

Д. Т. Н. С. Е. Порозова, К. Т. Н. В. Б. Кульметьева, А. А. Гуров, Д. С. Вохмянин

ГОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
г. Пермь, Россия

УДК 666.762.52.046.44

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК ИНСТРУМЕНТ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Изучены и обобщены данные по кинетике спекания различных порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и церия. Показано, что исследование прессованных (или полученных другим способом компактирования) заготовок на термомеханическом анализаторе/дилатометре «SENTSYS Evolution 24» (Setaram, Франция) позволяет, не прибегая к длительной и энергоемкой серии режимов на высокотемпературных печах, оптимизировать параметры спекания порошков и дает возможность прогнозировать поведение материалов при различных условиях термообработки.

Ключевые слова: порошок, кинетика спекания, диоксид циркония, оксид иттрия, диоксид церия, механохимическая активация.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов синтеза различных нанопорошков [1–4], в том числе нанопорошков диоксида циркония [5–9], поставило исследователей перед проблемой изучения процессов спекания ультрадисперсных порошков, представляющих собой зачастую агломераты частиц, возникающих в процессе коагуляции зольей [1, 5] или реализации других методов получения частиц [3, 7]. Известное из классических представлений о спекании порошковых материалов соотношение $T_{сп} = 0,75 \div 0,85 T_{пл}$ [10] к нанодисперсным порошкам неприменимо. В данном случае на кинетические закономерности спекания оказывает влияние не только химический состав частиц, но и сложная внутренняя организация, существенно отличающаяся от крупных частиц, структура поверхности, сильная зависимость свойств порошков от размера частиц. Кроме того, для описания процессов, протекающих в дисперсных системах, важны не только размеры частиц, но и время (скорость осуществления процесса) [11].

Широкие возможности для изучения кинетики спекания порошков и оптимизации режимов термообработки изделий, полученных с применением различных технологических приемов, предоставляет современное лабораторное оборудование. В предлагаемой работе обобщены данные по кинетике спекания порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и церия, полученные с помощью термомеханического анализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования закономерностей спекания проводили с помощью термомеханического анализатора/дилатометра «SENTSYS Evolution 24» (Setaram, Франция) в атмосфере аргона в интервале 800–1500 °С на образцах из порошков разных составов. Образцы получали полусухим одноосным прессованием с добавкой 4 %-ного водного раствора поливинилового спирта под давлением 200 МПа. Скорость нагрева варьировали от 5 до 15 °С/мин.

В качестве объектов исследования использовали порошки, полученные в лабораторных условиях в Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (НЦ ПМ ПНИПУ). Синтез порошков осуществляли из водно-этанольных растворов солей циркония, иттрия и церия осаждением аммиаком [12, 13]. Характеристика и маркировка использованных порошков приведены в таблице.

Удельную поверхность измеряли методом тепловой десорбции азота на приборе «Sorbi 4.1». Фазовый состав определяли методом РСА на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении и методом спектроскопии КРС на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм [14]. Дифрактограммы обрабатывали с использованием пакета программ V5.21 для сбора и обработки данных XRD-6000 (Shimadzu). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали с помощью программы «Powder

Характеристики порошков диоксида циркония

Маркировка порошка ^{*1}	Содержание, мол. %		Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Размер частиц (расчет по $S_{уд}$), нм	Размер ОКР, нм
	Y ₂ O ₃	CeO ₂			
1ZrY ^{*2}	2,8	—	74	14	11
2ZrY ^{*3}	2,8	—	59	17	17
ZrCe	—	15,0	68	15	—
ZrYCe-1	2,5	8,0	49	20	16
ZrYCe-2	2,75	7,0	55	18	15
ZrYCe-3	2,25	6,5	46	22	16

^{*1} Модификация всех порошков, определенная методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), — тетрагональная.
^{*2} Получен обратным осаждением аммиаком из водного раствора солей [12].
^{*3} Получен из водно-этанольного раствора солей с полимерными добавками.

Cell». Агломераты частиц после активации изучали на аналитическом автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Ultra 55 (Carl Zeiss, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость усадки и скорости усадки от температуры и скорости нагрева образцов из лабораторного порошка 1ZrY, содержащего 2,8 мол. % Y₂O₃ [12]. Порошок синтезирован обратным осаждением аммиаком из водных растворов солей без введения полимерных добавок. При всех скоростях нагрева уплотнение начинается после 700 °С. В интервале 950–1000 °С отмечено расширение образцов, при этом происходит замедление скорости усадки, особенно ярко выраженное при скорости нагрева 15 град/мин. С увеличением скорости нагрева повышается температура начала процесса уплотнения. Максимальная скорость усадки также зависит от скорости нагрева, т. е. чем больше скорость нагрева, тем больше скорость усадки. При всех скоростях нагрева характерно наличие на кривой скорости усадки двух пиков, связываемых обычно со спеканием внутри агломератов частиц и между агломератами частиц [15]. Спекание порошка может быть достигнуто при длительных изотермических выдержках при температуре не ниже 1350–1400 °С. Действительно, спеканием пресованных образцов при 1350 °С с изотермической выдержкой 3 ч из порошка 1ZrY получена керамика пористостью менее 5 % [12].

Зависимость скорости усадки от температуры при скорости нагрева 10 град/мин для образцов из лабораторного порошка 2ZrY, содержащего 2,8 мол. % Y₂O₃, показана на рис. 2. Порошок получен из водно-этанольного раство-

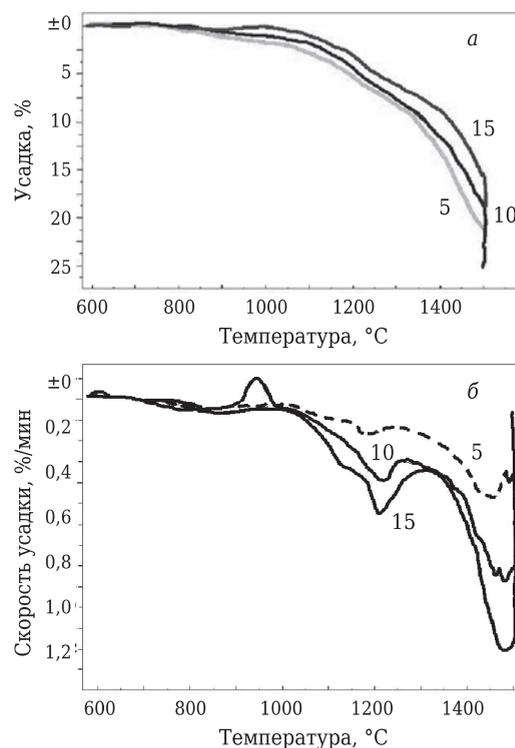


Рис. 1. Усадка (а) и скорость усадки (б) образцов из порошка 1ZrY (2,8 мол. % Y₂O₃) [12] в зависимости от температуры и скорости нагрева (указана на кривых, град/мин)

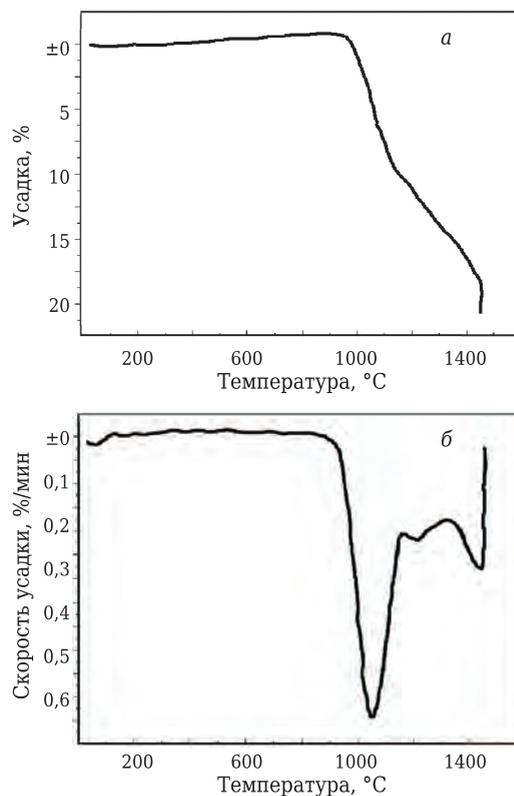


Рис. 2. Усадка (а) и скорость усадки (б) образцов из порошка 2ZrY (2,8 мол. % Y₂O₃) [13] в зависимости от температуры при скорости нагрева 10 град/мин

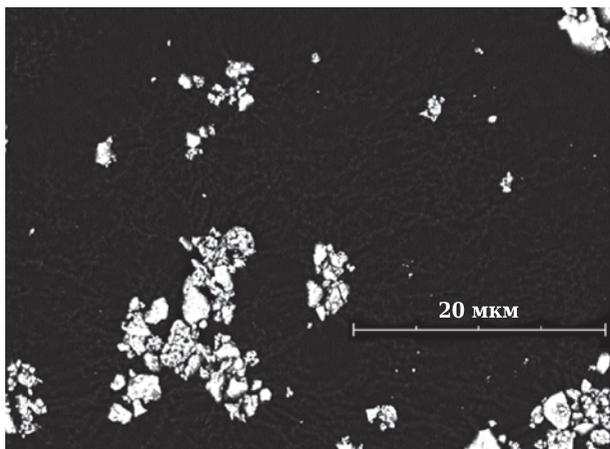


Рис. 3. СЭМ-изображение активированного порошка ZrYCe-1 (ZrO_2 — 2,5 мол.% Y_2O_3 — 8 мол.% CeO_2). $\times 5000$

ра соответствующих солей с полимерными добавками [13] осаждением аммиаком. На кривой скорости усадки зафиксированы три пика, что в современной литературе обычно связывают с наличием агломерированных частиц в порошке [15]. Первый пик — наиболее интенсивный — при температуре термообработки 1000–1050 °С. Второй пик (1200 °С) смещается в сторону снижения температуры при уменьшении скорости нагрева. Положение максимума третьего пика (1400 °С) не зависит от скорости нагрева. Ми-

нимально допустимая скорость нагрева и изотермические выдержки наиболее эффективны при 1000–1200 °С, скорость усадки после 1250 °С невелика и оказывает существенно меньшее влияние на спекаемость образцов. Ранее было показано [16], что при получении пористых образцов методом гелевого литья [17] заготовки из порошка ZrO_2 , стабилизированного 2,8 мол.% Y_2O_3 , могут быть спечены при 1200 °С, при этом образцы не разрушаются при кипячении в дистиллированной воде в течение 3 ч, а их открытая пористость превышает 50 %. Дальнейшее повышение температуры спекания в данном случае нецелесообразно, поскольку, как показывают проведенные эксперименты, не приводит к изменению порового пространства в образцах.

Таким образом, введение полимерных добавок при синтезе порошков диоксида циркония приводит к изменению кинетики спекания образцов. Кроме того, известно [18], что значительное влияние на спекаемость порошков диоксида циркония оказывает также и механохимическая активация порошков перед формованием. Влияние механохимической активации порошков в 0,5 %-ном водном растворе агар-агара, примененного в качестве полимерной добавки, исследовали на порошках, стабилизированных смесью оксидов иттрия и церия (ZrYCe). Механоактивацию проводили в планетарной мельнице

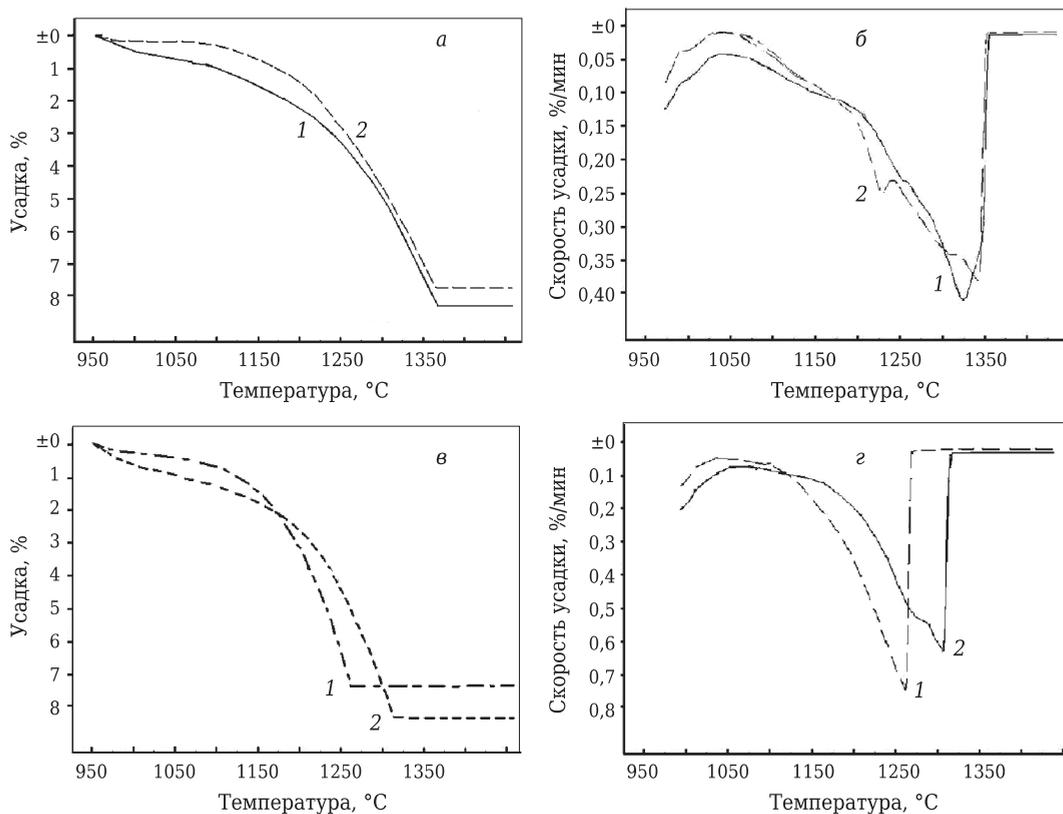


Рис. 4. Усадка (а, в) и скорость усадки (б, г) в зависимости от температуры при скорости нагрева 10 град/мин для образцов из неактивированных (а, б) и активированных (в, г) лабораторных порошков ZrYCe-1 (1) и ZrYCe-3 (2)

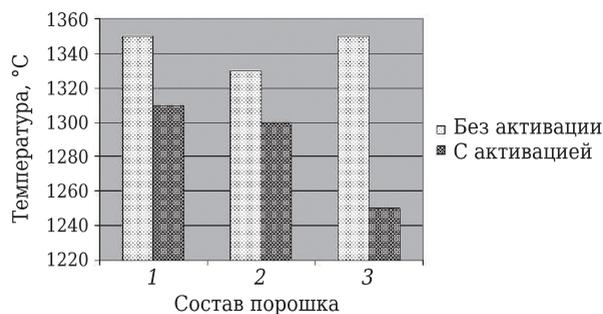


Рис. 5. Зависимость температуры максимальной усадки образцов от механохимической активации и содержания добавок-стабилизаторов, мол. %: 1 — 2,5Y₂O₃-8CeO₂; 2 — 2,75Y₂O₃-7CeO₂; 3 — 2,25Y₂O₃-6,5CeO₂

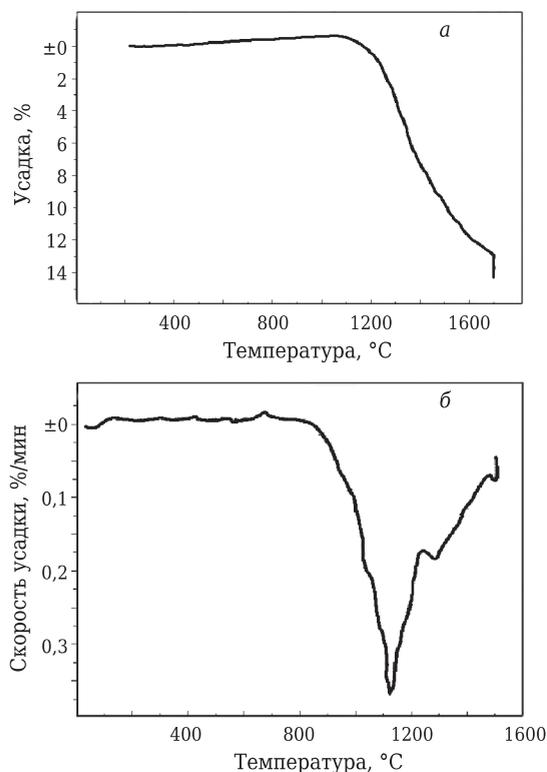


Рис. 6. Усадка (а) и скорость усадки (б) образцов из порошка ZrCe (15 мол. % CeO₂) [19] в зависимости от температуры при скорости нагрева 5 град/мин

«Санд» при 160 об/мин. СЭМ-изображение активированного порошка представлено на рис. 3.

Изучена зависимость усадки (рис. 4, а, в) и скорости усадки (рис. 4, б, г) от температуры при скорости нагрева 10 град/мин для образцов из неактивированных (рис. 4, а, б) и активированных (рис. 4, в, г) лабораторных порошков ZrYCe-1 и ZrYCe-3. На рис. 5 представлена гистограмма, иллюстрирующая зависимость температуры максимальной скорости усадки образцов от состава и проведения механохимической активации. Во всех исследованных случаях уплотнение образцов из порошков, подвергнутых механохимической активации происходило более интенсивно, температура максимальной

скорости усадки образцов сдвигалась в сторону более низких значений. При этом наблюдалась также зависимость от состава образцов.

Отмечено снижение агломерированности порошка в заготовках, фиксируемое по наличию только одного ярко выраженного пика и отсутствию или значительной сглаженности остальных. На необходимость более длительных изотермических выдержек, чем при спекании порошка диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, указывает значительно меньшая усадка при нагреве до температур, превышающих температуру максимальной скорости усадки образцов. Действительно, для получения образцов пористостью менее 5 % из активированных порошков понадобилось значительное изменение режима спекания с увеличением продолжительности нагрева в критическом интервале температур, изменением температуры и длительности изотермической выдержки. Пористость образцов из неактивированных порошков аналогичного состава при идентичных условиях спекания оказалась 20–25 %.

На кривой скорости усадки нанодисперсного порошка диоксида циркония, стабилизированного 15 мол. % диоксида церия (рис. 6), отмечены пики при 1150 и 1300 °C [19]. Наиболее интенсивный пик при 1150 °C.

По данным, приведенным в работе [16], из порошка ZrCe, так же как и из порошка 2ZrY, при 1200 °C могут быть получены образцы пористостью свыше 50 %, не разрушающиеся при кипячении в дистиллированной воде в течение 3 ч. Для получения аналогичных образцов, стабилизированных смесью оксидов иттрия и церия, необходима более высокая температура [16]. Причины такого поведения порошков ZrYCe требуют проведения дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетика спекания полученных по различным технологическим схемам нанопорошков диоксида циркония существенно различается. На скорость уплотнения влияют как состав и количество стабилизирующих добавок, так и структура порошка. Полученные результаты согласуются с выводами О. В. Карбань и других авторов статьи [20] о наследовании спеченной керамикой на основе диоксида циркония структуры компактов, которые, в свою очередь, наследуют структуру порошка.

Исследование прессованных (или полученных другим способом компактирования) заготовок на термомеханическом анализаторе/дилатометре «SENTSYS Evolution 24» (Setaram, Франция) позволяет оптимизировать параметры спекания порошков, не прибегая к осу-

шествлению длительной и энергоемкой серии режимов в высокотемпературных печах, и дает возможность прогнозировать поведение компактных и пористых материалов при различных условиях термообработки.

Библиографический список

1. **Альмяшева, О. В.** Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях / *О. В. Альмяшева, Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов* [и др.] // Неорганические материалы. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 540–547.
2. **Šćerpanović, M. J.** Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable-temperature raman spectroscopy / *M. J. Šćerpanović, M. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović* [et al.] // Science of Sintering. — 2009. — Vol. 41. — P. 67–73.
3. **Ванецев, А. С.** Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / *А. С. Ванецев, Ю. Д. Третьяков* // Успехи химии. — 2007. — Т. 76, № 5. — С. 435–453.
4. **Лукин, Е. С.** Нанопорошки для получения оксидной керамики нового поколения / *Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, А. И. Козлов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 29–34.
5. **Lukin, E. S.** Nanopowders for preparing a new generation of oxide ceramics / *E. S. Lukin, N. A. Makarov, A. I. Kozlov* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 425–430.
6. **Шевченко, А. В.** Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков в системе ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ / *А. В. Шевченко, Е. В. Дудник, А. К. Рубан* [и др.] // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 23–30.
7. **Попов, В. В.** Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO₂ / *В. В. Попов, В. Ф. Петрунин* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 8. — С. 8–13.
8. **Chen, C. Y.** Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis / *C. Y. Chen, T. K. Tseng, S. C. Tsai* [et al.] // Ceramics International. — 2008. — Vol. 34. — P. 409–416.
9. **Tadokoro, S. K.** Physical characteristics and sintering behavior of ultrafine zirconia-ceria powders / *S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 1723–1728.
10. **Кульметьева, В. Б.** Получение циркониевой керамики из порошка, синтезированного по золь-гель методу / *В. Б. Кульметьева, С. Е. Порозова, Б. Л. Красный* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 42–44.
11. **Kul'met'eva, V. B.** Preparation of zirconia ceramics from powder synthesized by a sol-gel method / *V. B. Kul'met'eva, S. E. Porozova, B. L. Krasnyi* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 438–440.
12. **Анциферов, В. Н.** Порошковая металлургия и напыленные покрытия : учебник для вузов / *В. Н. Анци-*

феров, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин [и др.]. — М. : Металлургия, 1987. — 792 с.

11. **Рамбиди, Н. Г.** Физические и химические основы нанотехнологий / *Н. Г. Рамбиди, А. В. Берёзкин*. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 456 с.
12. **Кульметьева, В. Б.** Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания / *В. Б. Кульметьева, С. Е. Порозова, Е. С. Гнедина* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2011. — № 2. — С. 3–9.
13. **Antsiferov, V. N.** Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions / *V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva* // Glass Physics and Chemistry. — 2012. — Vol. 38, № 3. — P. 322–326.
14. **Порозова, С. Е.** Сравнительная характеристика результатов определения содержания моноклинной фазы в диоксиде циркония / *С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, И. Р. Зиганшин* [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2010. — Т. 61, № 1. — С. 46–52.
15. **Mazaheri, M.** Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering / *M. Mazaheri, A. Simchi, F. Golestani-Fard* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28. — P. 2933–2939.
16. **Марков, С. В.** Варьирование пористости материалов на основе диоксида циркония, полученных гелевым литьем / *С. В. Марков, И. Р. Зиганшин* // Химия и технология новых веществ и материалов : тезисы докл. II Всерос. молодеж. науч. конф., 14–16 мая 2012, Сыктывкар. Сыктывкар Коми НЦ УрО РАН, 2012. — С. 17.
17. **Porozova, S. Ye.** Molding of zirconia-based heat-resistant materials with nanoporosity and microporosity / *S. Ye. Porozova, V. B. Kulmetyeva, I. R. Ziganshin* // Nanomaterials Yearbook-2009. From nanostructures, nanomaterials and nanotechnologies to nanoindustry. — N. Y. : Nova Science Publishers, 2009. — P. 145–152.
18. **Зиганшин, И. Р.** Изменение характеристик промышленного порошка диоксида циркония и материалов на его основе механохимической активацией / *И. Р. Зиганшин, С. Е. Порозова, В. И. Карманов* [и др.] // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2009. — № 4. — С. 11–15.
19. **Зиганшин, И. Р.** Получение пористого материала на основе нанодисперсного порошка ZrO₂ – 15 мол. % CeO₂ / *И. Р. Зиганшин, С. Е. Порозова, Ю. Ф. Трапезников* // Вопросы материаловедения. — 2010. — № 4. — С. 79–84.
20. **Карбань, О. В.** Наследственность и модификация наноструктурной керамики ZrO₂ в процессе изготовления / *О. В. Карбань, Е. Н. Хазанов, О. Л. Хасанов* [и др.] // Перспективные материалы. — 2010. — № 6. — С. 76–85. ■

Получено 14.02.13

© С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, А. А. Гуров, Д. С. Вохмянин, 2013 г.