

О. Ю. Задорожная¹, О. В. Тиунова¹, К. Т. Н. А. А. Богаев¹, Д. Т. Н. Т. А. Хабас²,
Ю. К. Непочатов¹, А. В. Шкодкин³

¹ ООО «Керамик Инжиниринг», г. Новосибирск, Россия

² ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

³ ООО «Обнинский центр порошкового напыления», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.762.52:66.046.52]666.762.11+666.762.52

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОРАЗМЕРНОГО ZrO_2 И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПРЕССОВАНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 И ZrO_2

Экспериментально исследовано влияние параметров процесса сухого осевого прессования на физико-механические свойства керамического композитного материала ZTA (Al_2O_3 – ZrO_2 , $ZrO_2 > 20$ мас. %) с различным содержанием наноразмерного порошка ZrO_2 (диапазон 0–4 мас. %). Определена зависимость плотности прессовок, а также основных физико-механических свойств спеченных образцов от усилия прессования, линейной усадки образцов от давления прессования в направлении прессования и радиальном направлении. Выявлено, что увеличение количества наноразмерного ZrO_2 в исходной шихте способствует увеличению плотности прессовок и спеченных образцов и уменьшению линейной усадки образцов в процессе обжига. В условиях промышленного производства проведена сравнительная оценка износостойкости образцов керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 с различным содержанием ZrO_2 , а также с добавлением наноразмерного ZrO_2 .

Ключевые слова: композиты на основе оксида алюминия и диоксида циркония, суспензия, пресс-порошок, усилие прессования, давление прессования, свойства прессовок и спеченных образцов.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе оксида алюминия Al_2O_3 имеет высокие твердость, предел прочности при сжатии и модуль упругости. Материалы на основе оксида алюминия отличаются также повышенной коррозионной стойкостью, устойчивы к воздействию большинства органических и неорганических кислот и солей. Негативная сторона комплекса физико-механических свойств Al_2O_3 — самая низкая трещиностойкость в ряду производимых конструкционных керамических материалов (менее $4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), пониженные значения предела прочности при изгибе (менее 380 МПа) и стойкости к абразивному износу [1, 2].

Для улучшения ряда физико-механических свойств алюмооксидной керамики в ее матрицу на стадии приготовления шихты вводят высокодисперсный диоксид циркония. Композиты на основе оксидов алюминия и циркония (ZTA — Zirconia Toughened Alumina) состоят из алюмооксидной матрицы, в которой распределено 0–50 мас. % частиц диоксида циркония, нестабилизированного или стабилизированного. Известно, что эта вторая фаза улучшает показатели ряда механических свойств, таких как предел прочности при изгибе и вязкость разрушения. Полученную композитную керамику используют в качестве конструкционного материала, когда к

нему предъявляют высокие требования по твердости, износо- и трещиностойкости. Износостойкость изделий из композитной ZTA-керамики превышает износостойкость корундовых изделий в 3–4 раза, в результате чего этот материал используется в условиях интенсивного механического истирания и теплового удара, например в качестве режущего инструмента или насадок для распыления абразивов (сопел) [2–6].

Большинство исследователей пришли к выводу, что оптимальное количество диоксида циркония в ZTA-композите с учетом компромисса между увеличением трещиностойкости, уменьшением размера зерна и снижением твердости должно быть в пределах 15–35 мас. % [2]. Степень упрочнения керамики зависит от размера исходных частиц Al_2O_3 и ZrO_2 , объемной доли ZrO_2 , находящейся в метастабильной тетрагональной фазе, а также от равномерности распределения ZrO_2 в матрице Al_2O_3 . Свойства ZTA-композита могут быть улучшены при добавлении ультрадисперсных (наноразмерных) частиц диоксида циркония. Показано [7], что добавление 10 мас. % наноразмерного ZrO_2 в алюмооксидную матрицу снижает рост зерен оксида алюминия в процессе спекания, в результате чего повышаются предел прочности при изгибе и величина вязкости разруше-

ния. Их значения превышают показатели ZTA-композита с субмикронным ZrO_2 . Твердость по Виккерсу материала с наноразмерным ZrO_2 составляет 18–19 ГПа.

Одна из основных технологий формования, применяемых для получения изделий из ZTA-керамики, — сухое осевое прессование порошков. Особенностью данного метода, обусловленные низким содержанием в пресс-порошках воды и технологической связки по сравнению с этими добавками в пасты для пластического формования и литевые шликеры, создают ряд существенных преимуществ на последующих этапах технологического процесса (удаление связки, обжиг) и облегчают механизацию и автоматизацию производства. Упрощается подготовка порошков к формованию, так как не требуется высокой степени пластификации материала [8].

Важным технологическим этапом подготовки керамических порошков к прессованию является распылительная сушка. В процессе сушки керамические суспензии подаются в распылительное сушило, в котором в потоке нагретого воздуха происходит испарение воды и частицы собираются в агломераты (гранулы). Быстрый тепло- и массообмен во время сушки приводит к формированию гранул, имеющих большое разнообразие форм. Идеальными для прессования считаются полнотелые частицы сферической формы, однако в процессе распыления могут

сформироваться также полнотелые гранулы в форме тора, «яблока», полые гранулы. Морфология гранул зависит от ряда факторов: конструкции распылительного сушила, форсунки, параметров распыления, таких как скорость подачи суспензии в сушило и температура сушки. Имеют значение характеристики суспензий: дисперсность керамических частиц, содержание твердой фазы, вязкость и т. д. Существуют три основных преимущества гранулирования керамических порошков: результирующие пресс-порошки имеют отличную сыпучесть, высокую плотность упаковки и хорошую способность к компактированию. Это необходимо для получения однородной, бездефектной структуры спрессованных заготовок. Кроме того, гранулирование порошков вследствие того, что результирующие гранулы имеют размер 20–360 мкм, позволяет предотвратить пыление при прессовании и избежать преждевременного износа пресс-инструмента [9, 10].

Многие исследователи полагают [8, 9], что микроструктура и физико-механические свойства керамики, формирующиеся в процессе спекания, существенным образом зависят от характеристик исходного порошка и микроструктуры «сырых» заготовок (прессовок). Зависимость плотности прессовок от давления прессования имеет первостепенное значение в теории и технологии прессования керамических порошков.

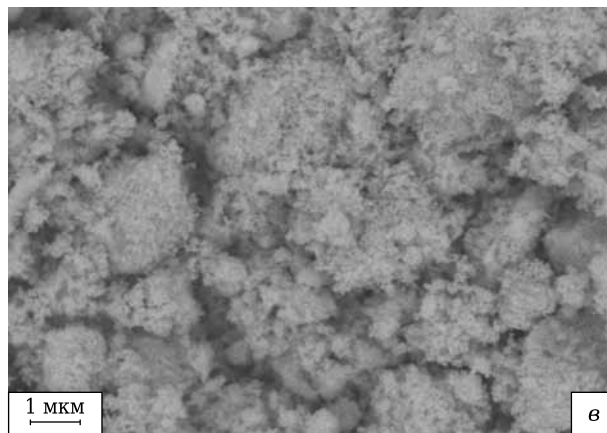
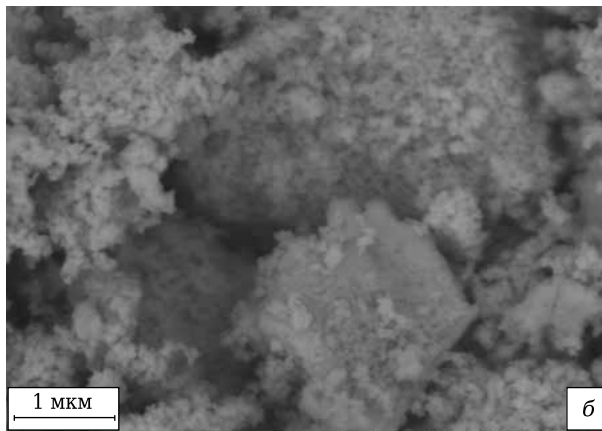
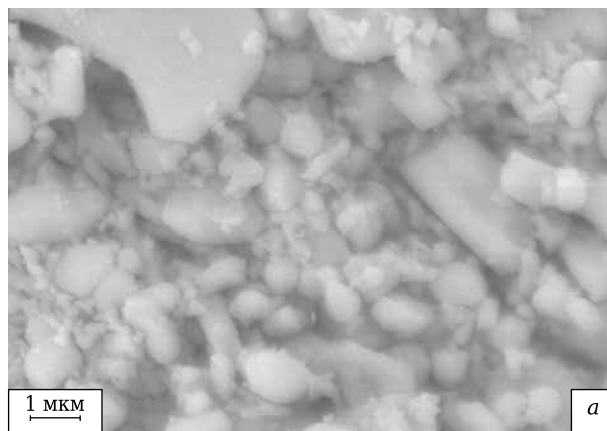


Рис. 1. Микроструктура исходных материалов: а — глинозем Almatiss CT 1200 SG; б — диоксид циркония YSZ 5,5 YS Stanford Materials Corp.; в — наноразмерный диоксид циркония OX40N-3N5 Stanford Materials Corp.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для оценки влияния параметров осевого прессования и свойств полученных прессовок на физико-механические свойства спеченной керамики изготовлены образцы керамики составов ZTA (композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2 > 20$ мас. %), а также ZTA+NP ZrO_2 (с добавлением 1–4 мас. % наноразмерного порошка ZrO_2).

В качестве исходных материалов использовали глинозем Almatis CT 1200 SG (Almatis GmbH, средний размер частиц 1,3 мкм), диоксид циркония YSZ 5,5 YS (Stanford Materials Corp., средний размер частиц 0,8 мкм), наноразмерный диоксид циркония OX40N-3N5 (Stanford Materials Corp., средний размер частиц 0,1 мкм). Микроструктура исходных материалов показана на рис. 1.

Суспензии соответствующих составов были приготовлены путем помола и смешивания в течение 24 ч в шаровой мельнице исходных керамических порошков в водной среде с диспергатором, органическими связующими, пластификатором и антивспенивающим агентом (все добавки производства Zschimmer & Schwarz) с использованием цилиндрических мелющих тел из оксида алюминия. Гранулометрический состав суспензий определяли на лазерном анализаторе Laser Pro 7000.

Пресс-порошки, полученные после сушки ZTA-суспензий в распылительном сушиле Niro Atomizer, рассевали на вибросите. Исследования гранулометрического состава пресс-порошков проводили методом ситового анализа.

Из пресс-порошков составов ZTA, ZTA + 2 % NP ZrO_2 , ZTA + 3 % NP ZrO_2 , ZTA + 4 % NP ZrO_2 на гидравлическом прессе PVE-10 были изготовлены образцы керамики для определения основных физико-механических свойств: кажущейся плотности и предела прочности при статическом изгибе. Для керамики состава ZTA + 3 % NP ZrO_2 определены зависимости плотности прессовок и спеченных образцов от усилия прессования. Усилия прессования варьировались в диапазоне от 30 до 90 кН. Плотность прессовок определяли геометрическим методом. Образцы обжигали в камерной печи Nabertherm при максимальной температуре 1650 °С в течение 2 ч. Кажущуюся плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания и их линейную усадку измеряли в направлении прессования и перпендикулярно направлению прессования (радиальном). Морфология и размер гранул, полученных при распылительной сушке, а также микроструктура спеченной керамики состава ZTA + 3 % NP ZrO_2 были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips.

Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине Р-0,5. Сравнительные натурные испытания на износостойкость проводили на образцах, изготовленных в виде керамических сопел, на промышленной

пескоструйной установке. В качестве абразива в установке использовали электрокорунд средней фракции 15–20 мкм. Испытания проходили образцы керамики четырех различных составов: Alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ %), ZTA-1 (композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2 > 5$ мас. %), ZTA, а также состав ZTA + 3 % NP ZrO_2 .

Для оценки износостойкости при касательном падении абразивных частиц измеряли массу образца до и после испытания. Дополнительно провели сравнительные испытания износа при обдуве потоком абразивных частиц внешней поверхности сопел перпендикулярно оси образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализом гранулометрического состава суспензий ZTA, ZTA + 2 % NP ZrO_2 , ZTA + 3 % NP ZrO_2 , ZTA + 4 % NP ZrO_2 после совместного помола исходных материалов установлено, что средний размер частиц d_{50} составляет 1,0–1,1 мкм, агломератов размером более 3 мкм нет.

В результате распыления получены пресс-порошки с полнотелыми гранулами преимущественно сферической формы (рис. 2). Исследования показали, что в объеме порошка присутствуют гранулы размерами от 20 до 360 мкм, преобладают фракции 90–125 мкм.

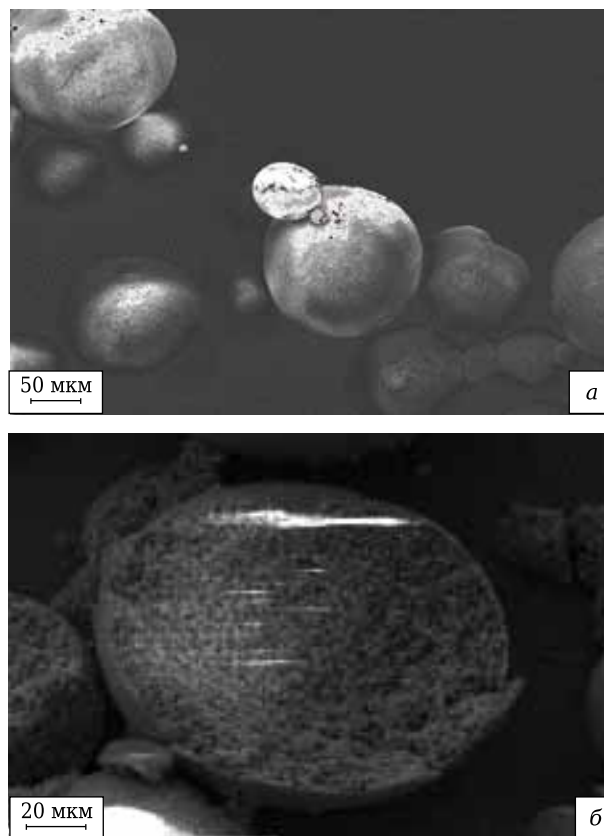


Рис. 2. Гранулы ZTA, полученный методом распылительной сушки: а — $\times 203$; б — $\times 655$

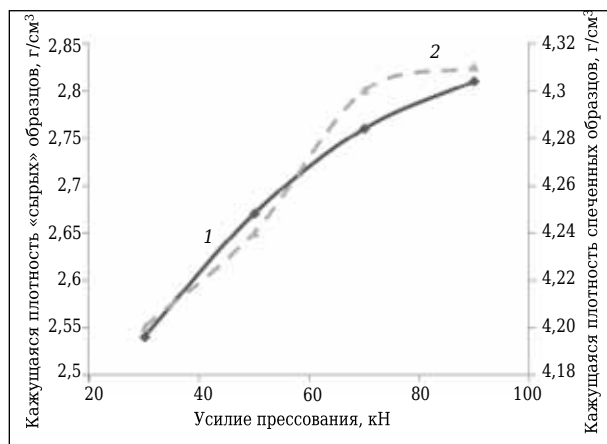


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности «сырых» (1) и спеченных (2) образцов состава ZTA + 3 % NP ZrO₂ от усилия прессования

Исследование зависимости кажущейся плотности «сырых» заготовок и образцов после спекания от усилия прессования (рис. 3) показало, что при увеличении усилия прессования от 30 до 90 кН плотность «сырых» образцов монотонно увеличивается до некоторого граничного значения, после которого при значительном росте усилия прессования уплотнение незначительно. Кажущаяся плотность образцов керамики после спекания увеличилась на 2 % при росте усилия прессования от 30 до 70 кН, при дальнейшем росте до 90 кН кажущаяся плотность осталась неизменной. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ спеченных образцов растет при увеличении усилия прессования до 70 кН, дальнейшее повышение усилия прессования приводит к резкому снижению $\sigma_{изг}$ (рис. 4). Это может быть связано с вероятностью появления дефектов и перепрессовочных трещин в образцах.

Линейная усадка образцов после обжига при увеличении давления прессования уменьшается (рис. 5), причем кривая изменения усадки в направлении прессования более пологая, чем аналогичная кривая, полученная в радиальном направлении.

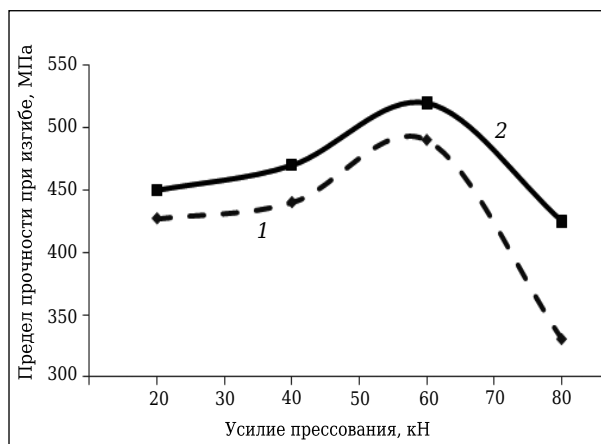


Рис. 4. Зависимость предела прочности при изгибе спеченных образцов ZTA + 3 % NP ZrO₂ (1) и ZTA + 4 % NP ZrO₂ (2) от усилия прессования

Это обусловлено анизотропией свойств прессуемой заготовки: в направлении прессования плотность выше, а значение усадки ниже при одинаковом давлении прессования. Кроме того, линейная усадка образцов уменьшается с увеличением количества вводимого в шихту наноразмерного ZrO₂.

На рис. 6 показана микроструктура поверхности излома керамического образца ZTA + 3 % NP ZrO₂ после спекания при 1650 °С в течение 2 ч. Видно, что структура керамики равномерная и не содержит трещин и крупных пор. Средний размер зерна 1 мкм.

Исследование микроструктуры и измерение плотности образцов для натурных испытаний износостойкости из керамики Alumina, ZTA-1, ZTA, ZTA + 3 % NP ZrO₂ показали, что средний размер зерна в спеченном керамическом материале составляет 1,9 мкм для керамики Alumina, 1,3 мкм для ZTA-1, 1,2 мкм для ZTA, 1,0 мкм для ZTA + 3 % NP ZrO₂, значения кажущейся плотности образцов 3,8, 4,1, 4,3 и 4,31 г/см³ соответственно.

Зависимость потери массы образцов (сопел) от количества прошедшего через них абразива

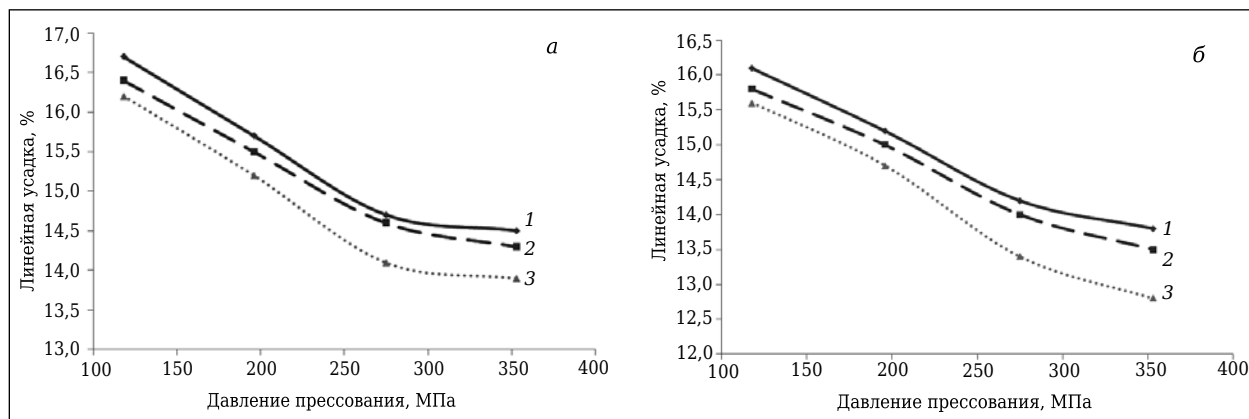


Рис. 5. Зависимость линейной усадки образцов ZTA (1), ZTA + 2 % NP ZrO₂ (2) и ZTA + 3 % NP ZrO₂ (3) от давления прессования перпендикулярно направлению прессования (а) и в направлении прессования (б)

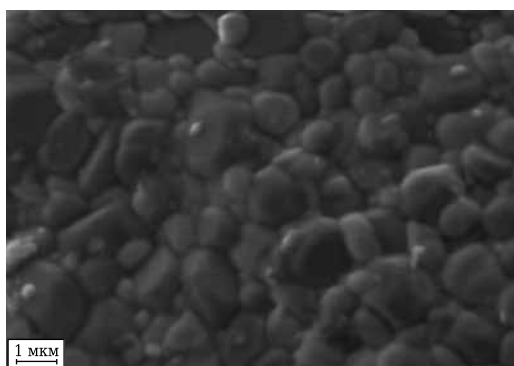


Рис. 6. Микроструктура поверхности излома образца керамики ZTA + 3 % NP ZrO₂. ×10000

представлена на рис. 7, а, цилиндрических образцов при обдуве потоком абразивных частиц перпендикулярно оси образцов — на рис. 7, б.

В процессе испытаний образцы керамики ZTA + 3 мас. % NP ZrO₂ показали лучшую стойкость при эрозионном воздействии двух видов: по касательной внутри сопла и при обдуве потоком абразивных частиц перпендикулярно продольной оси цилиндрического образца. При износе в потоке абразивных частиц, перпендикулярном оси образцов, ZTA-керамика показала износостойкость более чем в 2 раза выше, чем керамика Alumina.

Технологические режимы процесса прессования играют заметную роль в формировании физико-механических свойств керамики. Для композитной ZTA-керамики большое значение имеет подготовка соответствующих суспензий. Необходимы высокая степень дисперсности компонентов и их однородное распределение. Однородная, бездефектная микроструктура и высокая плотность упаковки в процессе прессования были достигнуты при использовании суспензий пресс-порошка, имеющего сферическую форму гранул и определенный полифракционный состав.

Степень уплотнения заготовок в процессе прессования имеет важное технологическое значение, так как влияет на дальнейшее поведение прессовок при обжиге, т. е. обуславливает температуру, необходимую для спекания, плотность и пористость, реально достижимые в процессе обжига, величину усадки. При проведении работ установлены оптимальные условия одноосного прессования образцов, обеспечивающие максимальные плотность (выше 98 % от теоретической) и предел прочности при статическом изгибе (520 МПа). Установлено, что при усилии прессования выше оптимального значения (70 кН) уплотнения прессовок практически не происходит, прочность спеченных образцов при этом существенно снижается (на 20–30 %) вследствие появления структурных дефектов.

Содержание наноразмерного ZrO₂ в шихте также оказывает значительное влияние на физико-механические свойства ZTA-керамики. Увеличение количества наноразмерного ZrO₂ до 3–4 мас. % позволяет значительно увеличить плотность (до

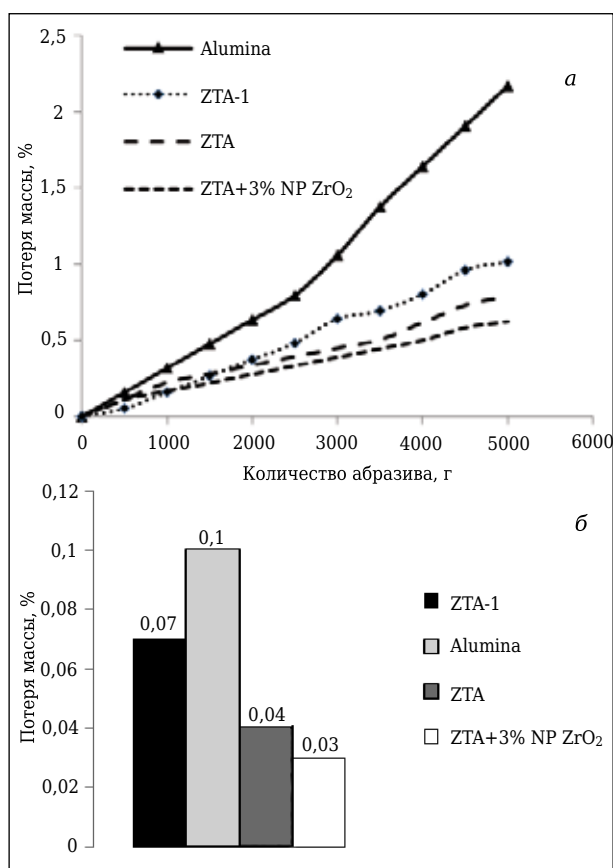


Рис. 7. Зависимость износостойкости образцов от количества прошедшего абразива: а — при внутреннем износе пескоструйных сопел в результате воздействия абразива по касательной; б — при износе в результате обдува цилиндрических образцов потоком абразивных частиц в перпендикулярном направлении по отношению к продольной оси образца

4350 кг/м³), предел прочности при изгибе (до 520 МПа), снизить усадку при обжиге (до 13 %), а также повысить износостойкость материала в 1,2 раза по сравнению с керамикой ZTA без добавок и более чем в 3 раза по сравнению с алюмооксидной керамикой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Материалы сайта компании Ferro-Ceramic Grinding Inc. : <http://www.ferroceramic.com/>.
2. **Wakily, H.** Preparation of Homogenous dense composite of zirconia and alumina (ZTA) using colloidal filtration / *H. Wakily, M. Mehrali, H. S. C. Metselaar* // World Academy of Science, Engineering and Technology. — 2010. — № 46. — P. 140–145.
3. **Dey, A. K.** Dry sliding wear of zirconia-toughened alumina with different metal oxide additives / *A. K. Dey, K. Biswas* // Ceramics International. — 2009. — Vol. 35, № 3. — P. 997–1002.
4. **Aruna, S. T.** Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite / *S. T. Aruna, K. S. Rajam* // Materials Research Bulletin. — 2004. Vol. 39. — P. 157–167.
5. **Yan, M. A.** An investigation of the mechanical behavior of the a superplastic yttria-stabilized zirconia / *M. A.*

Yan, Terence G. Langdon // Materials Research Society. Symp. — 1990. — Vol. 196.

6. **Nevarez-Rascon, A.** On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al_2O_3 and ZrO_2 content / A. Nevarez-Rascon [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2009. — Vol. 27, № 6. — P. 962–970.

7. **Nikolay, D.** Manufacturing and properties of ZTA-ceramics with nanoscaled ZrO_2 / D. Nikolay, W. Kollenberg, K. Deller [et al.] // *cfi/Ber. DKG* 83. — 2006. — № 4. — P. E35–E37.

8. **Попильский, Р. Я.** Прессование порошковых масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1983. — 176 с.

9. **Bertranda, G.** Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules / G. Bertranda, P. Roya, C. Filiatreb, C. Coddet // Chemical Engineering Science. — 2005. — Vol. 60. — P. 95–102.

10. **Oberacker, R.** Powder compaction by dry pressing / R. Oberacker // Ceramics Science and Technology: Synthesis and Processing: First Edition. — 2012. — Vol. 3. — P. 1–38. ■

Получено 21.04.13

© О. Ю. Задорожная, О. В. Туунова,
А. А. Богачев, Т. А. Хабас, Ю. К. Непочатов,
А. В. Шкодкин, 2013 г.

**Р. Борис¹, д. т. н. В. Антонович¹, д. т. н. Р. Стонис¹,
д. т. н. А. Волочко², к. т. н. И. Белов³**

¹ Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Вильнюс, Литва

² Физико-технический институт Национальной академии наук Белоруссии,
Минск, Беларусь

³ Институт НИИСМ, Минск, Беларусь

УДК 666.974.2

ВОЗДЕЙСТВИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЫДЕРЖКИ НА СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЖАРОСТОЙКОГО БЕТОНА

При различной температуре выдержки в бетоне на глиноземистом цементе образуются различные гидратные фазы — аморфный или кристаллический $АН_3$, кристаллогидраты $САН_{10}$, $С_2АН_8$, $С_3АН_6$. При разработке или модифицировании составов жаростойкого бетона необходимо учитывать влияние температуры выдержки на процесс формирования структуры и эксплуатационные свойства бетона. Исследованы свойства традиционного, модифицированного добавкой микрокремнезема и среднецементного жаростойкого бетона на шамотном заполнителе с алюминатным цементом марки Gorkal 70 при температурах выдержки 10, 20 и 30 °С. Ультразвуковым методом выявлены различия в формировании структуры бетона при его твердении в течение 48 ч. Установлено, что различия в образовавшейся структуре при твердении бетона оказывают влияние на свойства бетона после его обжига при 1100 и 1200 °С.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, глиноземистый цемент, гидратация, температура выдержки, свойства бетона.

ВВЕДЕНИЕ

Техническая документация производителей огнеупорных бетонов, а также различные стандарты регламентируют температуру, при которой должен быть выдержан бетон, изготовленный на основе алюминатного цемента. Так, согласно УОР стандарта [1] такая температура должна быть не ниже 10 и не выше 35 °С. От температуры выдержки в значительной мере зависит, какие продукты гидратации образуются в твердеющем бетоне. Согласно публикации [2], основными продуктами гидратации кальций-алюминатного цемента яв-

ляются: кристаллогидрат $САН_{10}$, образующийся при температуре <21 °С, кристаллогидрат $С_2АН_8$ и аморфный $АН_3$ (21–35 °С), кристаллогидраты $С_3АН_6$ и $АН_3$ (>35 °С). Кристаллогидраты $САН_{10}$ и $С_2АН_8$ метастабильны, в зависимости от различных условий (температура, водоцементное (В/Ц) отношение и др.) они превращаются в $С_3АН_6$ и $АН_3$. Понятно, что при проведении работ по бетонированию в зимних условиях в основном формируется гидраты $САН_{10}$, в летних условиях образуются $С_2АН_8$ и $С_3АН_6$.