

Э. С. ГЕВОРКЯН, д.т.н., УГАЖТ, Харьков
Ю. Г. ГУЦАЛЕНКО, НТУ «ХПИ», Харьков
О.М. МЕЛЬНИК, аспирант., УГАЖТ, Харьков

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПЛОТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

Досліджено проблему консолідації нанопорошків ZrO_2 . Наноконкомпозитний підхід відкриває деякі нові можливості для вдосконалення характеристик керамік на основі ZrO_2 . Застосування технології гарячого пресування зі стабілізуючою участю окису ітрію дозволяє реалізувати виробництво високощільної комерційно привабливої цирконієвої кераміки.

The problem of ZrO_2 nanopowder's consolidation is investigated. Nanocomposite approach opens up some new possibilities for performance of ZrO_2 ceramics. Application of technology of hot pressing with yttrium oxide stabilizing participation allows to realize manufacture high density commercially attractive zirconium ceramics.

Введение. В современных технологических процессах, использующих операции различного термомеханического воздействия, широкое распространение получили устройства с элементами из материалов оксидной керамики. Постоянно растущие и ужесточающиеся требования к условиям эксплуатации таких элементов инициируют работы по совершенствованию физико-механических свойств материалов изделий, повышению их прочности, ударной вязкости и термостойкости.

Наш интерес в связи с этим к совершенствованию тугоплавкой керамики на основе диоксида циркония, кроме известных его практических достоинств [1], определяется еще и тем, что по объему разрабатываемых и разведанных рудных месторождений циркония, извлекаемого из магматического силиката $Zr(SiO_4)$, Украина в XXI веке относится к мировым лидерам, наряду с США пропустив вперед лишь Австралию и ЮАР [2].

Согласно литературным данным, для преодоления большого межчастичного трения и разрушения агломератов при холодном прессовании керамических нанопорошков требуются давления от 1 до 9 ГПа [3]. При таких давлениях возможно изготовление кристаллических образцов с высокой плотностью и с наноразмерными зернами. Однако реализация таких давлений с технологической точки зрения вызывает определенные трудности. Известен опыт зарубежных специалистов, когда для получения образцов из нанопорошков ZrO_2 с высокими механическими характеристиками применяют трехступенчатый процесс: предварительное прессование порошков при комнатной атмосфере, далее приготовленные

компакты на протяжении от 2 до 6 часов спекают на воздухе при температурах от 1100°C до 1300°C и окончательно, в пределах от 2 до 3 часов, подвергают горячему изостатическому прессованию при температурах от 1150°C до 1350°C в атмосфере аргона [4]. В настоящее время многие исследователи работают над разработкой более простых и менее энергоемких технологических схем получения изделий из нанопорошков ZrO₂.

Таблица 1 – Характеристики инженерии высокоплотного стабилизированного оксида циркония: по материалам сайта accuratus.com (сент. 2010 г.) американской керамикопроизводящей корпорации Аккуратус (штат Нью-Джерси, г.Филлипсбург)

Характеристики	Стабилизатор	
	Y ₂ O ₃	MgO
1. Микроструктура		
1.1. Тетрагональной закалки: равномерно распределенные тетрагональные осадки в кубических кристаллах	–	+
1.2. Мелкозернистая поликристаллическая чисто тетрагональная	+	–
2. Механические		
2.1. Плотность, г/см ³	6,0	5,5
2.2. Пористость, %	0	0
2.3. Прочность на изгиб, МПа	900	400–620
2.4. Модуль продольной упругости, ГПа	200	200
2.5. Твердость HV 100, кг/мм ²	1300	1100
2.6. Трещиностойкость K _{IC} , МПа·м ^{1/2}	13	6-10
3. Тепловые		
3.1. Теплопроводность, Вт/м·°К	2	2
3.2. Термический коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁶ /°С	10,3	5–10
4. Электрическое удельное сопротивление, Ом·см	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
5. Предельно допустимая эксплуатационная температура (без нагрузки), °С	1500	400–980
6. Цвет	Слоновая кость	Загар

Выбор стабилизатора (Y₂O₃) в наших исследованиях среди других возможных вариантов, от диоксида редкоземельного церия CeO₂ до диоксида радиоактивного урана UO₂, определен из соображений как доступности, так и широтой его апробированности другими практиками, а также исходя из

некоторых очевидных преимуществ перед использованием оксида магния – другого распространенного стабилизатора циркониевой керамики, табл. 1.

Экспериментальные исследования. Авторами проведены эксперименты по обработке технологии формования изделий из нанопорошка состава ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3 , полученного гетерофазным осаждением гидроксидов циркония и иттрия из концентрированных водных растворов солей этих металлов в растворе аммиака. В результате исследований с использованием электронной микроскопии было установлено, что используемый нами нанопорошок (ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3) состоит из частиц сферической формы, их средний размер составляет 21-28 нм.

В процессе холодного (при комнатной температуре) прессования нанопорошков и извлечения прессовок из пресс-формы наблюдалось явление высокого межчастичного и пристеночного трения, проявляющегося в близости усилий прессования и выталкивания. При этом максимальная плотность полученных прессовок не превышала 1,5...1,6 г/см³. Применение увлажнения нанопорошка ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3 привело к увеличению плотности прессовки до 2,0...2,1 г/см³. При этом, как правило, в образцах присутствовали трещины и при извлечении из пресс-формы они разрушались.

С целью снижения количества сорбированных поверхностью частиц нанопорошков газовых примесей проводили предварительное прессование в вакууме. Однако это не привело к увеличению плотности прессовок. Квазиизостатическое прессование нанодисперсных порошков ZrO_2 в полиуретановой форме позволило получить образцы с плотностью не выше 2,0 г/см³.

Таким образом, применение холодного формования не позволяет получить прессовки исследуемого рабочего состава ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3 с плотностью более 35% от теоретической или практически беспористой (см. табл. 1). Дальнейшее спекание таких прессовок в воздушной среде или в вакууме до теоретической плотности с целью получения максимальных механических характеристик керамики сопряжено с большими (свыше 40%) усадками и, соответственно, со значительными искажениями первоначальной формы.

С учетом вышеизложенного, для изготовления плотных спеченных продуктов мы применяли горячее прессование нанопорошков состава ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3 при повышенных температурах, в частности 1600°C, давлении 40 МПа и времени выдержки от 2 минут и более. По данным электронно-микроскопических исследований было установлено, что в результате горячего прессования на приведенном выше режиме формируются плотные и прочные образцы, имеющие структуру с зернами угловатой формы величиной 5...10 мкм, рис. 1.

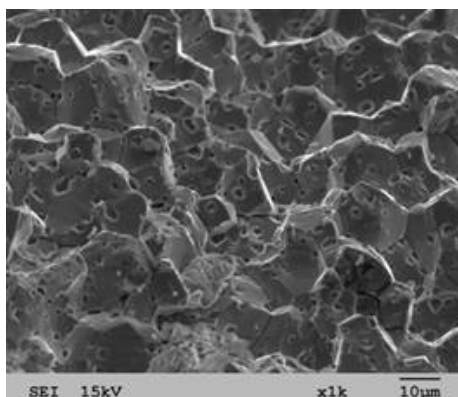


Рис. 1 – Микроструктура образцов, изготовленных горячим прессованием из нанопорошка ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3 при температуре $1600^\circ C$ и давлении 40 МПа

Однако известно, что чем выше давление прессования и ниже температура спекания и время выдержки, тем интенсивней происходит уплотнение и тем меньшим будет окончательный размер зерен. Поэтому горячее прессование предварительно спрессованных образцов из порошка состава ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3 проводили далее при температурах $1270^\circ C$ и $1050^\circ C$ и при одном и том же давлении 45 МПа в течении 2 мин. По данным электронно-микроскопических исследований было установлено, что горячее прессование при температуре $1270^\circ C$ также приводит к значительному росту кристаллических зерен, к тому же зерна значительно различаются по размерам (рис. 2 а), что не способствует получению материала с оптимальными механическими свойствами.

Упрочнение материалов из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) основано на создании ультрадисперсной структуры в керамике с высоким содержанием тетрагональной фазы, способной претерпевать превращение в моноклинную под действием механических напряжений на острие трещины с увеличением ее объема. Это приводит к закрытию трещины. Для ее дальнейшего развития необходимо приложение дополнительных механических напряжений, что повышает прочность изделий. Такой механизм возможен только в случае, если в керамике после обжига сохраняется размер кристаллов менее 1 мкм, поскольку тетрагональный твердый раствор Y_2O_3 в ZrO_2 является метастабильным [5]. При превышении указанного размера кристаллов происходит резкое разупрочнение материала из-за перехода тетрагональной фазы в моноклинную, т.е. наблюдается полиморфный переход с увеличением объема.

Как видно из рис. 2 б, полученная при температуре $1050^\circ C$ кристаллическая структура характеризуется требуемым равномерным

распределением величин зерен со значениями 250-300 нм и, очевидно, вязким характером разрушения.

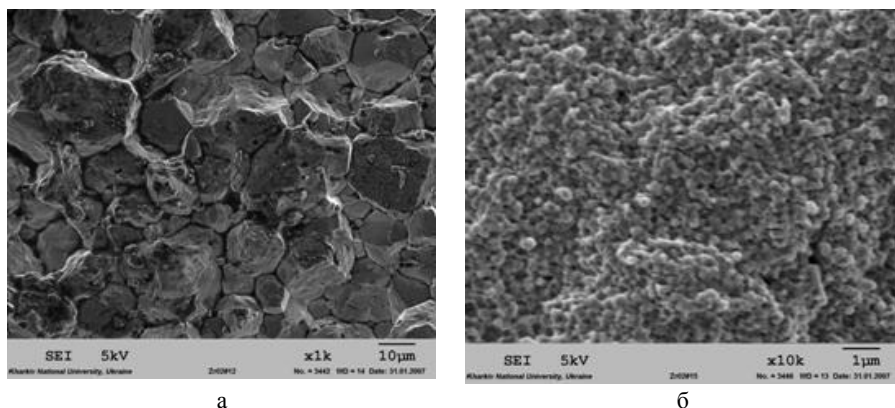


Рис. 2 – Структуры керамических материалов состава ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3 , изготовленных горячим прессованием при температурах 1270°C (а) и 1050°C (б), при давлении 45 МПа и времени выдержки 2 мин.

Заключение. Таким образом, проведенные нами исследования можно использовать как технологическую основу получения высокоплотной, высокофункциональной и конкурентоспособной керамики из частично стабилизированного диоксида циркония с величиной зерен в субмикронном диапазоне.

Список использованных источников: 1. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с. 2. Архипова Н.А. Цирконий: состояние и перспектива развития мирового рынка // Экономика и управление. – 2002. – № 5. – С. 66-70. 3. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е.В. Дудник, В.А. Зайцев, А.В. Шевченко, Л.М. Лопато // Порошковая металлургия. – 1995. – № 5. – С. 43 – 52. 4. Hefetz M. Fabrication of dense nanocrystalline ZrO_2 -3% Y_2O_3 by hot-isostatic pressing // J. of Materials Research, 1998, v. 13, № 7, pp. 1875-1880. 5. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч.4. Технологические методы получения высокодисперсных порошков для многокомпонентной оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1986. – № 9. – С. 2-10.

Поступила в редколлегию 15.09.2010