

К. т. н. Ю. И. Комоликов¹ (✉), д. т. н. И. Д. Кашеев², к. т. н. В. Р. Хрустов³

¹ ФГБУН «Институт физики металлов УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.11+666.762.5]:666.3.04

СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Методом дилатометрии исследованы кинетические закономерности спекания композиционной керамики системы $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ в диапазоне концентраций диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 , от 0 до 100 мас. %. Композиции получали путем смешивания водных дисперсий соответствующих оксидов. Показано, что в режиме нагрева с постоянной скоростью усадка композиционной керамики $xZrO_2(Y) - (100-x)Al_2O_3$, в которой x имеет значения от 0 до 100 мас. %, протекает нелинейно. Максимальные скорости усадки и минимальные температуры начала уплотнения имеют составы с содержанием $ZrO_2(Y)$ 25–35 мас. %.

Ключевые слова: композиционная керамика, диоксид циркония, тонкий помол, трансформационное упрочнение, порошки, усадка, метод дилатометрии, корундовая керамика.

Среди большого разнообразия композиционных керамических материалов особый интерес вызывают структуры на основе системы $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$, в которой при соблюдении соответствующих условий могут реализоваться два механизма упрочнения — трансформационный и дисперсионный [1]. Наиболее высокие механические свойства в этой композиции проявляются в области небольших (до 15 %) содержаний $ZrO_2(Y)$ в Al_2O_3 и Al_2O_3 в $ZrO_2(Y)$. Эти композиции хорошо исследованы и широко используются в качестве материала инструментального и конструкционного назначения [2]. Поскольку основой композита являются высокоогнеупорные оксиды, представляет интерес исследование спекания композиционной смеси $xZrO_2(Y) - (100 - x)Al_2O_3$, где x равен от 0 до 100 мас. % с шагом 10 мас. %, с целью применения полученного композита в качестве прочного огнеупорного и термобарьерного материала. В работе не исследовали механические свойства, так как полагали, что в зависимости от состава упрочнение керамики будет проходить совместно или раздельно по двум механизмам — за счет полиморфного превращения диоксида циркония и дисперсионного упрочнения, обусловленного присутствием в композите дискретных частиц корунда. Улучшение механических свойств керамики дискретными частицами корунда достигается вследствие действия механизма

гашения энергии трещины. Движущаяся в композите трещина, встречая на своем пути зерна корунда, разветвляется, приводя тем самым к диссипации энергии разрушения, а механизм трансформационного упрочнения в корундовой матрице реализуется за счет действия целого ряда факторов. Корунд характеризуется повышенными значениями модуля упругости и твердости и пониженным температурным коэффициентом линейного расширения. Присутствие в керамической матрице корунда диоксида циркония способствует сохранению больших сжимающих напряжений, которые уменьшают вероятность тетрагонально-моноклинного полиморфного превращения зерен диоксида циркония и способствуют сохранению в композите тетрагональной фазы ZrO_2 . Известно, что прочность керамики на основе ZrO_2 возрастает с увеличением содержания тетрагональной фазы [3]. Цель данной работы — исследование методом дилатометрии кинетических закономерностей спекания композиционной керамики $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$, в которых могут отразиться протекающие при этом структурно-фазовые преобразования.

Для исследования использовали образцы, сформованные методом литья из смеси водных шликеров. В качестве исходных веществ были взяты порошки диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % Y_2O_3 (порошок синтезировали методом совместного осаждения, промывкой осадка, сушкой и прокаливанием при 1100 °C в течение 2 ч) по технологии, описанной в статье [4]. Оксид алюминия в форме корунда получали из глинозема Г-00 производства Богословского горно-обогатительного комбината прокаливанием при 1450 °C в течение 2 ч. Размеры агрега-



Ю. И. Комоликов
E-mail: namo@pm.convex.ru

тов частиц порошков после прокаливания 10–50 мкм. Основной фазовый состав порошка $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ был представлен тетрагональной фазой. Оксид алюминия имел структуру корунда.

Для приготовления литейного шликера порошки подвергали помолу в мельнице шарами из диоксида циркония в течение 15 ч при соотношении материал : вода : шары = 1,0 : 1,5 : 3,0. После помола суспензию отделяли от шаров, изменяли pH при помощи соляной кислоты до 2–3 и оставляли на 48 ч. В дальнейшем сливали избыточный водный раствор так, чтобы концентрация твердой фазы в каждом шликере составляла 50–60 мас. %. Истинную концентрацию твердой фазы в каждом случае определяли после прокаливания шликера при 450 °С. Дисперсионный состав суспензии на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ был представлен частицами размерами 0,1–0,8 мкм, частицы в корундовой суспензии имели размеры от 0,3 до 1,2 мкм. Для приготовления образцов расчетные количества шликеров смешивали в барабанной мельнице с фторопластовыми шарами в течение 2 ч. Образцы формовали в виде цилиндров диаметром 10 и длиной 30 мм из композиционных порошков состава $x\text{ZrO}_2(\text{Y})-(100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x = 0-100$ мас. %. После формования и естественной сушки образцы исследовали на спекание.

Кинетику уплотнения исследуемых образцов в процессе их нагрева с постоянной скоростью исследовали с помощью dilatометра DIL 402 C (NETZSCH, Германия). Нагревание до 1500 °С осуществляли в воздушной среде со скоростью 5 °С/мин при постоянной продувке воздухом с расходом 100 мл/ч. Образцы охлаждались вместе с печью. Аппаратная точность поддержания температуры в области образца dilatометра не хуже 0,1 °С, аппаратная точность измерения длины l определялась нелинейностью передаточной функции датчика перемещения dilatометра и составляла 0,133 %. На рис. 1 представлены зависимости относительных величин усадки $(l - l_0)/l_0$ композиционной керамики составов $x\text{ZrO}_2(\text{Y})-(100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне концентраций Y_2O_3 от 0 до 100 мас. % с шагом 10 мас. % в режиме нагрева с постоянной скоростью 5 °С/мин до 1500 °С без изотермической выдержки. Для образца состава $x = 60$ мас. % была ошибочно задана скорость нагрева 15 °С/мин, поэтому данные dilatометрии для этого состава не учитывались.

На рис. 2 представлена зависимость температуры начала усадки t_0 композиционной керамики $x\text{ZrO}_2(\text{Y})-(100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ от состава. Сравнение кривых рис. 1 и 2 показывает, что кинетика спекания зависит от концентрации x . Средняя скорость усадки увеличивается с ростом содержания $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. При этом температура начала заметного уплотнения (t_0) уменьшается (см. рис. 2). Так, при содержании $\text{ZrO}_2(\text{Y})$

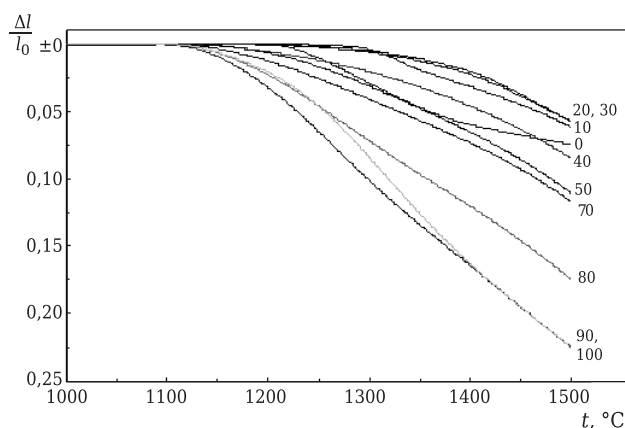


Рис. 1. Усадочные кривые композиционной керамики составов $x\text{ZrO}_2(\text{Y}) - (100 - x)\text{Al}_2\text{O}_3$ (указаны на кривых, мас. %) при постоянной скорости нагрева 5 °С/мин

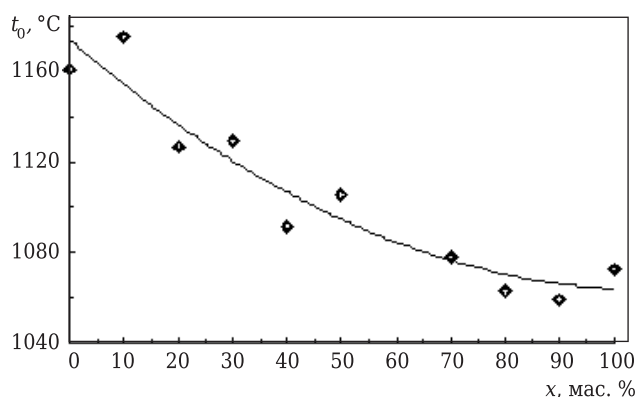


Рис. 2. Температуры начала усадки t_0 композиционной керамики составов $x\text{ZrO}_2(\text{Y}) - (100 - x)\text{Al}_2\text{O}_3$

10 мас. % уплотнение начинается при 1175 °С. Увеличение концентрации $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ до 90 мас. % способствует снижению температуры начала уплотнения до 1059 °С (см. рис. 2). Величина усадки керамики в интервале температур $1000 < t < 1300$ °С с содержанием $\text{ZrO}_2(\text{Y}) < 30$ % мала и, напротив, для составов, в которых $x > 70$ %, значительна.

Кривые, представленные на рис. 1, имеют нелинейный характер в интервале температур выше t_0 . Оказалось, что увеличение скорости усадки, начинающееся после достижения температуры t_0 , сменяется замедлением. Исключение — состав с $x = 40$ мас. %. Его усадка монотонна. Температуры, при достижении которых в образцах каждого исследованного состава наблюдается минимум скорости усадки t_{v1} , представлены на рис. 3. Размерность шкалы скорости усадки v_1 на рис. 3 « $\times 1000$ град⁻¹» означает, что по данной оси отложены экспериментальные значения скорости усадки, выраженной в системе координат усадка – температура, умноженные на 1000. Так как измерения велись в режиме постоянной скорости нагрева (5 °С/мин), то скорость усадки удобнее выражать относительно температуры, в микрометрах на градус

Цельсия, или для относительной величины усадки единица, деленная на градус. При этом v , мкм/мин = v , мкм/(град·скорость нагрева), град/мин.

Зависимости показывают, что температура t_{v1} и величина скорости усадки v_1 при этой температуре изменяются в зависимости от концентрации $ZrO_2(Y)$, экстремумы наблюдаются в области концентраций 30 мас. % $ZrO_2(Y)$.

Температура растет с увеличением доли оксида циркония, а скорость падает в составах с преобладанием корунда ($x < 40$ мас. %). Таким образом, $ZrO_2(Y)$ действует как добавка, повышающая температуру спекания матрицы корунда [5]. При концентрациях $x > 40$ мас. % спекание управляется матрицей оксида циркония, и в этом случае корунд играет роль добавки, тормозящей спекание матрицы [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В режиме нагрева спекание композиционной керамики составов $xZrO_2(Y)-(100-x)Al_2O_3$ протекает нелинейно. Максимальные скорости усадки и минимальные температуры начала уплотнения имеют составы с содержанием $ZrO_2(Y)$ в области 30 мас. %.

Скорость уплотнения для большинства составов композиционной керамики падает с повышением температуры. Уплотнение образцов

Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, С. Ю. Плинер, Ю. И. Комоликов. — Свердловск : УПИ, 1988. — 72 с.
2. **Hannik, R. H. J.** Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R. H. J. Hannik, P. M. Kelly, B. C. Muddle // Amer. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 3. — P. 461–487.
3. **Moraes, M. C.** Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments / M. C. Moraes, C. N. Elias, J. D. Filho [et al.] // Mater. Res. — 2004. — № 7 (4). — P. 643–649.

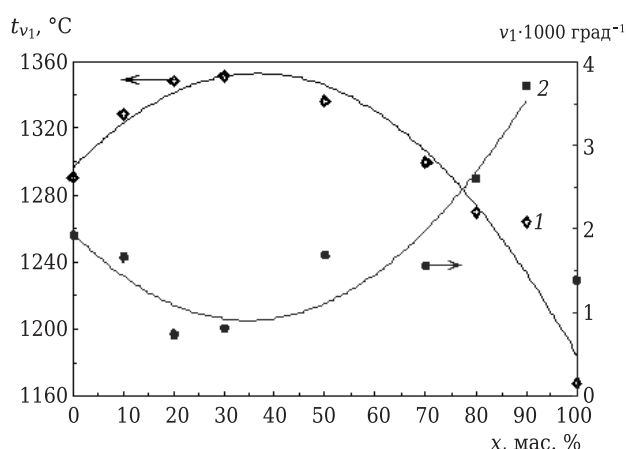


Рис. 3. Температура перегиба dilatометрической кривой t_{v1} (1) и величина первого максимума скорости усадки v_1 (2) композиционной керамики составов $xZrO_2(Y) - (100 - x)Al_2O_3$

с содержанием $ZrO_2(Y)$ 40 мас. % проходит равномерно во всем температурном интервале.

Кинетика спекания композиционной керамики состава $xZrO_2(Y)-(100-x)Al_2O_3$ зависит от природы исходных порошков и состава, тесно связана с протекающими при этом структурно-фазовыми преобразованиями в смеси.

4. **Комоликов, Ю. И.** Высокопрочная керамика на основе порошка диоксида циркония / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев // Стекло и керамика. — 2002. — № 6. — С. 11–15.
5. **Xue, L. A.** Influence of additives on the γ -to- α transformation of alumina / L. A. Xue, I.-W. Chen // J. Mater. Sci. Lett. — 1992. — Vol. 11, № 8. — P. 443–445.
6. **Sakka, Y.** Colloidal processing and superplastic properties of zirconia and alumina-based nanocomposites / Y. Sakka, T. Suzuki, K. Morita [et al.] // Sci. Mater. — 2001. — Vol. 44. — P. 2075–2078. ■

Получено 16.03.15

© Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. Р. Хрустов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ASEAN
Ceramics
2015 Bangkok**

ASEAN Ceramics 2015

9th -11th September 2015 BITEC | Bangkok | Thailand

Southeast Asia's international exhibition of machinery, technology and materials for manufacturing whiteware, heavy clay and advanced ceramics.



**Южноазиатская международная
выставка по керамике —
ASEAN Ceramics 2015**



9–11 сентября 2015 г.

г. Бангкок, Таиланд

<http://asean ceramics.com/>