

*Э.С. ГЕВОРКЯН*, докт. тех. наук, проф., УкрГАЗТ, Харьков

*В.А. ЧИШКАЛА*, канд. техн. наук, доц., ХНУ им. В.Н. Каразина

*О.М. МЕЛЬНИК*, аспирант, УкрГАЗТ, Харьков

## **НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ С ПРЯМЫМ ПРОПУСКАНИЕМ ТОКА**

Розглядаються питання структуроутворення при гарячому пресуванні нанопорошків частково стабілізованого діоксиду цирконію, досліджуються деякі особливості кінетики зростання нанозерен і консолідації матеріалу. Встановлені особливості впливу температури і часу гарячого пресування на розмір зерен і процеси ущільнення.

Рассматриваются вопросы структурообразования при горячем прессовании нанопорошков частично стабилизированного диоксида циркония, исследуются некоторые особенности кинетики роста нанозерен и консолидации материала. Установлены особенности влияния температуры и времени горячего прессования на размер зерен и процессы уплотнения.

The questions of gelatin are examined at the hot pressing nanopowders of partly steady-state dioxide of zirconium, some features of kinetics of growth are probed nanograins and consolidation of material. The features of influence of temperature and time of hot-pressed are set, on the size of grains and processes of compression.

В настоящее время применяются эффективные методы, позволяющие спекать порошки различных тугоплавких материалов, при этом обеспечивая получение наноструктурных материалов [1, 2].

Тетрагонально-моноклинное превращение мелкодисперсных частиц  $ZrO_2$  применяется как технологический прием для создания микротрещиноватой структуры при изготовлении керамики. В этом случае характеристики керамики повышаются в результате рассеивания упругой энергии развивающейся трещины в образовавшихся микротрещинах. При этом важным фактором является формирование в структуре материала очень мелких, равномерно распределенных трещин [3, 4].

Для создания контролируемых микротрещин в керамических композициях используется вторая фаза с термическим коэффициентом линейного рас-

ширения (ТКЛР) меньшим, чем у матрицы. Это приводит к росту термостойкости и снижению прочности материала. Если же в качестве второй фазы используются частицы  $ZrO_2$ , способные к тетрагонально-моноклинному превращению, то создаваемые при этом напряжения сжатия значительно выше напряжений растяжения в матрице, обусловленных различием ТКЛР, поэтому микрорастрескивание происходит даже в случае очень малого размера частиц  $ZrO_2$ .

Образование и соединение микротрещин мельчайшего размера не снижает прочность материалов, так как в этом случае микрорастрескивание обусловлено механизмом рассеивания энергии разрушающей трещины в микротрещинах. При правильном выборе компонентов, когда все частицы диоксида циркония являются центрами зарождения микротрещин, существует возможность создания таких внутренних напряжений, которые позволяют одновременно значительно повысить показатели прочности и трещиностойкости [5, 6]. При концентрации диоксида циркония выше оптимального значения происходит объединение микротрещин, что снижает способность рассеивать энергию.

Мартенситные превращения в поле напряжений вблизи растущей трещины приводит к заметному упрочнению двухфазной керамики. Возникающая в керамике трещина, распространяясь с высокой скоростью, при выходе в область тетрагональной фазы  $ZrO_2$  мгновенно переводит ее в моноклинную с увеличением объема. Вследствие этого распространение трещины прекращается. Кроме того, в зонах существования метастабильных тетрагональных фаз происходит сдвиговые деформации, приводящие к большой концентрации напряжений сжатия, что затрудняет развитие трещины и останавливает ее. В трансформационное упрочнение керамики вносит вклад даже то, что мартенситные превращения имеют недиффузионный характер и сопровождается искажением формы кристаллической решетки [4, 5].

В работах [7, 8] рассмотрен тетрагонально-моноклинный переход  $ZrO_2$  с позиций термодинамики и показано, что наличие или отсутствия превращения является результатом энергетического равновесия между изменениями свободной энергии, которая зависит от наличия стабилизирующих добавок, модуля упругости матрицы и размера частиц  $ZrO_2$ . Чем выше модуль упругости матрицы, меньше ее пористость и разница коэффициентов термического расширения, тем сильнее противодействует матрица тетрагонально-моноклинному превращению.

Исходя из приведенных литературных данных, нами была выбрана исходная композиция  $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ . Материалы, полученные из порошков указанного состава методом спекания под давлением, будут обладать высокими физико-механическими характеристиками: пределом прочности при изгибе, ударной вязкостью и химической инертностью.

Для получения керамического материала мы использовали порошок  $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ . Характеристики порошка следующие: фазовый состав – 2 % моноклинной фазы + 98 % тетрагональной фазы, размер частиц – 21 – 28 нм.

Рентгенограмма нанопорошков приведена на рис. 1.

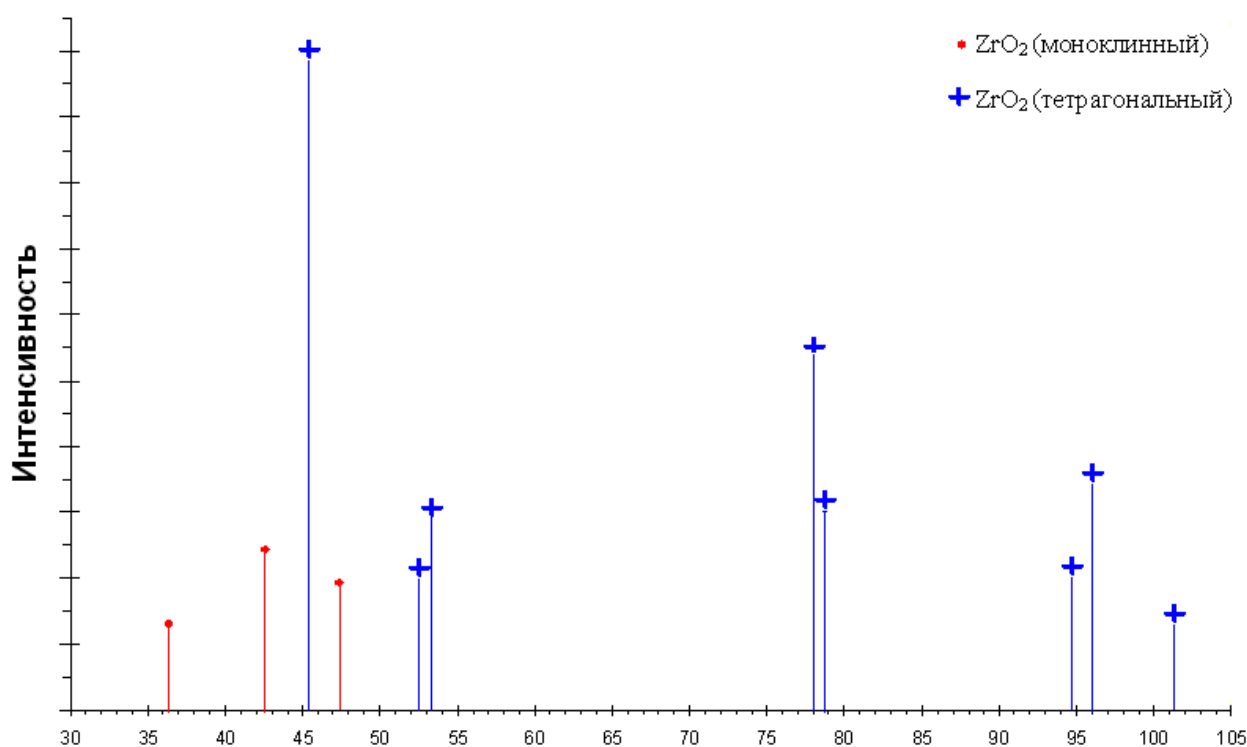


Рис. 1. Рентгенограмма спеченного при 1050 °C образца  $ZrO_2 + 3 \text{ \% мол. } Y_2O_3$

Спекание под давлением проводили на лабораторной установке ООО «Кермет-У», исследование микроструктуры опытных образцов на электронном микроскопе JSM-840, плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Общепринято, что чем выше давление прессования и ниже температура спекания и время выдержки, тем меньше будет окончательный размер зерен. Поэтому горячее прессование предварительно таблетированных образцов проводили при максимально возможном давлении 45 МПа и минимальных временах выдержки и температуры.

Эксперименты были проведены в широком интервале температур (1050 – 1600 °С) и времени выдержки (до 30 мин.) с целью получения материалов высокой плотности и минимального размера зерна.

При данных параметрах горячего прессования нами были получены материалы плотностью ~ 99 % теоретической и выше.

Проведенная оптимизация режимов горячего прессования на основе исследования микроструктуры опытных образцов показало, что оптимальным является время выдержки 2 минуты.

При температурах 1270 °С и выше происходит значительный рост зерен в опытных образцах полученного керамического материала.

На рис. 2 приведена микроструктура опытного образца полученного при 1270 °С, давлении 45 МПа и выдержке 2 минуты. Размер зерна составлял до 20 мкм.

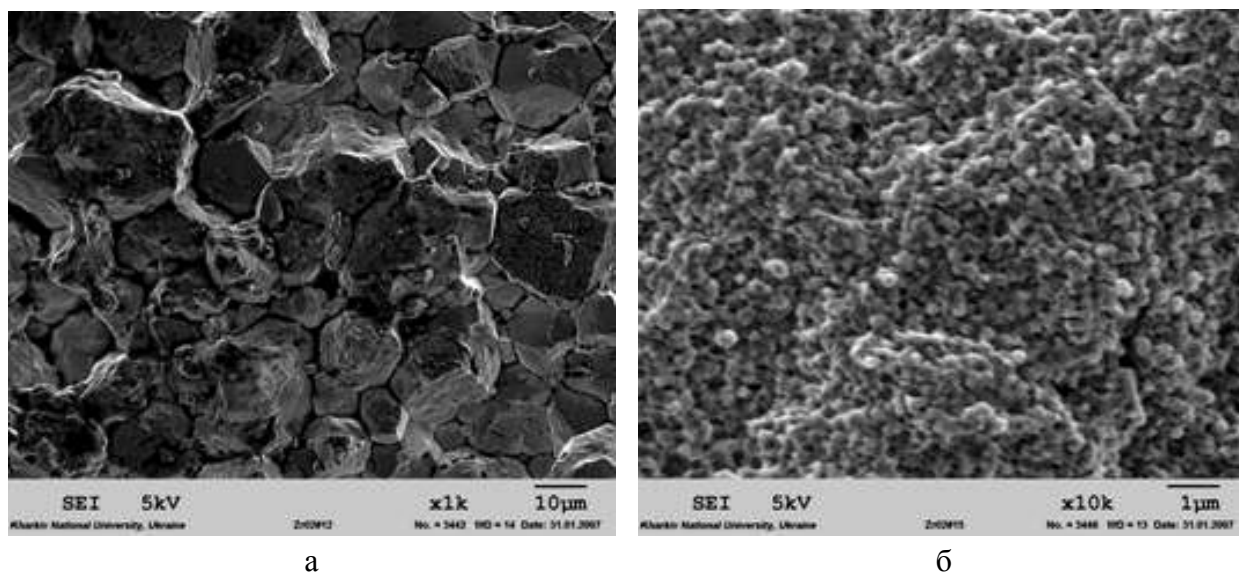


Рис. 2. Структуры керамических материалов состава ( $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ ), изготовленных горячим прессованием при температурах 1270 °С (а) и 1050 °С (б), при давлении 45 МПа и времени выдержки 2 мин.

Горячее прессование при температуре 1050 °С, давлении 45 МПа и выдержке 2 минуты позволило получить опытные образцы практически монодисперсные с размерами зерен 250 – 300 нм (рис. 1), что позволяет предполагать наличие высоких физико-механических характеристик материала.

Как видно из рис. 2б кристаллическая структура характеризуется равномерным распределением величин зерен со значениями 250 – 300 нм и вязким характером разрушения.

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 [5]. 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. При превышении указанного размера кристаллов происходит резкое разупрочнение материала из-за перехода тетрагональной фазы в моноклинную, т.е. наблюдается полиморфный переход с увеличением объема.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают возможность получения высокоплотной керамики из частично стабилизированного диоксида циркония с величиной зерен меньше одного микрона, с использованием метода горячего прессования наноразмерного порошка состава ( $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ ) при температурах  $\sim 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , давлении 45 МПа и времени выдержки 2 мин.

**Список литературы:** 1. Геворкян Э.С. Горячее прессование нанопорошков монокарбида вольфрама при нагревании электрическим током / [Э.С.Геворкян, Л.А. Тимофеева, В.А. Чижикала и др.] // Наноструктурное материаловедение. – 2006. – № 2. – С. 46 – 51. 2. Пат. 6617271 США, МПК С04В35/36. Tungsten carbide cutting tool materials / Kodash V.Y., Gevorkyan E.S. – Заявл. 08.09.03; опубл. 17.03.05. 3. Дудник В. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония / [В. Дудник, В.А.Зайцев, А.В. Шевченко и др.] // Порошковая металлургия. – 1995. – № 516. – С. 43 – 52. 4. Evans A.G. Review – transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack – tip stress fields / A.G. Evans, A.H. Heuer // J. Amer. Ceram. Soc. – 1980. – Vol. 63, № 5 – 6. – P. 241 – 248. 5. Wen S. Transformation electron microscopic observation of the martensitic phase tetragonal  $ZrO_2$  / [S. Wen, I. Ma, J. Guo et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 1986. – Vol. 69, № 7. – P. 570 – 572. 6. Simha N. Shaer-induced transformation toughening in ceramics / N. Simha, L. Truskinovski // Acta Metall. – 1994. – № 42. – P. 3827 – 3836. 7. Garvie R.C. Thermodynamics of the tetragonal to monolithic phase transformation in constrained zirconia microcrystals / R.C. Garvie, M.V. Swain // J. Mater. Sci. – 1985. – Vol. 20, № 3. – P. 1193 – 1200. 8. Lange F.F. Transformation toughening: 1, Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations / F.F. Lange // J. Mater. Sci. – 1982. – Vol. 17. – P. 225 – 234.

Поступила в редколлегию 25.06.11