

УДК 536:666.3

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ
КЕРАМИК ИЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ
 $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$**

**А. А. Шевченко^{1,2}, С. М. Барайшук², Т. М. Ульянова³,
Л. В. Овсенко³, Л. В. Кульбицкая³**

¹ГНУ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,
г. Минск

²Белорусский государственный аграрный технический
университет, г. Минск, alexshev56@mail.ru

³ГНУ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
г. Минск

В течение последних десятилетий в области создания новых материалов выделилось самостоятельное направление синтез наноразмерных или наноструктурных порошков и различных функциональных материалов на их основе. Особое внимание уделяется нанометровым порошкам, волокнам, трубкам углеродных, бескислородных и оксидных тугоплавких соединений, в частности, диоксиду циркония и его смесям с оксидом алюминия, исследованию процессов консолидации нанопорошков при получении плотной и пористой керамики, а также их модифицирующему влиянию на технические свойства композиционных материалов различного назначения.

Конструкционная керамика на основе состава $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ ($ЧСЦ-Al_2O_3$) обладает высокой температурой плавления, стойкостью к эрозии, химической стойкостью, низкой теплопроводностью и способностью выдерживать

термоудар. Одним из возможных способов повысить свойства керамики является использование ультрадисперсных порошков, позволяющих за счет их высокой активности получать плотные материалы при пониженных температурах спекания.

Целью настоящей работы было исследование влияния структуры и физико-химических свойств исходных наноструктурных порошков на структуру и физико-механические свойства керамических материалов, сформованных и спеченных из 3-х компонентных наноструктурных порошков диоксида циркония, оксида иттрия и оксида алюминия с переменным соотношением компонентов.

Наноструктурные порошки с переменным отношением компонентов (ЧСЦ и оксида алюминия) синтезировали методом, описанным в работах [1, 2]. Исходные целлюлозные волокна пропитывались растворами с заданным отношением солей, что обеспечивало равномерное распределение компонентов по объему всего материала. Затем в процессе термообработки из солесодержащих волокон испарялась влага, происходил термолит целлюлозы с постепенным удалением органических веществ и диссоциация введенных солей. В результате формировались нанозерна тугоплавких оксидов металлов. Синтезированные наноструктурные волокна обладали высокой пористостью (80–90%), развитой удельной поверхностью (150–200 м²/г) и реакционной активностью (табл. 1, рис. 1). Они легко размалывались в порошки, из которых статическим и импульсным методом формовали заготовки и отжигали их в области температур 1500–1700 °С.

Структуру материалов изучали с помощью рентгеновских методов и электронной микроскопии.

Размер наночастиц порошков определяли методом ОКР по рефлексам: α - Al_2O_3 -(012), ZrO_2 моноклинной модификации – (11 $\bar{1}$), его тетрагональной фазы – (111).

Таблица 1

Технические характеристики наноструктурных композиционных порошков тугоплавких оксидов

Состав наноструктурных порошков, масс. %	Температура отжига, °С	Насыпная плотность, г/см ³	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Размер кристаллитов ZrO_2 , нм	
					Т	М
ZrO_2 + 3 мол.% Y_2O_3 (ЧСЦ)	600	0,47	5,69	59	8	18
80% ЧСЦ + 20% Al_2O_3	600	0,50	4,25	125	12	24
60% ЧСЦ + 40% Al_2O_3	700	0,45	4,0	146	15	25
40% ЧСЦ + 60% Al_2O_3	700	0,48	3,8	141	20	30
36,8% ЧСЦ+63,2% Al_2O_3	(900)*	0,46	3,0	169	11	-
20% ЧСЦ + 80% Al_2O_3	700	0,42	3,0	161	13	19
Al_2O_3	700	0,41	2,9	210	6–7** (γ -фаза)	

Рентгенофазовый анализ порошков показал, что в результате импульсного воздействия происходили изменения кристаллической структуры. В образцах с различным соотношением компонентов наблюдалось искажение кристаллической решетки моноклинной фазы

диоксида циркония, ее содержание после импульсного воздействия возрастало. Контуры рефлексов становились размытыми и широкими, что свидетельствует об измельчении кристаллитов и частичном переходе веществ в рентгено-аморфное состояние. Следует отметить, что чем ниже температура синтеза порошка, меньше размер кристаллитов и выше значения удельной поверхности, тем сильнее эффект искажения кристаллических решеток тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз ZrO_2 .

Наноструктурные порошки ЧСЦ уплотнялись легче, чем оксида алюминия. Последнее обусловлено высоко развитой поверхностью нанокристаллических порошков Al_2O_3 , которая составляла $120\text{--}150\text{ м}^2/\text{г}$, что способствовало активной хемосорбции паров воды и газов. При последующей термообработке происходила релаксация искажений кристаллических решеток, в результате была получена четко выраженная структура частично стабилизированного диоксида циркония. Размер частиц после отжига образцов при 1600 °С равнялся $40\text{--}42\text{ нм}$ у тетрагональной фазы, и $30\text{--}35\text{ нм}$ у моноклинной. Размер кристаллитов α -корунда после отжига составлял $90\text{--}95\text{ нм}$.

Плотность спеченной керамики частично стабилизированного ZrO_2 после термообработки при 1500 °С равнялась $5,82\text{ г/см}^3$, а после отжига при 1600 °С – $5,96\text{ г/см}^3$, что составляло $98,8\%$ от теоретической величины. Влияние соотношения компонентов наноструктурных композиционных порошков оксидов алюминия и циркония проявлялось на физико-механических свойствах керамики (табл. 2). Ее плотность возрастала у составов, содержащих от 60 до 100% ЧСЦ, и убывала у составов, содержащих Al_2O_3 от 50 до 100%. Повышение температуры отжига также вызывало увеличение плотности керамических образцов,

содержащих более 20 мас.% оксида алюминия. Так у состава 60% ЧСЦ : 40% Al_2O_3 плотность образцов возрастала с 5,36 до 5,58 г/см³. С увеличением содержания Al_2O_3 абсолютная величина плотности керамических композитов понижалась, что обусловлено меньшей истинной плотностью самого оксида алюминия, вместе с тем и открытая пористость уменьшалась до 0,1%. Микротвердость при нагрузке 9,8 Н у керамических образцов ЧСЦ составляла 13,9 ГПа и 19,9 ГПа – у композита 80% ЧСЦ с добавкой 20% Al_2O_3 .

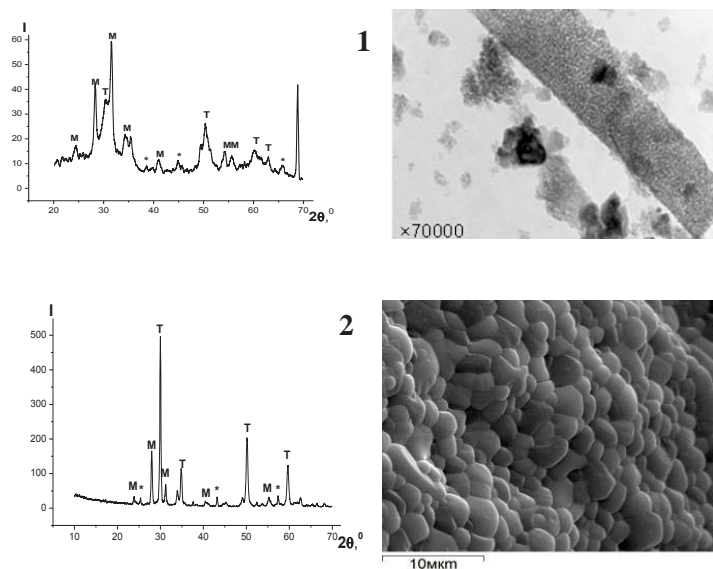


Рис. 1. Рентгенограммы исходного порошка состава: 80% ZrO_2 (Y_2O_3)+20% Al_2O_3 – **1**, после компактирования и отжига при 1600 °С – **2**. Т – тетрагональная фаза ZrO_2 , М – моноклинная фаза ZrO_2 , * – Al_2O_3

На изломе керамический материал, сформованный статическим методом, был гомогенным. Содержание тетрагональной и моноклинной фаз у композиционной керамики с различным соотношением компонентов колебалось от 63 : 37% у образцов состава 50% ЧСЦ + 50% Al₂O₃ до 72 : 28% у ЧСЦ и состава 20% ЧСЦ + 80% Al₂O₃.

Таблица 2

Физико-механические свойства керамики ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃, отожженной при 1560 °С

Отношение компонентов ЧСЦ : Al ₂ O ₃ , %	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Влагопоглощение W, %	Микротвердость Н _v , ГПа	Трещиностойкость K _{1с} , МПа·м ^{1/2}
ЧСЦ -100	5,95	0,18	0,05	12,2	9,8
80 : 20	5,78	0,21	0,02	12,5	6,5
65 : 35	5,53	0,24	0,04	12,39	5,7
45 : 55	4,90	0,46	0,10	13,2	5,5
37 : 63	4,55	1,3	1,00	13,41	5,6
20 : 80	4,18	0,28	1,50	15,7	5,6

Прочность при сжатии образцов композиционной керамики, полученной статическим прессованием, подчинялась общей закономерности: образцы из порошков, синтезированных при 1100 °С, были прочнее в 1,5 раза образцов из более активных порошков. Последнее связано с оставшимся воздухом и влагой, поглощенной поверхностью наночастиц тугоплавких оксидов. Поскольку активные частицы быстро спекаются и образуют на поверхности образца плотную корку, то поры

не успевают мигрировать к поверхности и образуют замкнутую пористость в материале.

У керамических образцов, спрессованных импульсным методом, прочность зависит не только от режима отжига, но и состава. Так, например, у образцов ЧСЦ и состава 50 : 50 прочность при сжатии практически не зависит от повторного отжига при более высокой температуре, но заметно влияет на керамику составов: 80 : 20 и 60 : 40, образцы которых при однократном отжиге обладают прочностью в 1,3–1,5 раз выше. Температура синтеза порошков влияет на прочностные характеристики керамики, сформованной импульсным прессованием, аналогично образцам, полученным статическим прессованием. Порошки, синтезированные при 1100 °С, обладают более высоким уровнем свойств.

Таким образом, используя различные методы воздействия при формовании и спекании заготовок из наноструктурных порошков тугоплавких оксидов с учетом особенностей их пористой и кристаллической структуры, можно получать высокоплотную композиционную керамику с повышенными физико-механическими характеристиками. Такие материалы могут использоваться как защитные облицовочные слои, работающие в агрессивных средах при повышенных температурах, а также в качестве прокладок, втулок и нитеводителей на химических и машиностроительных производствах.

Литература

1. Ulyanova T. M., Vitiaz P. A., Krutko N. P., Ovseenko L. V., Shevchenok A. A., Titova L. V., Luchenok A. R. Composite ceramics based on nanostructured

refractory oxide whiskers / *Advances in Materials*. – 2014. – Вып. 3(5), – Р. 33–37.

2. Витязь П. А., Крутько Н. П., Ульянова Т. М., Шевченко А. А., Овсеенко Л. В., Кашаев Е. А. Роль наноструктурных модификаторов при получении композиционной корундовой керамики // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 400–414.