная и химическая стойкость к различным агрессивным средам, огнеупорность обуславливает применение керамики на основе оксида алюминия в машиностроении, энергетике, металлургии, электронике, химии и медицине [1 – 5].

Современные разработки по повышению физико-механических свойств керамики на основе оксида алюминия связаны с введением в ее состав тонкодисперсных частиц диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния, кальция и редкоземельных металлов. Фазовые преобразования в диоксиде циркония позволяют создать в алюмооксидной керамике упрочненную структуру, которая в условиях воздействия повышенных термомеханических нагрузок противодействует разрушению керамики [6 – 8]. Среди эффективных методов получения исходных порошков для последующего создания упрочненной структуры чаще всего используют золь-гель процесс и плазмохимический синтез [9 – 11]. Эти методы позволяют изготовить ультрадисперсные порошки, однако являюся технологически сложными и дорого-

стоящими в осуществлении.

Для получения алюмооксидной керамики, модифицированной добавками диоксида циркония, рациональным является использование смеси компонентов с бимодальным распределением частиц по размерам.

В такой смеси размер частиц модифицирующей фазы ZrO_2 в сотни раз меньше, чем у основной фазы Al_2O_3 .

Наночастицы оксида циркония ZrO_2 , заполняя поры между частицами основной фазы Al_2O_3 , повышают плотность упаковки и, кроме того, способствуют активированию компактирования порошковой композиции за счет снижения температуры спекания порошков.

Поэтому проблема разработки рационального метода получения бимодального порошка, состоящего из смеси частиц ультрадисперсного Al_2O_3 (размером ≤ 3 мкм) и наноразмерных частиц ZrO_2 (размером ≤ 100 нм) является весьма актуальной в настоящее время.

Одним из наиболее подходящим способом введения модифицирующих добавок в структуру алюмооксидной керамики, по нашему мнению, является метод насыщения глинозема водным раствором соли магния с последующей термообработкой [2].

Этот способ обеспечивает равномерное распределение добавки оксида магния в ультрадисперсном порошке глинозема и способствует формированию мелкокристаллической структуры керамики в процессе спекания, что в результате определяет высокие показатели физико-механических свойств материала. Поэтому, вызывает и интерес в использовании солей и других металлов, в частности, циркония, для проведения исследований по получению бимодальных порошков.

Целью работы является проведение исследований по получению методом насыщения глинозема водным раствором соли циркония бимодальных порошков, состоящих из частиц ультрадисперсного оксида алюминия и частиц нанодисперсного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия или магния.

Экспериментальная часть. В качестве основного сырьевого материала использовали глинозем марки Г 00, состоящий из мелкокристаллических агрегатов гексагональной, прямоугольной и квадратной формы. Максимальный размер агрегатов составляет 100 мкм, преобладающий размер – (20 – 60) мкм.

По фазовому составу основной модификацией является $\gamma-Al_2O_3$ (~80%), остальное составляют $\alpha-Al_2O_3$ и частицы различных переходных форм. В ка-

честве добавок использовали оксинитрат циркония ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), водные растворы азотнокислого иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) и магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Смешивание глинозема с водным раствором оксинитрата циркония и азотнокислого иттрия и магния (из расчета содержания в глиноземе 10 % ($ZrO_2 - 5 \% Y_2O_3$) и 10 % ($ZrO_2 - 4 \% MgO$)) осуществляли в планетарной мельнице «Pulverisette 6» (Германия).

Оксинитрат циркония предварительно растворяли в дистиллированной воде (в соотношении 1 : 1) в фарфоровом тигле.

Глинозем загружали в мельницу, заливали водным раствором оксинитрата циркония и азотнокислого иттрия или магния и смешивали в течение не менее 30 минут.

Насыщенный глинозем загружали в корундовый тигель и подвергали термообработке при температуре 1300 °С в лабораторной муфельной печи Nabertherm P310 (Германия).

Термообработанный глинозем с добавками 10 % ($ZrO_2 - 5 \% Y_2O_3$) или 10 % ($ZrO_2 - 4 \% MgO$) измельчали в планетарной мельнице в течение трех часов с использованием мелющих тел и футеровки из диоксида циркония.

Определение размеров частиц измельченных материалов осуществляли на лазерном анализаторе «Analysette 22 NanoТес» (Германия) с диапазоном измерений от 0,01 до 2000 мкм. Микроструктуру порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JESM-840 (Япония).

Фазовый состав образцов определяли на диффрактометре ДРОН-3.

Результаты и их обсуждение. На рисунках 1 и 2 приведены соответственно рентгенограмма и микроструктура термообработанных порошков состава $Al_2O_3 + 10 \% (ZrO_2 - 5 \% Y_2O_3)$ и $Al_2O_3 + 10 \% (ZrO_2 - 4 \% MgO)$.

Приведенные на рис. 2 микроструктуры порошков свидетельствуют о высокой степени перевода переходных форм глинозема в стабильную модификацию $\alpha-Al_2O_3$ и о его кристаллизации в мелкокристаллическую структуру. При этом преобладающий размер частиц составлял < 4 мкм.

Диоксид циркония, преимущественно тетрагональной модификации, во всех образцах глинозема распределяется весьма равномерно в межкристаллическом пространстве $\alpha-Al_2O_3$ в виде точечных включений и цепочек с размерами (0,05 – 0,10) мкм, некоторые из них объединяются в агрегаты.

На рис. 3 представлено распределение частиц по размерам в измельченных порошках составов $Al_2O_3 + 10 \% (ZrO_2 - 5 \% Y_2O_3)$ и $Al_2O_3 + 10 \% (ZrO_2 - 4 \% MgO)$.

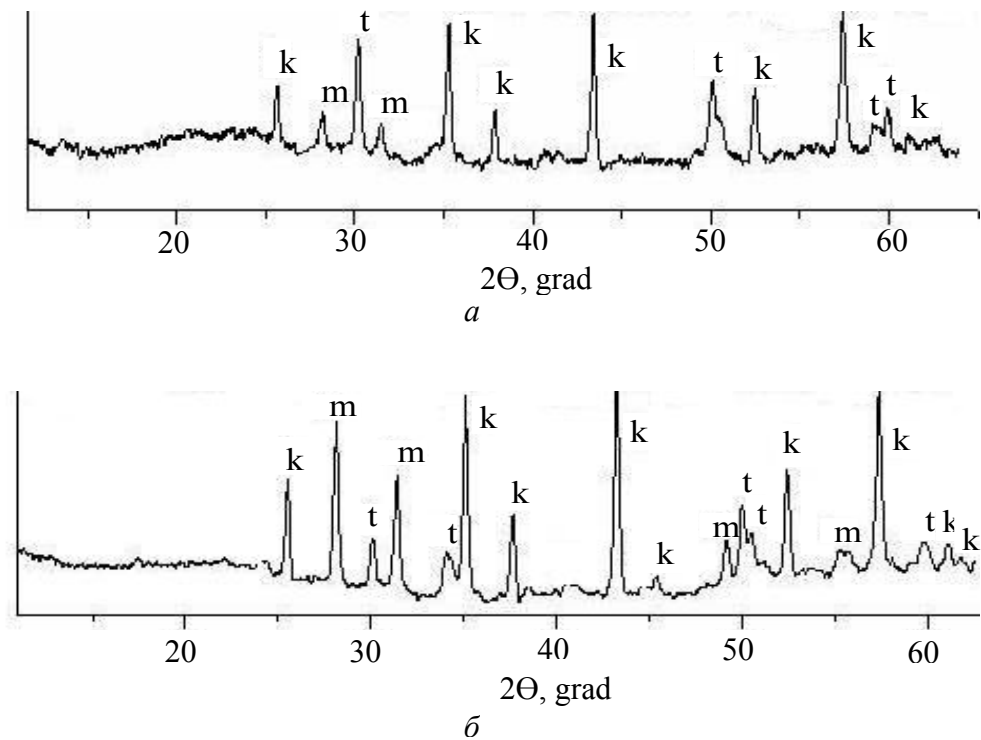


Рис. 1 – Рентгенограмма порошков состава: *a* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3)$; *б* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 4\% \text{MgO})$.

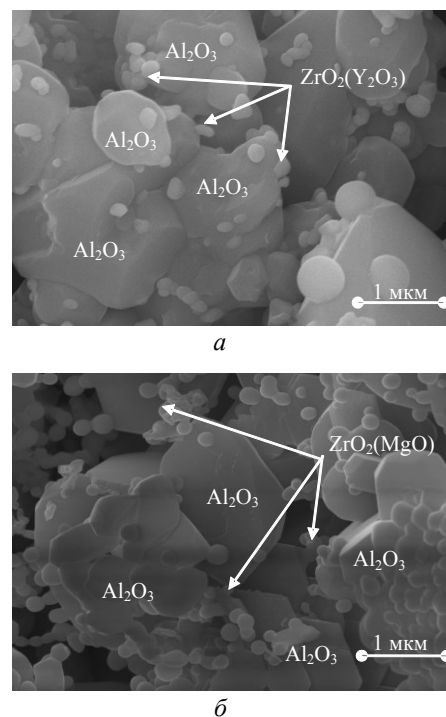


Рис. 2 – Микроструктура порошков состава: *a* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3)$; *б* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 4\% \text{MgO})$.

Полученные данные свидетельствуют о высокой степени дисперсности измельченных материалов и об эффективном распределении частиц по раз-

мерам, которые необходимы для качественного уплотнения и спекания изделий.

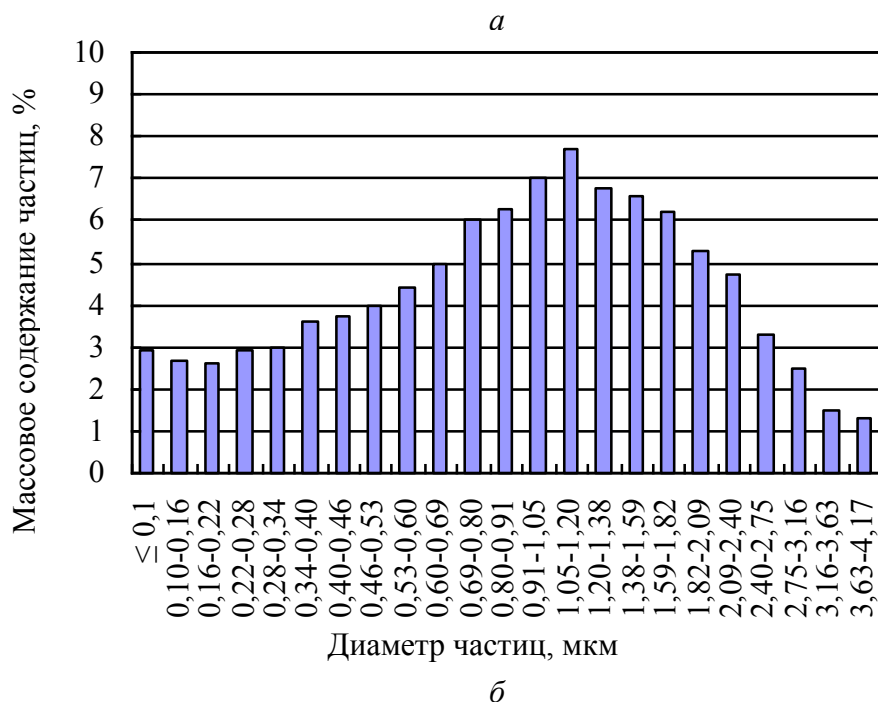
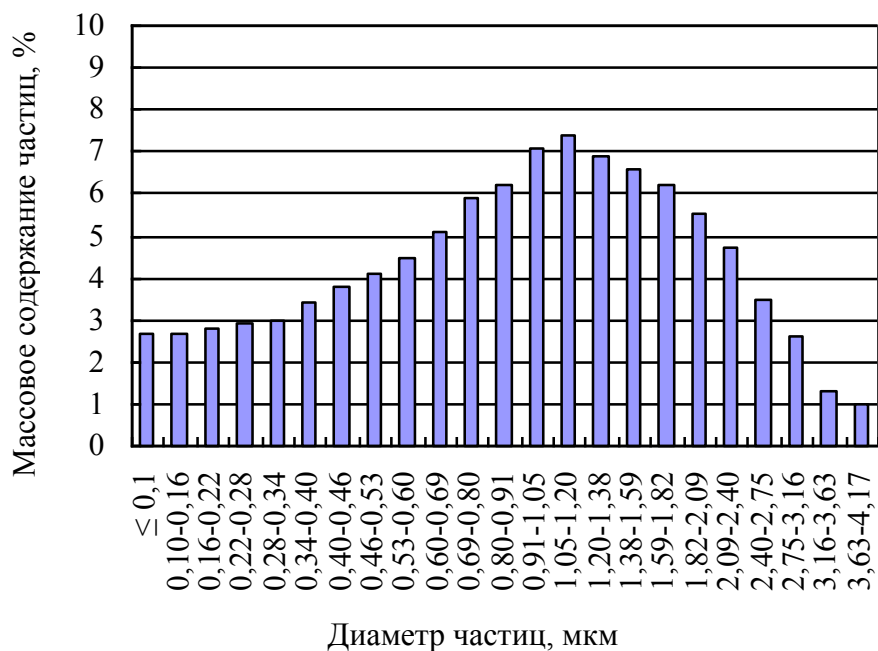


Рис. 3 – Распределение частиц по размерам измельченных порошков состава: *a* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3)$; *б* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 4\% \text{MgO})$.

Выводы.

Разработан способ получения бимодальных порошковых композиций составов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (5\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (4\% \text{MgO})$, который основан

на насыщении глинозема ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) водными растворами азотнокислых солей Zr, Y и Mg с последующей термообработкой.

Установлено, что введение диоксида циркония путем смешивания глинозема с водным раствором оксинитрата циркония и азотнокислого иттрия или магния с последующей термообработкой позволяет получить равномерно распределенные в глиноземе мелкокристаллические частицы диоксида циркония с размером (0,05 – 0,1) мкм.

Этот способ обеспечивает высокую степень перевода переходных форм глинозема в стабильную модификацию – корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с мелкозернистой структурой (< 4 мкм).

Равномерное распределение модифицирующих добавок состава $\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - 4\% \text{MgO}$ также способствует эффективному измельчению материала до высокой степени дисперсности, что должно благоприятно влиять на качественное уплотнение и спекание образцов.

Изготовленные порошки являются перспективными для изготовления высокоплотной керамики различного назначения.

Список литературы: 1. *Гаршин А.П.* Машиностроительная керамика / [А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев и др.]. – С.-Пб.: ГТУ, 1997. – 726 с. 2. *Кайнарский И.С.* Корундовые огнеупоры и керамика / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева, И.Г. Орлова. – М.: Металлургия, 1981. – 267 с. 3. *Martynenko V.V.* An expansion of fields of application of ultradense corundum ceramics / [V.V. Martynenko, P.P. Krivoruchko, N.L. Pyanykh et. all] // Refractories for cement, glass, and ceramics industries: Fourth International Symposium on Refractories, 24-28 march, 2003 y.: abstracts of reports. – Dalian, 2003. – P. 244 – 248. 4. *Пушкарев О.И.* Композиционный износостойкий материал на основе оксида алюминия / О.И. Пушкарев, С.И. Сухонос // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 1. – С. 17 – 18. 5. *Лукин Е.С.* Применение керамики на основе оксида алюминия в медицине / Е.С. Лукин, С.В. Тарасова, А.В. Королев // Стекло и керамика. – 2001. – № 3. – С. 28 – 30. 6. *Лукин Е.С.* Плотная и прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / [Е.С. Лукин, Е.В. Ануфриева, Н.А. Макаров и др.] // Новые огнеупоры. – 2004. – № 8. – С. 54 – 56. 7. *Світличний Є.О.* Корундова кераміка, модифікована діоксидом цирконію, з підвищеними міцністю та термостійкістю: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / Є.О. Світличний. – Х., 2006. – 20 с. 8. *Саенко С.Ю.* Получение нанокерамики на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования / С.Ю. Саенко, Т.Е. Константинова, А.Е. Сурков // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18, № 1. – С. 47 – 52. 9. *Srdic V.V.* Transformation toughening in sol-gel-derived alumina-zirconia composites / V.V. Srdic, L.Radonjic // J. Amer. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 77, № 3. – P. 815 – 819. 10. *Орданьян С.С.* Керамика на основе Al_2O_3 с добавками плавленной эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Y_2O_3) / С.С. Орданьян, П.С. Гудовских, Д.Н. Пичунова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 1. – С. 4 – 8. 11. *Gandhi A.S.* Dense amorphous zirconia-alumina by low-temperature consolidation of spray-pyrolyzed powders / A.S. Gandhi, V. Jayaram, A.H. Chokshi // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82, № 10. – P. 2613 – 2618.

- References:** 1. *Garshin A.P.* Mashinostroitel'naja keramika (Mechanical engineering ceramics) / [A.P. Garshin, V.M. Gropjanov, G.P. Zajcev i dr.] // St.-Petersburg: GTU, 1997. – 726 p. (in Russian).
2. *Kajnariskij I.S.* Korundovye ogneupory i keramika (Corundum refractories and ceramics) / I.S. Kajnariskij, Je.V. Degtjareva, I.G. Orlova. – Moscow: Metallurgija, 1981. – 267 p. (in Russian).
3. *Martynenko V.V.* An expansion of fields of application of ultradense corundum ceramics / [V.V. Martynenko, P.P. Krivoruchko, N.L. Pyanykh et. all] // Refractories for cement, glass, and ceramics industries: Fourth International Symposium on Refractories, 24-28 march, 2003 y.: abstracts of reports – Dalian, 2003. – P. 244 – 248.
4. *Pushkarev O.I.* Composite Wear-Resistant Material Based on Aluminum Oxide / O.I. Pushkarev, S.I. Sukhonos // Refractories and industrial ceramics. – 2001. – Vol. 42, № 1-2. – P. 15 – 16.
5. *Lukin E.S.* Application of Ceramics Based on Aluminum Oxide in Medicine / E.S. Lukin, S.V. Tarasova, A.V. Korolev // Glass and Ceramics. – 2001. – Vol. 58, № 3-4. – P. 105 – 107.
6. *Lukin E.S.* Dense and durable ceramics based on alumina oxide and zirconia / [E.S. Lukin, E.V. Anufrieva, N.A. Makarov et al.] // Refractories and industrial ceramics. – 2004. – Vol. 45, № 6. – P. 421 – 423.
7. *Svitlichnij Ye.O.* Korundova keramika, modyfikovana dioksydom tsyrkoniju, z pidvyshchenymy mitsnistyu ta termostiyykistyju (Corundum ceramics, modified zirconia, with increased strength and thermal shock resistance): avtoref. dys. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tekhn. nauk: spets. 05.17.11 «Tekhnolohiya tuhoplavkykh nemetalichnykh materialiv» / Ye.O. Svitlychnyy. – Kharkiv, 2006. – 20 p. (in Ukrainian).
8. *Sayenko S.Yu.* Zirconia-based nanoceramics produced by hot vacuum pressing / S.Ju. Saenko, T.E. Konstantinova, A.E. Surkov // Physics and equipment of high pressures. – 2008. – Vol. 18, № 1. – P. 47 – 52.
9. *Srdic V.V.* Transformation toughening in sol-gel-derived alumina-zirconia composites / V.V. Srdic, L. Radonjic // J. Amer. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 77, № 3. – P. 815 – 819.
10. *Ordanyan S.S.* Keramika na osnove Al_2O_3 s dobavkami plavlenoj jevtitektiki $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$ (Ceramics based on Al_2O_3 with addition of eutectic melting $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$) / S.S. Ordan'jan, P.S. Gudovskih, D.N. Pichunova // Ogneupory i tehničeskaja keramika. – 2003. – № 1. – P. 4 – 8. (in Russian).
11. *Gandhi A.S.* Dense amorphous zirconia-alumina by low-temperature consolidation of spray-pyrolyzed powders / A.S. Gandhi, V. Jayaram, A.H. Chokshi // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82, № 10. – P. 2613 – 2618.

Поступила (Received) 14.05.15