К. т. н. **Ю. И. Комоликов**[1] (✉), к. т. н. **В. Р. Хрустов**[2], д. т. н. **И. Д. Кащеев**[3], к. ф.-м. н. **В. И. Пудов**[1]

[1] *ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН», Екатеринбург, Россия*
[2] *ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН», Екатеринбург, Россия*
[3] *ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия*

УДК 666.3:549.6.04].017:543.575

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ЦИРКОНАТОВ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ

Представлены результаты дилатометрических исследований процесса высокотемпературной обработки (спекания) цирконатов ($CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$) и керамики на основе ZrO_2, стабилизированного Y_2O_3 (YSZ). Дилатометрические данные для каждого состава выражены в виде зависимости температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) от температуры. Установлено, что высокотемпературная обработка цирконатов имеет несколько стадий, которые различаются для каждого состава и связаны со структурно-фазовыми превращениями, протекающими в образцах. Показано, что проведения 6-ч изотермической выдержки при температуре обжига 1550 °С достаточно для прохождения процесса спекания YSZ и $SrZrO_3$, но не обеспечивает полного спекания $CaZrO_3$ и $BaZrO_3$.

Ключевые слова: *цирконаты, диоксид циркония, керамика, ТКЛР, ультрадисперсные порошки, метод дилатометрии.*

ВВЕДЕНИЕ

При разработке химически инертных тугоплавких материалов повышенный интерес вызывают исследования в области создания альтернативных соединений взамен традиционно используемых [1]. В качестве термобарьерного и огнеупорного материала наиболее широко используется стабилизированный ZrO_2, обладающий повышенной температурой плавления, низкой теплопроводностью и относительно высоким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) [2]. В то же время анализ литературных данных показывает, что некоторые цирконаты (табл. 1) по огнеупорности, химической стойкости, теплопроводности и другим характеристикам могут рассматриваться как альтернатива стабилизированному ZrO_2 [3–5]. Перспективы использования цирконатов в качестве материала для изготовления огнеупорных изделий и термобарьерных покрытий вызывают интерес к процессам их спекания и формирования физических свойств. Наиболее часто для исследования таких процессов используют дилатометрический метод, основанный на тепловом расширении — важной и информативной характеристике твердых тел, связанной с термодинамическими (свободная энергия, энтальпия) и структурными (фононный спектр, ангармонизм решетки, дефекты) показателями материала. Цель настоящей работы — дилатометрические исследования спекания и физических свойств керамики из порошков $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$ и YSZ.

Таблица 1. **Свойства*[1] цирконатов и диоксида циркония**

Материал	$T_{пл}$, °С	ρ_{XR}, г/см^3	α, 10^{-6} 1/К	λ, Вт/(м·К)	Модуль Юнга, ГПа	*HV*, ГПа	K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$
$CaZrO_3$ [1]	2340	4,78	–	–	–	–	–
$SrZrO_3$ [3]	2800	5,46	10,9	–	–	–	–
$BaZrO_3$ [4]	2690	6,23	7,9	3,4	181±11	11,1±1,9	–
3YSZ*[2] [5]	2680	6,02	12	2,2	210±10	13±1	2–4

*[1] $T_{пл}$ — температура плавления; ρ_{XR} — рентгеновская (теоретическая) плотность; α — ТКЛР в интервале 30–1000 °С; λ — теплопроводность при 1000 °С; *HV* — микротвердость; K_{Ic} — вязкость разрушения (трещиностойкость).
*[2] 3YSZ — 3 мол. % Y_2O_3.

✉
Ю. И. Комоликов
E-mail: yikom@yandex.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов для синтеза цирконатов использовали $CaCO_3$ квалификации ч. д. а. по ГОСТ 4530–76, $SrCO_3$ квалификации ч. д. а. по ТУ 6-09-4165–84, $BaCO_3$ квалификации ч. д. а. по ГОСТ 4158–80, а также цирконий углекислый основной водный $Zr(CO_3)_2 \cdot nZr(OH)_4 \cdot mH_2O$ производства КНР (GAS N12671-00-0). Синтез цирконатов проводили по технологии «мокрого сжигания», описанной в публикациях [6, 7]. Полученные порошки дополнительно прокаливали при 1100 °С с выдержкой 1 ч. После прокаливания, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), все синтезированные порошки цирконатов представляли собой монофазный кристаллический продукт. Диоксид циркония, стабилизированный 12 мол. % Y_2O_3 (YSZ), находился в кубической модификации. В дальнейшем порошки механоактивировали и добавляли связку. Из полученной массы полусухим одноосным статическим прессованием под давлением 160 МПа формовали образцы. Спрессованные образцы представляли собой цилиндры диаметром (4,5±0,2) мм и длиной l около 10 мм. Противоположные грани цилиндров делали плоскопараллельными, расстояние между гранями l_0 фиксировали до эксперимента. Изменение этого расстояния l_e измеряли дилатометром в процессе термообработки. Результатом дилатометрических исследований явилась зависимость $(l_e - l_0)/l_0 = f(\tau)$, $\Delta T/\Delta\tau = \text{const}$. Для эксперимента использовали дилатометр DIL 402 C (Netzsch, Германия) в режиме нагрева до 1550 °С, изотермической выдержки при этой температуре и последующего охлаждения с постоянной скоростью (5 °С/мин). Эксперименты проводили в потоке воздуха с расходом 100 мл/мин.

Плотность спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания в спирте на весах AUW-220 D (Shimadzu, Япония), оснащенных специальной приставкой. Фазовый состав и характеристики структуры измеряли на дифрактометре XRD-7000D8 (Shimadzu, Япония) при Cu K_α-излучении с длиной волны 1,54056 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны временны́е зависимости относительной линейной усадки $(l_e - l_0)/l_0$ образцов в режиме нагрева со скоростью 5 °С/мин до температуры 1550 °С с последующей 2-ч выдержкой. Для каждого состава характерны своя уникальная температура начала усадки T_{po}, скорость усадки V_e и ее глубина (табл. 2). Видно, что цирконат кальция характеризуется наибольшей температурой начала спекания (1170 °С), а цирконат бария — наименьшей.

Скорость и глубина усадки образцов определяются начальной плотностью. Чем больше ее

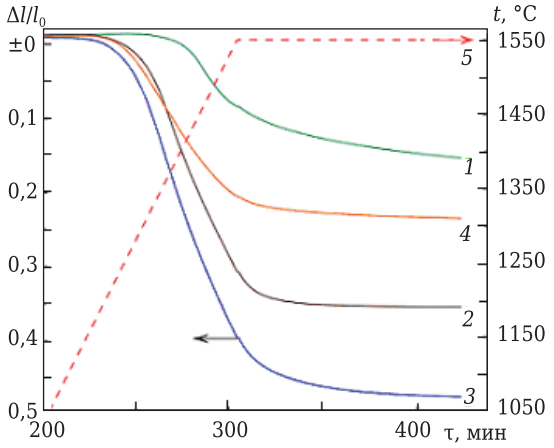

Рис. 1. Зависимость $\Delta l/l_0$ $CaZrO_3$ (*1*), $SrZrO_3$ (*2*), $BaZrO_3$ (*3*) и YSZ (*4*) при нагреве со скоростью 5 °С/мин и 2-ч выдержкой τ при 1550 °С; *t* — температура (*5*)

Таблица 2. **Характеристики дилатометрических кривых спекания образцов цирконатов и YSZ**

Материал	ρ_o, г/см^3	$\rho_{o\,отн}$, %	T_{po}, °С	V_e, 10^{-5} 1/мин	$\rho_т$, г/см^3
$CaZrO_3$	2,495	52,2	1170	21,0	4,78
$SrZrO_3$	1,886	34,5	1050	0,45	5,46
$BaZrO_3$	1,280	23,4	992	4,80	6,23
YSZ	2,858	43,8	1094	5,23	6,02

отклонение от теоретической, тем выше скорость усадки и больше ее глубина. В табл. 2 приведены плотность образцов до спекания ρ_o и их относительные значения $\rho_{o\,отн} = \rho_o/\rho_т$ ($\rho_т$ — теоретическая плотность). Косвенным параметром, определяющим степень завершенности усадки, может являться скорость усадки $(V = \partial(\Delta l/l_0)/\partial\tau)$. По определению, завершение усадки характеризуется нулевой скоростью усадки. В табл. 2 приведены значения скорости усадки V_e по завершении 2-ч выдержки при 1550 °С, которые показывают, что до завершения усадки далеки все материалы. Сравнив эти значения, можно отметить, что у цирконата стронция скорость усадки минимальная, а у цирконата кальция — максимальная.

В табл. 3 приведена плотность образцов, спеченных при 1550 °С с выдержкой 2 и 6 ч. В первом случае спекание проводили в дилатометре с фиксацией изменения длины образцов, во втором — в камерной печи. Нагрев в обоих случаях осуществлялся со скоростью 5 °С/мин. Из табл. 3 видно, что увеличение длительности изотермической выдержки от 2 до 6 ч не дало значимых изменений в спекании цирконатов стронция и бария, а также диоксида циркония. Однако в случае $CaZrO_3$ удлинение выдержки вызвало заметное увеличение плотности керамики — от 76 до 82 %. Собственно, это является подтверждением отмеченной ранее высокой скорости усадки $CaZrO_3$ во время изотермической выдержки (см. рис. 1, табл. 2). Следует от-

Таблица 3. **Плотность образцов цирконатов и YSZ до и после спекания при 1550 °С***

Материал	$\rho_о$, г/см^3	$\rho_{о\ отн}$, г/см^3	$\rho_{2ч}$, г/см^3	$\rho_{отн\ 2ч}$, г/см^3	$\rho_{6ч}$, г/см^3	$\rho_{отн\ 6ч}$, г/см^3	*XR*, %
$CaZrO_3$	2,50	52,2	3,63	75,9	3,90	81,7	77
$SrZrO_3$	1,89	34,5	5,39	9,6	5,44	99,6	63
$BaZrO_3$	1,28	20,5	5,12	82,2	5,09	81,7	44
YSZ	2,59	43,8	5,38	91,2	5,70	96,6	99

* $\rho_{2ч}$ и $\rho_{6ч}$ — плотность после спекания при 1550 °С с 2-ч и 6-ч выдержкой соответственно; $\rho_{отн\ 2ч} = \rho_{2ч} / \rho_т$; $\rho_{отн\ 6ч} = \rho_{6ч} / \rho_т$; *XR* — массовая доля основной фазы после спекания.

метить, что одним из требований, предъявляемых к материалам термобарьерных покрытий, является отсутствие доспекания при рабочих температурах. Поэтому обнаруженная термическая инертность цирконатов стронция и бария — положительный фактор.

Полученные после окончательного спекания разноплотные образцы использовали для исследования термического расширения материалов и ТКЛР (α). Дилатометрические зависимости $(l_е - l_0)/l_0 = f(\tau)$, $\Delta T/\Delta\tau$ = const показаны на рис. 2. Дилатометрические кривые YSZ и $CaZrO_3$ отражают термическое расширение материалов, при котором изменение длины *l* образца прямо пропорционально τ при постоянной скорости изменения температуры. Наблюдаемый скачок на кривой $CaZrO_3$ вблизи точки переключения режима нагрева связан с аппаратными особенностями дилатометра, поэтому этот диапазон данных не рассматривается (1500–1550–1400 °С).

Обращает на себя внимание тот факт, что дилатометрические кривые $BaZrO_3$ и $SrZrO_3$ имеют немонотонный характер. Результаты РФА показали, что спеченная $BaZrO_3$- и $SrZrO_3$-керамика неоднофазна и содержит около 50 % моноклинного ZrO_2 (*m*-ZrO_2). При его охлаждении происходит мгновенное уменьшение объема из-за структурного превращения, имеющего мартенситный характер. Диоксид циркония, вероятно, появился при термическом разложении цирконатов в процессе высокотемпературного спекания.

Дилатометрические данные, выраженные в виде зависимости ТКЛР = $\alpha = 1/l(T)[\partial l(T)/\partial T] = f(t)$ на рис. 3, дают более точное представление о природе обнаруженных скачков на дилатометрических кривых. Близость температур экстремумов $BaZrO_3$ (895 °С), $SrZrO_3$ (875 °С) и *m*-ZrO_2 (820 °С) подтверждает одинаковую природу отмеченных эффектов. Таким образом, температурный диапазон устойчивости $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ ограничен температурой 700 °С.

Полученные экспериментальные кривые температурных зависимостей ТКЛР показаны на рис. 4. Эти данные были аппроксимированы функцией $a = A + B{\cdot}T$. Результаты показаны на рис. 5. Численные значения множителя *B* и средние значения ТКЛР по диапазону температур приведены в табл. 4.

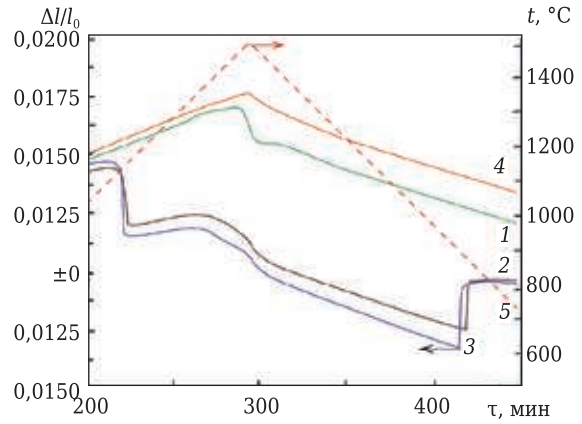

Рис. 2. Относительное изменение длины $\Delta l/l_0$ предварительно спеченных образцов $CaZrO_3$ (*1*), $SrZrO_3$ (*2*), $BaZrO_3$ (*3*) и YSZ (*4*) при нагреве и охлаждении со скоростью 5 °С/мин

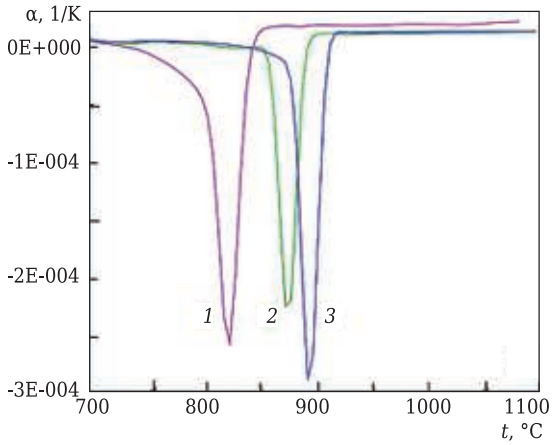

Рис. 3. Температурные зависимости α *m*-ZrO_2 (*1*), $SrZrO_3$ (*2*) и $BaZrO_3$ (*3*) при охлаждении со скоростью 5 °С/мин

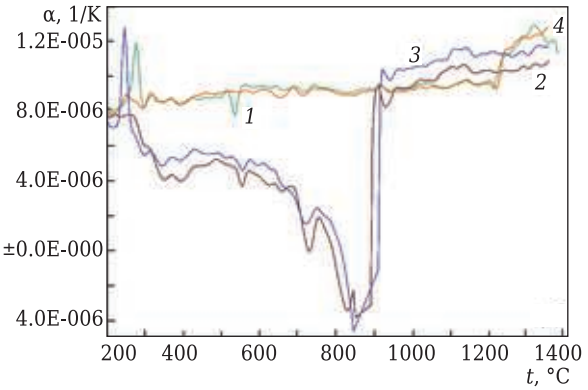

Рис. 4. Температурные зависимости α $CaZrO_3$ (*1*), $SrZrO_3$ (*2*), $BaZrO_3$ (*3*) и YSZ (*4*) при охлаждении со скоростью 5 °С/мин

Стабилизированный диоксид циркония кубической структуры характеризуется слабым монотонным ростом ТКЛР в диапазоне 20–1200 °С.

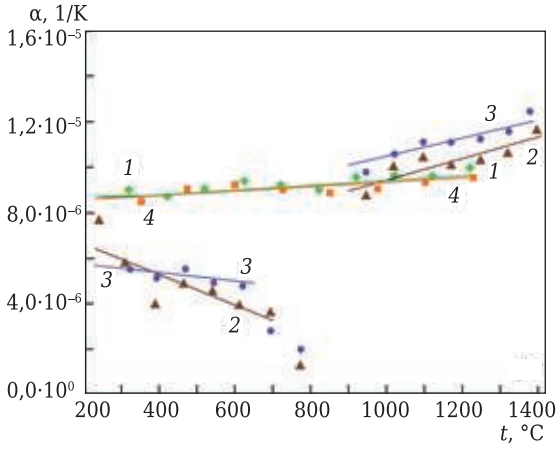

Рис. 5. Линейная аппроксимация температурной зависимости α $CaZrO_3$ (*1*), $SrZrO_3$ (*2*), $BaZrO_3$ (*3*) и YSZ (*4*) при охлаждении со скоростью 5 °С/мин

Таблица 4. **Средние значения ТКЛР и коэффициенты линейной аппроксимации температурных зависимостей ТКЛР при охлаждении материалов со скоростью 5 °С/мин**

Материал	Δ*T*, °С	Средний ТКЛР, 10^{-6} 1/K	*B* ($a = A + B \cdot T$)
$CaZrO_3$	200–1200	9,15	1,08E-09
$SrZrO_3$	900–1450	10,18	4,74E-09
	230–700	4,84	–6,73E-09
$BaZrO_3$	900–1450	11,11	3,97E-09
	300–650	5,24	–1,83E-09
YSZ	200–1200	9,07	9,70E-10

Температурные зависимости ТКЛР $CaZrO_3$ и YSZ практически совпадают. Для $BaZrO_3$ и $SrZrO_3$ вычислены также средние ТКЛР и углы наклона температурных зависимостей ТКЛР. ТКЛР $BaZrO_3$ и $SrZrO_3$ значительно меньше, чем у YSZ, тогда как с точки зрения термобарьерного применения требуется высокое термическое расширение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено:

– при 6-ч выдержке при 1550 °С качественного уплотнения достигли только $SrZrO_3$ и YSZ. Плотность $CaZrO_3$ и $BaZrO_3$ сформировалась только на 80 %. Для их полного спекания требуются температура обжига выше 1550 °С и длительная изотермическая выдержка;

– диапазон температурной устойчивости $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ ограничен температурой 700 °С, что подтверждает литературные данные об ограничении их использования в качестве термобарьерных материалов;

– $CaZrO_3$ и кубический YSZ остаются стабильными до 1200 и 1550 °С соответственно;

– измеренные ТКЛР $CaZrO_3$ и YSZ приблизительно одинаковы и составляют $9{,}1 \cdot 10^{-6}$–$9{,}4 \cdot 10^{-6}$ 1/K.

* * *

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Диагностика», № АААА-А18-118020690196-3).

Библиографический список

1. ***Vassen, R.*** Zirconates as new materials for thermal barrier coatings / *R. Vassen, X. Cao, F. Tietz* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 8. — P. 2023–2028.

2. ***Tian, Y. S.*** Recent developments in zirconia thermal barrier coatings / *Y. S. Tian, C. Z. Chen, D. Y. Wang, Q. M. Ji* // Surf. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 12, № 3. — P. 369–374.

3. ***Tarrida, M.*** Structural investigations of (Ca, Sr)ZrO_3 and Ca(Sn, Zr)O_3 perovskite compounds / *M. Tarrida, H. Larguem, M. Madon* // Phys. Chem. Miner. — 2009. — Vol. 3, № 6. — P. 403–413.

4. ***Noguchi, T.*** Reactions in the system ZrO_2–SrO / *T. Noguchi, T. Okubo, O. Yonemochi* // J. Am. Ceram. Soc. — 1969. — Vol. 52, № 4. — P. 178–181.

5. ***Odoj, R.*** Evaporation and standard enthalpy of formation of $BaZrO_3$(s) / *R. Odoj, K. Hilpert* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. — 1976. — Bd 102. — S. 191–201.

6. ***Ianos, R.*** Solution combustions synthesis of calcium zirconate, $CaZrO_3$, powders / *R. Ianos, P. Barvinschi* // J. Solid St. Chem. — 2010. — Vol. 183, № 3. — P. 491–496.

7. ***Komolikov, Y. I.*** Properties of ceramics obtained based on mechanically mixed powders of zirconium hydroxide and a dopant / *Y. I. Komolikov, I. D. Kashcheev, V. I. Pudov* // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 163–167.

Комоликов, Ю. И. Свойства керамики, полученной на основе порошков механической смеси гидроксида циркония и допанта / *Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. И. Пудов* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 44–48. ■

Получено 17.08.21
© Ю. И. Комоликов, В. Р. Хрустов, И. Д. Кащеев, В. И. Пудов, 2022 г.