

## **ПОЛУЧЕНИЕ PSZ КЕРАМИКИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОСТРУКТУРНЫМИ ДОБАВКАМИ**

**А. А. Шевченко<sup>1,2</sup>, С. М. Барайшук<sup>2</sup>, Т. М. Ульянова<sup>3</sup>,  
Л. В. Овсеенко<sup>3</sup>, Л. В. Кульбицкая<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ГНУ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,  
г. Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический  
университет, г. Минск, alexshev56@mail.ru

<sup>3</sup>ГНУ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
г. Минск

Порошковые керамические композиции на основе частично стабилизированного диоксида циркония являются перспективными для создания конструкционных материалов и огнеупоров, поскольку кроме высокой температуры плавления, стойкости к коррозии и износу, диоксид циркония обладает низкой теплопроводностью, высокой прочностью и вязкостью разрушения. Последнее обусловлено эффектом трансформационного упрочнения. Диоксид циркония, в зависимости от метода его синтеза, кристаллической структуры, природы стабилизирующей добавки и способа консолидации, может широко изменять свои свойства [1, 2]. Для создания более совершенной структуры и повышения механических свойств материала в исходный порошок вводят различные упрочняющие добавки или применяют новые дорогостоящие технологии консолидации керамики. Применение наноразмерных порошков диоксида циркония позволяет не только снизить температуру спекания материала, но органи-

зовать его новую микроструктуру и получать керамические изделия в условиях сверхпластической деформации [1–4].

Цель настоящей работы – исследование влияния модифицирующих компонентов – наноструктурных волокнистых дисперсий диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (ЧСЦ) на фазовый состав, микроструктуру и прочностные свойства композиционных керамических материалов из промышленных порошков аналогичного состава (PSZ).

Для приготовления образцов использовались микронные промышленные порошки диоксида циркония ДЦИ-5 (Вольногорск), а в качестве модифицирующих добавок порошки  $Y_2O_3$ , синтезированные при температурах 600 °С, 900 °С и 1100 °С (ЧСЦ – при 600 °С, 900 °С, 1100 °С) [3, 4].

Смешивание и измельчение промышленного порошка ДЦИ-5 и наноструктурных модификаторов проводили в планетарной шаровой мельнице САНД с корундовыми шарами. Определение гранулометрического состава исходных порошков и полученных композиций выполняли на лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 с автоматическим модулем диспергирования и подачей образца в виде суспензий и эмульсий Hydro 2000S (Великобритания).

Исследования порошков и керамики проводили с помощью методов физико-химического анализа. Микроструктуру исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе "Mira" фирмы "Tescan" (Чехия) в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Размол сухого промышленного порошка диоксида циркония выполнялся в планетарной мельнице, а его гомогенизацию с наноструктурным модификатором проводили в той же мельнице в спиртовой среде в течение 30 мин. Изучение гранулометрического состава подготовленных смесей пока-

зало, что после помола промышленного порошка ДЦИ-5 10% частиц имели размер менее 0,1 мкм, 50% частиц имели размер менее 0,2 мкм и 90% частиц имели размер менее 0,3 мкм. На кривой распределения частиц четко определялись 2 пика: частицы размером 0,2 мкм и агломераты – 3 мкм. С целью предотвращения агломерации частиц использовали поверхностно-активные вещества и ультразвуковую обработку суспензий.

Для исследования микроструктуры и прочностных свойств композиционной керамики из смесей порошков методом одноосного двустороннего статического прессования были получены заготовки в форме цилиндров диаметром 10 мм и высотой 15 мм, которые затем отжигали на воздухе в изотермическом режиме при 1600 и 1700 °С.

Структуру спеченных керамических образцов изучали с помощью рентгеновского и электронно-микроскопического методов исследования. Рентгено-фазовый анализ исходных порошков, прессовок и спеченных композиционных керамических материалов проводили на установке ДРОН-2 в отфильтрованном  $\text{CuK}_{\alpha}$  излучении с вращением в собственной плоскости. Образцы снимались в интервале углов  $2\Theta = 15 - 60^\circ$  со скоростью 0,5–1,0 град/мин. Определение размера наночастиц выполняли методом ОКР (область когерентного рассеяния) по физическому уширению рефлексов исследуемых фаз  $\text{ZrO}_2$ .

Анализ дифрактограмм экспериментальных образцов показал, что температура спекания и введенные модификаторы существенно влияют на соотношение моноклинной и тетрагональной фаз полученной композиционной керамики на основе диоксида циркония. У образцов, приготовленных из промышленного порошка ДЦИ-5, увеличение температуры спекания от 1600 до 1700 °С снижало содержание тетрагональной фазы от 19,5 до 13%. У керамических образцов с модифицирующими наноструктурными добавками

15 мас.% ЧСЦ – 900°С и 15 масс.% ЧСЦ – 1100 °С повышение температуры спекания от 1600 до 1700 °С приводило к резкому возрастанию содержания тетрагональной фазы: в первом случае от 35,6 до 73%, и от 23,6 до 93% – во втором. Основываясь на выполненных ранее исследованиях [4], можно было предполагать повышение физико-механических свойств керамики, однако необходимо было также учитывать фактор образования микро- и макропор у таких композитов.

Проведено исследование микроструктуры керамики на основе промышленного порошка диоксида циркония ДЦИ-5, а также керамики с модифицирующими наноструктурными добавками, спеченной при температурах 1600 и 1700 °С, после испытаний на сжатие.

На изломе спеченная керамика была гомогенной. После спекания при температурах 1600 и 1700 °С получались высокоплотные керамические материалы. В керамическом композите из промышленных порошков с помощью электронной сканирующей микроскопии было зафиксировано 2 типа частиц: более крупные кристаллы моноклинной фазы размером 3–5 мкм и масса мелких кристаллов размером 1–2 мкм тетрагональной фазы. С ростом температуры спекания от 1600 до 1700 °С размер кристаллов тетрагональной фазы возрастал от 1–2 мкм до 4–5 мкм. У экспериментальных образцов с наноструктурной добавкой 15 мас.% ЧСЦ (1100 °С) увеличение размера кристаллов с ростом температуры отжига происходило в меньшей степени: от 1–1,5 мкм до 2–3 мкм. Следует отметить, что модифицирующая добавка обволакивала исходные крупные кристаллы диоксида циркония, образуя с ними каркасную структуру, и таким образом тормозила рост зерен при повышении температуры. Такая сложная текстура керамики по нашему предположению должна обеспечивать ее более высокие физико-механические свойства за счет лучшей связности зерен, а также их небольшого размера.

Исследования прочностных свойств полученных керамических материалов подтвердили это предположение.

Таблица

Результаты испытаний при сжатии экспериментальных образцов на основе  $ZrO_2$  с наномодификаторами

Состав	Температура спекания, $T$ , °C	Предел прочности при сжатии $\sigma$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа
(ДЦИ-5)исх.	1600	200	195
(ДЦИ-5)мол.- 15 масс.% ЧСЦ (600 °C)	1600	358	354
(ДЦИ-5)исх.- 15 масс.% ЧСЦ (900 °C)	1600	595	515
(ДЦИ-5)мол.- 15 масс.% ЧСЦ (1100 °C)	1600	527	522
(ДЦИ-5)мол.	1700	380	364
(ДЦИ-5)исх.- 15 масс.% ЧСЦ (900 °C)	1700	1229	1050
(ДЦИ-5)исх.- 15 масс.% ЧСЦ (1100 °C)	1700	1135	371

Результаты испытаний при сжатии экспериментальных образцов приведены в таблице. Испытание проводилось на универсальной испытательной машине «Tinius Olsen» (Великобритания). Максимальный предел прочности при сжатии был зафиксирован у образцов с 15 мас.%

модификаторов ЧСЦ при 900 °С и ЧСЦ при 1100 °С соответственно 1229 МПа и 1135 МПа, что приблизительно в 4–5 раз больше, чем у керамического материала без добавок.

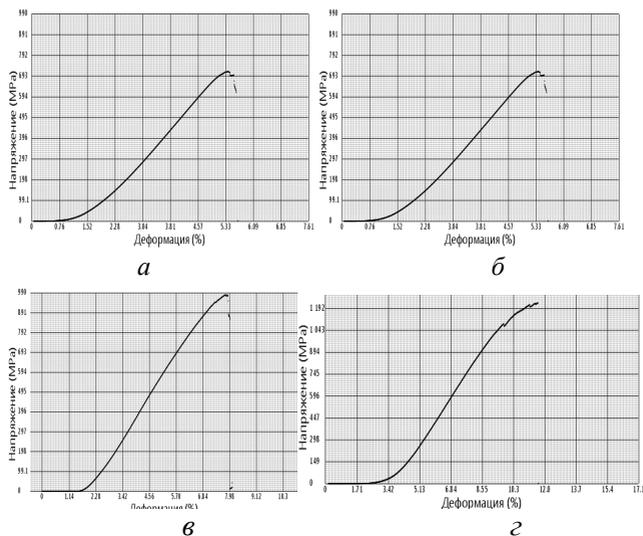


Рис. 1. Зависимости величины деформации от напряжения при сжатии керамических образцов, приготовленных из промышленных порошков: *а* – 1600 °С, *в* – 1700 °С, *б* – с добавкой модификатора 15 мас.% ЧСЦ при 1100 °С (1600 °С) и *г* – 15 мас.% ЧСЦ при 900 °С (1700 °С)

Как отмечалось выше, с ростом температуры спекания от 1600 до 1700 °С, возрастало содержание тетрагональной фазы диоксида циркония и соответственно наблюдалось повышение физико-механических свойств керамических композитов: предела прочности при сжатии и предела текучести при деформации 0,2% .

Следует отметить, что добавка наноструктурного модификатора изменяла характер деформации материала при нагружении от хрупкого к псевдопластичному. Величина деформации композиционной керамики увеличивалась при

сжатии на 30–35%, что является важной характеристикой материала при расчете конструкций (рис. 1).

Таким образом, используя современные методы консолидации промышленных порошков тугоплавких оксидов в сочетании с наноструктурными активными модификаторами, можно создавать как плотные, так и пористые керамические композиционные материалы и прогнозировать их свойства. Установлены оптимальные составы для получения композиционной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Данная работа поддержана грантом Министерства образования РБ 20211250.

## Литература

1. Шевченко А. В., Рубан А. К., Дудник Е. В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 9. – С. 2–8.
2. Antsiferov, V. N., Porozova S. E., Kulmetyeva V. B. Production of Ceramic Material on the Base of Nanocrystalline Zirconium Dioxide Stabilized with Yttrium Oxide // Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites: Topical meeting of the European Ceramic Society (27–29 June 2006, Saint-Petersburg, Russia). – St-Petersburg. – 2006. – P. 155–156.
3. Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Титова Л. В. Процессы формирования и твердофазного взаимодействия оксидов в наноструктурных волокнах и порошках // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. научн. статей. – Минск: Издательский центр БГУ. – 2011. – С. 67–72.
4. Роль наноструктурных модификаторов при получении композиционной корундовой керамики / П. А. Витязь [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 400–414.