

Аунг Чжо Мое, д. т. н. Е. С. Лукин (✉), к. т. н. Н. А. Попова

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.3:546.623-31-419.8].017:620.186

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННЫЙ КОРУНД – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-MnO-TiO_2$

Приведены результаты исследований структурно-механических свойств алюмоциркониевой композитной керамики с различным соотношением Al_2O_3 (белый электроплавленный корунд F-1000) и 3Y-TZP (тетрагональный поликристаллический ZrO_2 , стабилизированный 3,0 мол. % Y_2O_3). Керамика получена по технологии полусухого формования с последующим свободным спеканием. По данным микроструктурных исследований, введение в состав керамики эвтектической добавки приводит к формированию специфической структуры материала по типу «композит в композите». Показано, что повышение содержания эвтектической добавки в алюмооксидной матрице увеличивает относительную плотность композита от 93,5 до 98,8 %. Изменения состава и микроструктуры керамики влияют на ее механические свойства.

Ключевые слова: корундовая керамика, композит, электроплавленный корунд (ЭПК), эвтектическая добавка, частично стабилизированный диоксид циркония.

Плотная корундовая керамика по сравнению со всеми другими оксидными материалами наиболее широко используется во многих областях техники [1]. Применение корундовой керамики обусловлено высокими физико-механическими, термическими и электрофизическими свойствами. Наилучшими свойствами обладает корундовая керамика с беспористой мелкокристаллической микроструктурой с размерами кристаллов 3–5 мкм.

Все корундовые материалы, как правило, содержат добавки, которые позволяют регулировать температуру спекания и формировать структуру керамики, что определяет ее свойства. Наиболее широко используется добавка MgO в количестве до 0,3 мас. %, которая образует с Al_2O_3 твердый раствор. Это обеспечивает равномерный рост кристаллов во всех направлениях, что и приводит к формированию структуры с изометрическими кристаллами. Однако введение MgO не снижает температуру спекания керамики; она составляет примерно 1750 °C [2].

В последние годы для снижения температуры спекания начали применять субмикронные порошки добавок эвтектических составов оксидных систем. Добавки имеют разные составы и температуры образования эвтектического расплава и, вводимые в сравнительно небольших количествах (2–5 мас. %), за счет образования расплава обеспечивают спекание керамики по жидкофазному механизму. При этом, как правило, температура спекания не превышает 1600 °C, расплав распределяется на поверхности частиц Al_2O_3 в виде тонких пленок, стягивая частицы в плотную упаковку. При охлаждении расплав кристаллизуется в виде дисперсных фаз. В результате получается плотная керамика с равнокристаллитной структурой и высокими физико-механическими показателями. Все рассматриваемые виды плотной корундовой керамики изготавливаются с использованием различных видов глинозема, измельченных вместе с добавками до высокой дисперсности [3].

В настоящей работе исследована возможность получения корундовой композитной керамики при использовании в качестве исходного материала электроплавленного корунда, который никогда для этих целей не использовался. Его применение в качестве исходного компонента матрицы вместо глинозема позволит получить плотный материал, который должен обладать повышенной твердостью (до 22 ГПа), износостойкостью с сохранением размера зерен на уровне



Е. С. Лукин
E-mail: lukin.1938@mail.ru

исходных. Получение высоких значений прочности, трещиностойкости и износостойкости материала можно рассматривать как перспективу для изготовления из него функциональной керамики, в том числе бронематериалов.

ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе исследовали условия спекания композитного материала электроплавленный корунд — частично стабилизированный диоксид циркония, модифицированного эвтектической добавкой в системе $Al_2O_3-MnO-TiO_2$, а также некоторые свойства полученных образцов этого материала (плотность, пористость, прочность при изгибе, микротвердость). Объекты исследования: порошок белого электрокорунда (ЭПК) марки F-1000 со средним размером частиц 10 мкм; нанопорошок ZrO_2 состава 94,64 мас. % ZrO_2 (стабилизированный 3,0 мол. % Y_2O_3), полученный методом обратного гетерофазного осаждения в среде гидроксида аммония с последующей термообработкой; эвтектическая добавка состава 30 мас. % $Al_2O_3 - 17$ мас. % $MnO - 53$ мас. % TiO_2 , полученная методом термолиза гомогенной шихты из $Al(OH)_3$ квалификации х. ч., $Mn(CO_3)$ квалификации х. ч. и TiO_2 в форме анатаза квалификации х. ч. (с учетом потерь при прокаливании). Температура образования расплава 1390 °С.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовали составы ЭПК+10, 20, 30 мас. % ZrO_2 (3,0 мол. % Y_2O_3) + 2 и 5 мас. % эвтектической добавки в системе $Al_2O_3-MnO-TiO_2$. Смеси получали перемешиванием исходных порошков в валковой мельнице в корундовых стаканах при соотношении шары : порошок = 3 : 1 в течение 2 ч в среде этанола (диаметр шаров 8 мм, материал шаров — диоксид циркония). Образцы в форме дисков диаметром 20 и толщиной 4 мм и балочек размерами 50×6×5 мм изготавливали холодным одноосным прессованием под давлением 100 МПа. Режим спекания: температура от 1450 до 1550 °С, выдержка при спекании 2 ч.

Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с точностью $\pm 0,01$ г/см³. Механические исследования выполняли на шлифованных образцах-балочках. Поверхность образцов шлифовали с помощью алмазных порошков. Испытания выполняли на специализированной испытательной машине. Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA 3 (Tescan, Словения), микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981 Н (ГОСТ 9450).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 показана структура исходных порошков. Видно, что ЭПК (см. рис. 1, а) представляет собой полидисперсную смесь из частиц (монокристаллов) размерами 3–15 мкм. Порошок ZrO_2 имеет сферическую форму и размеры 60–100 нм (см. рис. 1, б). Порошок эвтектической добавки (см. рис. 1, в) представляет собой полидисперсную смесь из субмикронных частиц размерами 0,5–1,5 мкм. Порошки смешивали в различном соотношении, исследуемые составы приведены в табл. 1.

Результаты спекания алюмоциркониевых композитов, модифицированных эвтектической добавкой, приведены в табл. 2. Как видно, наиболее высокие значения прочности достигаются при спекании композита, содержащего 20 % ZrO_2 и 5 % эвтектической добавки, при 1550 °С; при более низких температурах спекания прочностные характеристики материала несколько ниже.

Введение наночастиц ZrO_2 в матрицу ЭПК повышает плотность и микротвердость ком-

Таблица 1. Состав композитной шихты, %

Обозначение состава	ЭПК	ZrO_2	Эвтектика
Z ₀	98	–	2
Z ₁	88	10	2
Z ₂	78	20	2
Z ₃	58	30	2
Z ₄	75	20	5
Z ₅	65	30	5

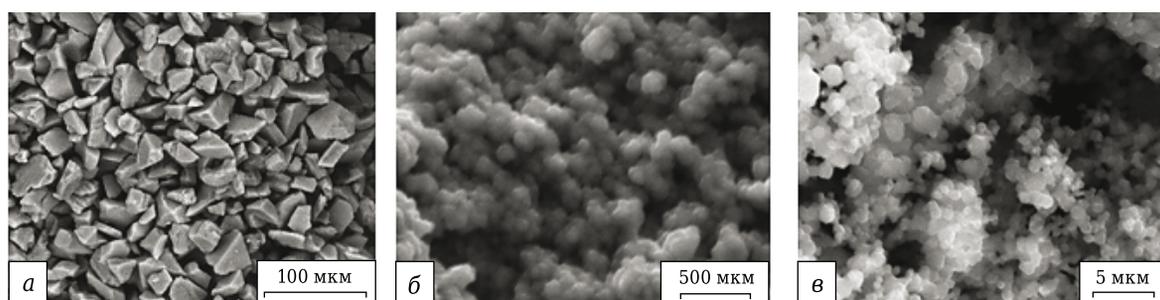


Рис. 1. СЭМ-фотографии исходных порошков: а — ЭПК марки F-1000; б — ZrO_2 ; в — эвтектическая добавка в системе $Al_2O_3-MnO-TiO_2$

позита. Такое активирующее влияние объясняется увеличением площади межчастичных контактов, которое обусловлено введением нанодисперсного ZrO_2 при равной концентрации эвтектической добавки, что в конечном итоге приводит к увеличению плотности спеченного композита. При введении в матрицу ЭПК 20 мас. % наночастиц ZrO_2 материал спекается до образования плотного поликристаллического тела (рис. 2, б). Его твердость почти в 2 раза выше, чем у образцов, спеченных из ЭПК с 5 % эвтектической добавки без ZrO_2 . Однако дальнейшее увеличение его количества приводит к росту

напряжений в компактированных образцах и образованию в них трещин (рис. 2, в). В результате значительно возрастает неоднородность свойств полученных образцов при общем ухудшении механических характеристик. Использование разных режимов спекания показало (см. табл. 2), что для достижения наилучших механических характеристик материала требуется температура спекания 1550 °С.

Структура компактов из ЭПК, модифицированных 2 и 5 % эвтектической добавки Al_2O_3 - MnO - TiO_2 , практически не различается (рис. 3). Отдельные зерна электрокорунда связаны между

Таблица 2. Режим спекания и свойства спеченных образцов композитных материалов

Состав (см. табл. 1)	Плотность прессовки, г/см ³	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Микротвердость, ГПа
<i>Температура спекания 1450 °С</i>					
Z ₁	2,26	3,12	14,7	105±10	–
Z ₂	2,35	3,18	12,4	106±10	–
Z ₃	2,40	3,45	11,9	118±10	–
Z ₄	2,50	3,74	9,2	183±10	12,8
Z ₅	2,50	3,95	10,1	168±10	11,7
<i>Температура спекания 1500 °С</i>					
Z ₁	2,30	3,49	9,6	170±10	12,9
Z ₂	2,40	3,58	8,1	187±10	14,5
Z ₃	2,42	3,85	3,9	196±10	18,6
Z ₄	2,42	4,08	0,9	335±10	20,4
Z ₅	2,46	4,07	1,6	259±10	19,8
<i>Температура спекания 1550 °С</i>					
Z ₀	2,20	3,58	11,5	107±10	11,2
Z ₁	2,22	3,68	6,5	187±10	17,5
Z ₂	2,42	3,86	5,8	196±10	16,9
Z ₃	2,44	4,05	1,2	224±10	21,1
Z ₄	2,49	4,22	0,2	420±10	21,6
Z ₅	2,47	4,20	0,8	373±10	21,3

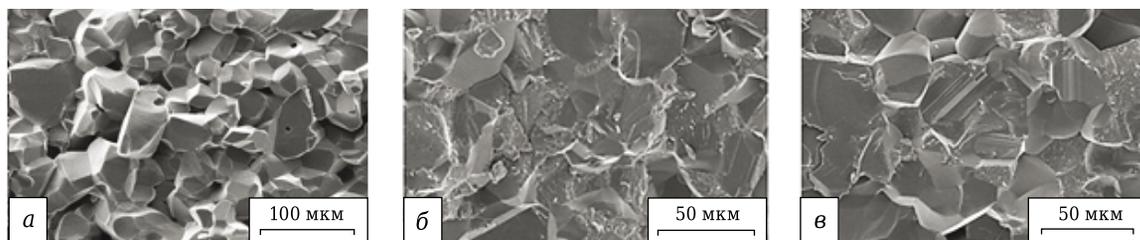


Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов, спеченных при 1550 °С (скол): а — ЭПК + 10 % ZrO_2 + 5 % эвтектической добавки; б — ЭПК + 20 % ZrO_2 + 5 % эвтектической добавки; в — ЭПК + 30 % ZrO_2 + 5 % эвтектической добавки

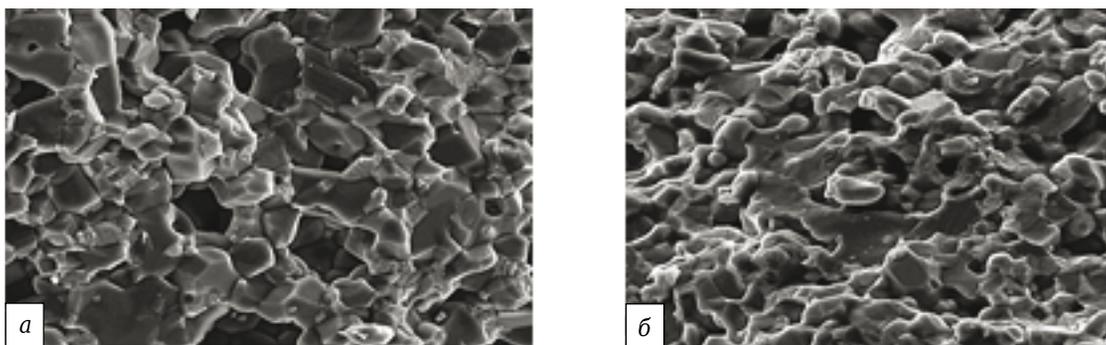


Рис. 3. СЭМ-фотографии образцов, спеченных при 1550 °С (скол): а — ЭПК + 2 % эвтектической добавки; б — ЭПК + 5 % эвтектической добавки

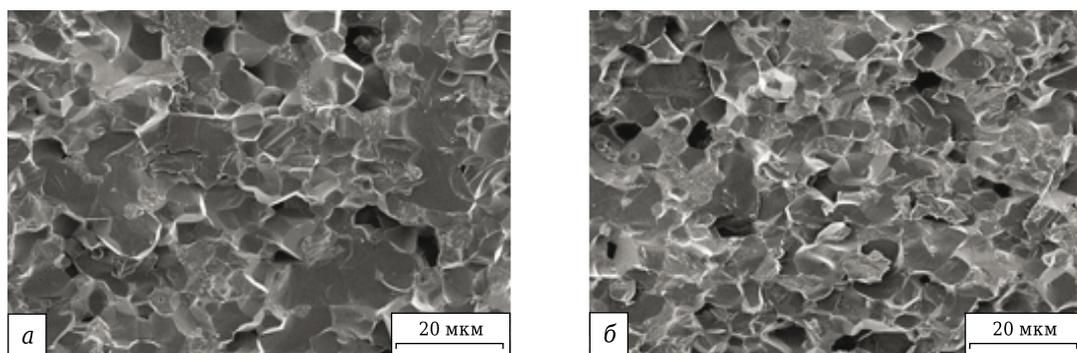


Рис. 4. СЭМ-фотографии образцов, спеченных при 1550 °С (скол): а — ЭПК + 20 % ZrO₂ + 2 % эвтектической добавки; б — ЭПК + 20 % ZrO₂ + 5 % эвтектической добавки

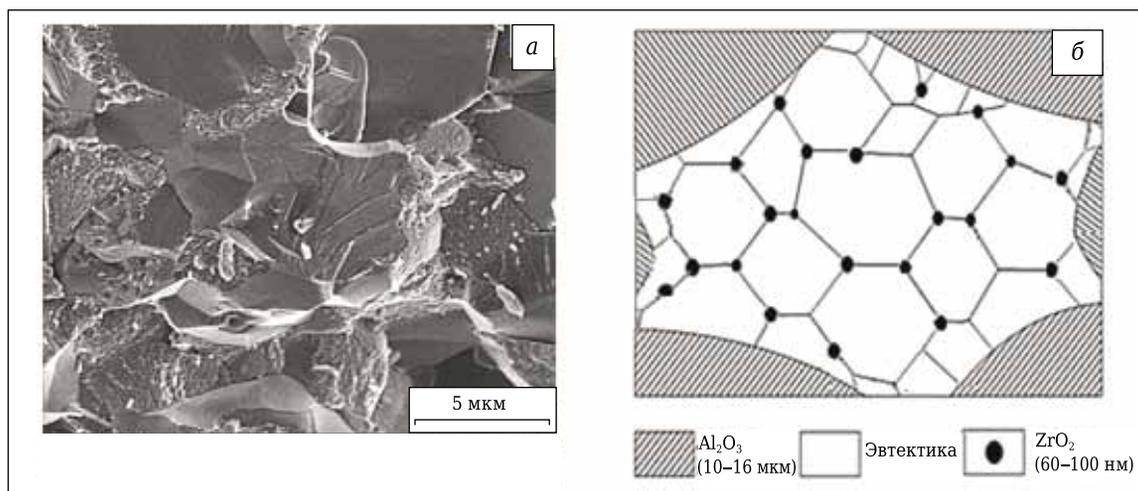


Рис. 5. СЭМ-фотография спеченного образца состава ЭПК + 20 % ZrO₂ + 5 % эвтектической добавки (а) и схематическое изображение структуры материала типа «композит в композите» (б)

собой титансодержащими фазами в виде тонких (не более 1,5 мкм) прослоек. Пористость (черный фон) этих образцов значительно выше, чем у образцов из алюмоциркониевой матрицы. Структура образцов, спеченных из ЭПК с ZrO₂, модифицированных 2 и 5 мас. % эвтектической добавки, также не различаются (рис. 4). Образцы имеют однородную равнокристаллическую структуру.

Анализ микроструктуры образцов показывает, что нанозерна ZrO₂, плакированные соединениями титана, в процессе сжатия при 1550 °С более подвижны относительно друг друга, чем зерна ЭПК. Это позволяет достичь более плотной укладки их в материале. Более высокая активность ZrO₂, чем корунда, позволяет связать зерна электрокорунда за счет образования между ними промежуточных слоев по типу «композит в композите» (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процесс спекания порошка белого электрокорунда F-1000 и нанопорошка ZrO₂ с эвтектической добавкой в системе Al₂O₃–

MnO–TiO₂, а также свойства компактов (спеков). Получены как поликристаллические, так и композиционные материалы на основе электрокорунда. Изучено влияние концентрации нанодиоксида циркония, а также плакирования порошка электрокорунда эвтектическим расплавом на некоторые свойства получаемых спеков.

Установлено, что спекание электрокорунда в присутствии наночастиц ZrO₂, стабилизированного 3,0 мол. % Y₂O₃, происходит при прочих равных условиях более успешно и получаемые при этом образцы отличаются более высокой плотностью, твердостью и более низкой пористостью, чем образцы из электроплавленного корунда с эвтектической добавкой. Однако использование однофазных материалов для изготовления поликристаллических образцов не позволяет добиться хороших технических характеристик. Поэтому наиболее перспективным направлением дальнейшего конструирования материалов на основе электроплавленного корунда является создание различных композиций. Таким образом, введение в состав мате-

риала нанодиоксида циркония (3,0 мол. % Y_2O_3) в присутствии спекающей добавки на основе эвтектики приводит к формированию специфической структуры материала по типу «композит в композите».

По результатам проведенных исследований предполагается разработка рекомендаций по практическому применению полученных таким способом материалов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках соглашения № 14.574.0158 «Разработка технологии получения новых функциональных керамоматричных композиционных материалов, с улучшенными электрофизическими и термомеханическими свойствами для оборонной, электронной и авиакосмической промышленности» (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы) с исполь-

зованием оборудования Центра коллективного пользования «РХТУ им. Д. И. Менделеева».

Библиографический список

1. **Lukin, E. S.** Aluminum oxide and ceramics based on it: 21st century materials / E. S. Lukin, E. V. Anufrieva, N. A. Makarov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 2. — P. 142–145.

Лукин, Е. С. Оксид алюминия и керамика на его основе — материалы XXI века / Е. С. Лукин, Е. В. Ануфриева, Н. А. Макаров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 3. — С. 155–160.

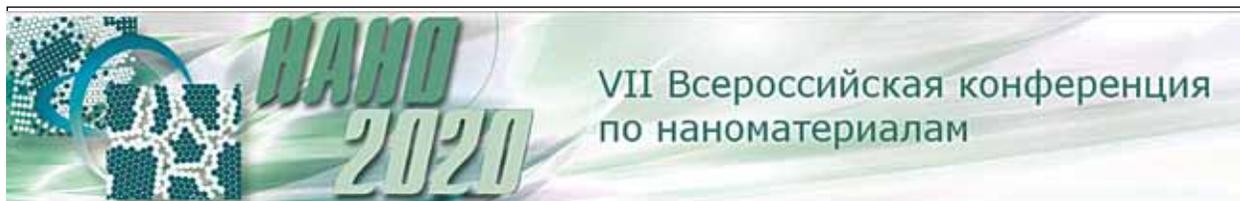
2. **Лукин, Е. С.** Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова [и др.] // Стекло и керамика. — 1993. — № 10. — С. 25–29.

3. **Лукин, Е. С.** Новые виды корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, Н. А. Попова [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. — 2001. — № 3. — С. 28–37. ■

Получено 17.03.20

© Аунг Чжо Мое, Е. С. Лукин, Н. А. Попова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



18–22 мая 2020 г.

ИМЕТ РАН, Москва

Цель конференции: обсуждение вопросов материаловедения наноструктурных материалов, включающих в том числе, объемные наноматериалы, пленки и покрытия, нанотрубки, нановолокна и нанопроволоки, нанопорошки и нанокластеры.

ТЕМАТИКА

Секция 1 — Фундаментальные основы синтеза нанопорошков

Секция 2 — Наноструктурные пленки и покрытия в конструкционных и функциональных материалах

Секция 3 — Объемные наноматериалы

Секция 4 — Инновационные применения нанотехнологий (энергетика, машиностроение, медицина и др.) и развитие методов аттестации наноматериалов

Тел.: (499) 135 7743, (499) 135 4425

Факс: (499) 135 8680

E-mail: nano@imetran.ru

Сайт: www.nano.imetran.ru

<http://nano2020.imet-db.ru/>