

- системы — основополагающее направление в разработке, производстве и применении огнеупоров в XXI веке. Часть IV. Низкоцементные бетоны и бescементные неформованные огнеупоры // Огнеупоры и техническая керамика. 1998. №5. С. 2–10.
5. Пивинский Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 6. Дилатантные системы и факторы, определяющие их свойства // Огнеупоры и техническая керамика. 1997. №4. С. 2–14.
 6. Пивинский Ю. Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. М.: Металлургия. 1990. — 272 с.
 7. Пивинский Ю. Е. Литые оксидные огнеупоры зернистого строения. Исходные составы и закономерности формования // Огнеупоры. 1985. № 6. С. 6–11.
 8. Пивинский Ю. Е. Литые оксидные огнеупоры зернистого строения. Спекание, структура и свойства // Огнеупоры. 1985. № 7. С. 10–16.
 9. Пивинский Ю. Е. Новые огнеупорные бетоны (учебное пособие). — Белгород: БелГТАСМ. 1996. — 148 с.
 10. Пивинский Ю. Е., Тимошенко К. В., Череватова А. В. и др. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). О процессах формования и прочности кремнеземистых масс на основе пластифицированных ВКВС кварцевого песка // Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 8. С. 7–10.
 11. Футеровка сталеразливочных ковшей. — 2-е изд. / Б. А. Великин, А. К. Карклит, С. В. Колтаков и др. — М.: Металлургия. 1990. — 246 с.

УДК 666.762.52

ВЛИЯНИЕ ХИП НА ПРОЧНОСТЬ КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ ПОРОШКА $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$

© Канд. физ.-мат. наук Г. Я. Акимов, В. М. Тимченко, канд. физ.-мат. наук А. Д. Васильев, Э. В. Чайка, А. В. Самелюк

ДонФТИ НАН Украины, ИПМ НАН Украины

Показано, что прочность керамики из частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (ЧСДЦ) в значительной степени определяется характером поверхностных или подповерхностных дефектов. При этом природа дефектов связана с полнотой формирования границ зерен. Установлено, что увеличение давления ХИП порошка ЧСДЦ приводит к смене характера дефекта, вызывающего разрушение, что в свою очередь приводит к существенному увеличению прочности керамики. При давлении ХИП порошка ЧСДЦ 0,4 ГПа получена керамика с пределом прочности при изгибе 1700 МПа. Керамика с такой прочностью обычно получается только при использовании в качестве последней технологической операции горячего изостатического прессования.

Как известно керамика в системе $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$, изготовленная без применения горячего изостатического прессования (ГИП) может иметь предел прочности при изгибе 1100–1200 МПа. При использовании ГИП в качестве последней технологической операции этот показатель может повышаться до 1400–1700 МПа [1,2].

В настоящей статье излагаются результаты исследования влияния давления холодного изостатического прессования (ХИП) и режима спекания на механические свойства керамики, изготовленной из порошка $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ фирмы “TOSOH” (Япония). Согласно данным фирмы “TOSOH”, порошок имеет удельную площадь поверхности $16 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует размеру частицы 60 нм. Суммарное содержание примесей составляет ~ 0,1 масс. %: $SiO_2 \leq 0,02 \text{ \%}$, $Fe_2O_3 \leq 0,01 \text{ \%}$, $Na_2O \leq 0,04 \text{ \%}$, $Al_2O_3 \leq 0,1 \text{ \%}$. Из этого порошка при спекании по режиму, рекомендованному фирмой “TOSOH” должна получаться керамика плотнос-

тью $6,05 \text{ г/см}^3$ (~ 100 % от теоретической), пределом прочности при испытании на трехточечный изгиб $\sigma_{изг} = 1200 \text{ МПа}$, вязкостью разрушения $5,0 \text{ МПа} \times \text{хм}^{1/2}$ и твердостью 12,5 ГПа. Способ предварительного формообразования порошка не дается.

Исходный порошок компактировали в заготовки образцов с использованием метода, предложенного в авторском свидетельстве [3], на лабораторном изостате УВД-1 мультипликационного способа действия. Полученные заготовки шлифовали на алмазном круге АСВ. Спекание проводилось по режиму фирмы “TOSOH” с изотермической выдержкой 2 ч при 1500 °С (серия I) и с изотермической выдержкой 6 ч при 1400 °С (серия II). Плотность спеченных образцов измеряли гидростатическим взвешиванием, прочность и трещиностойкость — при трехточечном изгибе образца без и с надрезом соответственно. Радиус надреза 0,2 мм, база изгиба 14,5 мм. Все образцы перед испытаниями шлифовали на алмазном круге АСВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений плотности и прочности представлены в таблице и на рис. 1.

Давление ХИП, ГПа	Плотность, г/см ³ , образцов серии	
	I	II
0,05	5,974	—
0,1	6,106	5,747
0,15	6,111	—
0,2	6,097	5,872
0,3	6,114	5,962
0,4	6,097	6,000

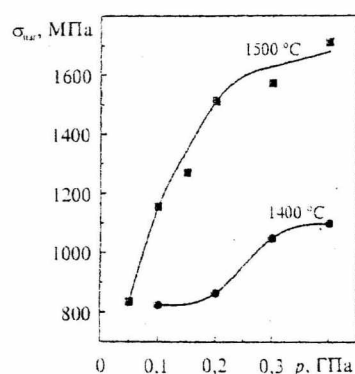


Рис.1. Зависимость предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ от давления p предварительного ХИП порошка ЧСДЦ. Температура спекания указана на кривых

Вязкость разрушения (K_{Ic}) образцов серии I в среднем на 20–30 % превышала значения K_{Ic} образцов серии II и была равна 7–9 МПа·м^{1/2}. Видно, что $\sigma_{изг}$ образцов обеих серий монотонно увеличивается с ростом давления предварительного ХИП. При этом рост прочности образцов серии II можно легко объяснить уменьшением общей пористости. На рис. 2 представлена обработка данных таблицы и

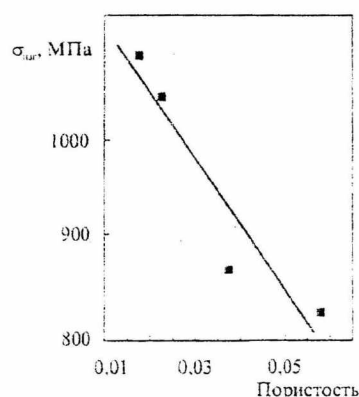


Рис.2. Зависимость $\sigma_{изг}$ от пористости P образцов керамики серии II. Линейная аппроксимация экспериментальных точек выполнена в соответствии с уравнением (1): $P = 1 - \rho/\rho_{теор}$, где $\rho_{теор} = 6,10$ г/см³

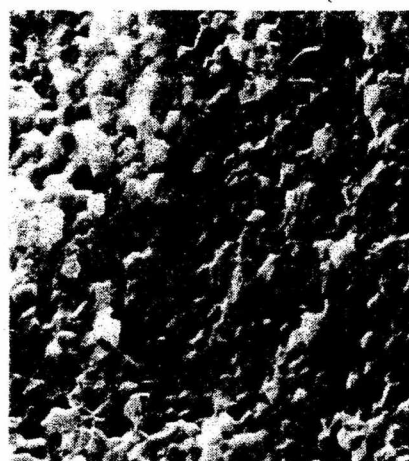


Рис.3. Микрофотография излома образца керамики. Структура излома и размеры зерен одинаковы для образцов, полученных при разных давлениях ХИП в интервале 0,1–0,4 ГПа.

рис. 1 для образцов серии II в рамках зависимости прочности от плотности, описываемой формулой Рышкевича [4]:

$$\sigma_{изг} = \sigma_0 \exp(-bP), \quad (1)$$

где $\sigma_{изг}$ — предел прочности при изгибе керамики при пористости P ($0 < P < 1$); σ_0 — предел прочности при изгибе керамики при нулевой пористости; b — коэффициент.

У образцов серии I плотность в интервале давлений предварительного ХИП от 0,1 до 0,4 ГПа практически постоянна и равна теоретической. Следовательно, объяснить увеличение прочности образцов серии I в этом интервале давлений более чем на 550 МПа повышением плотности нельзя. Возможным объяснением этого эффекта могло бы быть уменьшение размера зерен, однако анализ структуры излома, полученный с использованием растровой микроскопии (рис. 3), показывает, что средний размер зерна практически не меняется у образцов керамики, полученной в интервале давлений предварительного ХИП от 0,1 до 0,4 ГПа.

Следует указать, что зависимость прочности от размера зерна достаточно слабая ($\sigma_{изг} \sim d^{1/2}$, где d — размер зерна). Для увеличения прочности в 1,5 раза средний размер зерна должен уменьшиться в 2–3 раза. Если же зависимость прочности от размера зерна носит более сложный характер, например [4]:

$$\sigma_{изг} = \sigma_0 + Kd^{1/2}, \quad (2)$$

где σ_0 и K — константы, то средний размер зерна должен уменьшаться еще больше. Однако здесь следует напомнить, что уменьшение размера зерна

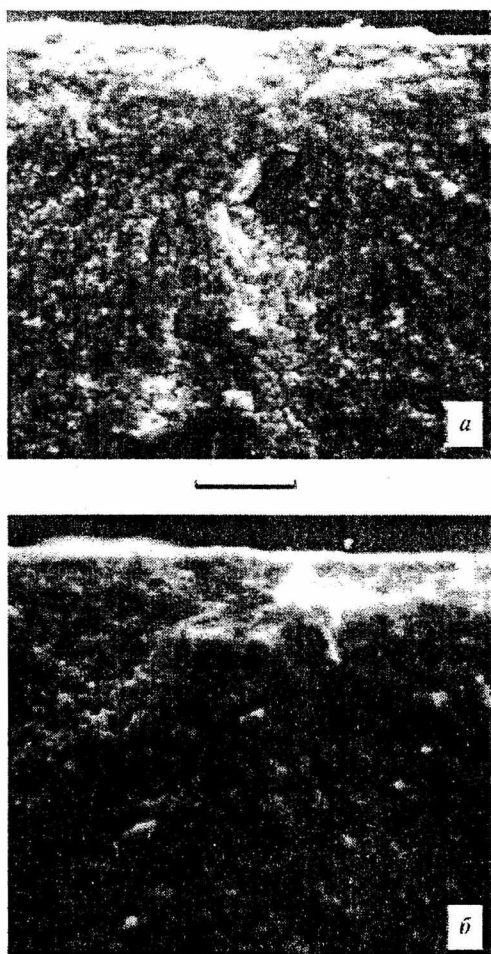


Рис.4. Микрофотографии источников разрушения керамических образцов:
а — давление предварительного ХИП 0.1 ГПа; б — 0.4 ГПа. Масштабный отрезок 20 мкм

в керамике ЧСДЦ (частично стабилизированного диоксида циркония) повышает устойчивость зерен, находящихся в тетрагональной фазе, к их превращению под действием упругого поля трещины в моноклинную фазу. Это в свою очередь может снизить составляющую прочности, обеспечиваемую эффектом трансформационного упрочнения [5].

На рис. 4 представлены микрофотографии поверхностей разрушения образцов серии I, на которых показаны дефекты, ставшие источниками возникновения и последующего распространения трещин, вызвавших разрушение образцов при их испытании на прочность. Легко видеть существенное различие дефектов образцов, изготовленных с использованием предварительного ХИП давлением 0.1 (а) и 0.4 ГПа (б), вызвавших возникновение магистральной трещины.

Учитывая высокие, равные теоретической значения плотности, можно предположить, что дефект в образце, изготовленном при давлении ХИП

0.1 ГПа, является скорее всего не порой или другой несплошностью керамики, а областью материала с низкой прочностью между соседними ансамблями зерен. Обращает на себя внимание форма данного дефекта, она близка к параллелограмму с углами, близкими к прямым. Естественно, что углы обладают высокими значениями коэффициента концентрации напряжения. У образца б подобного типа дефекты отсутствуют: дефектом, ставшим источником распространения трещины в этом образце, является сгусток, возможно, аморфного вещества, возникшего при спекании керамики из примесей и компонентов основного вещества порошка. Разрушение керамики состава $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ происходит интеркристаллитно, поэтому механические свойства межзеренной фазы должны оказывать существенное влияние на механические свойства керамики в целом (как указывалось ранее, дефект, изображенный на рис. 4, а возник, вероятно, в результате слабой прочности межзеренного вещества). В образце а дефект, вызвавший возникновение и распространение трещины, находится на глубине ~ 20 мкм от поверхности, тогда как у образца б дефект расположен практически на поверхности (верхний край дефекта на глубине всего 2 мкм, см. рис. 4, б). Этот факт, а также, тот факт, что $\sigma_{\text{изн}}$ образца б на 550 МПа превышает прочность образца а, свидетельствуют о значительно большем коэффициенте концентрации напряжения дефекта образца а.

Чтобы выяснить причину существенного различия дефектов, вызвавших разрушение материалов, сформированных при разных давлениях ХИП, необходимо рассмотреть различия в свойствах компактов и соответственно различия, происходящие при их спекании при формально одинаковом режиме. Естественно, что повышение давления ХИП приводит к увеличению плотности компакта. Происходит также увеличение числа контактов частиц друг с другом или площади таких контактов, уменьшается размер пор. Как указано в статье [6], спекание керамики на основе ZrO_2 происходит твердофазно при наличии локальных очагов жидкофазного спекания. Жидкая фаза при температуре спекания возникает из примесей, всегда имеющихся в порошках. Основными примесями являются SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , присутствующие в исходном сырье и Na_2O — технологическая примесь (вскрытие природного минерала циркония $ZrSiO_4$ производится сплавлением со щелочью или содой [7]). В результате более интенсивного действия капиллярного эффекта в компактах, полученных с использованием большего давления ХИП, будет происходить более полное и равномерное смачивание частиц порошка жидкой фазой, особенно с учетом малого количества

примесей, образующих ее. Также в состав межзеренной жидкой фазы может входить Y_2O_3 [8]. Кроме того, ХИП приводит к механической активации как частиц основного вещества, так и материала примесей. Поэтому в компактах, полученных при повышенных давлениях ХИП, жидкая фаза, возможно, образуется при более низких температурах, а спекание проходит при более низких значениях энергии активации (по крайней мере, для начальных этапов спекания).

В результате прослойка межзеренной фазы в керамике, изготовленной с использованием высоких давлений ХИП, должна получаться тонкой, однородной по толщине и заполняющей практически все межзеренное пространство. Более тонкая прослойка межзеренного вещества должна обладать более высокими показателями механических свойств вследствие меньшей вероятности образования в ней каких-либо дефектов. В случае тонкой и заполняющей все межзеренное пространство прослойки вещества не образуются дефекты структуры керамики типа изображенных на рис. 4, а. Разрушение в керамике состава $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ происходит интеркристаллитно (см. рис. 3), т.е. по межзеренному веществу. Распространяющаяся трещина образует вокруг себя растягивающее поле напряжения, которое и инициирует фазовое превращение. Естественно, что фазовое превращение происходит лишь внутри некоторого объема вокруг трещины, где напряжение превышает некоторую минимальную величину необходимую для конкретной степени стабилизации зерна. Поэтому увеличение прочности межзеренного вещества приводит к увеличению прочности керамики по двум причинам: первая — стандартная керамическая, связанная с увеличением прочности самого слабого звена в керамике; вторая — повышение прочности межзеренного вещества приводит к увеличению напряженности упругого поля трещин, и в результате фазовое превращение происходит в большем объеме окружающей трещину керамики.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что прочность керамики из ЧСДЦ в значительной степени определяется характером поверхностных или приповерхностных дефектов. При этом природа этих дефектов связана с полнотой формирования границ зерен. Установлено, что увеличение давления ХИП порошков ЧСДЦ приводит к смене характера дефекта, вызывающего разрушение, что в свою очередь приводит к существенному увеличению прочности керамики. При давлении ХИП порошка ЧСДЦ равном 0,4 ГПа получена керамика с $\sigma_{изг} = 1700 \text{ МПа}$. Керамика с такой прочностью обычно получается только при использовании в качестве последней технологической операции горячего изостатического прессования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Акимов Г. Я., Верещак В. Г., Васильев А. Д. и др. Высокопрочная керамика в системе $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ // Огнеупоры и техническая керамика. 1998. № 9. С. 17–18.
2. Internet: <http://www.tosoh.com/English/HomePage/1chome.htm>
3. А.с. 1433804 СССР. Пресс-форма установки гидростатического прессования изделий из порошковых материалов. / В. В. Сторож, Г. Я. Акимов и др. // Открытия. Изобретения. 1988. № 40.
4. Андриевский А. Р., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений и материалов по их основе. — Челябинск: Металлургия, 1989. — 368 с.
5. Theunissen G.S.A.M., Bouma J. S., Winnubst A.J.A. et al. Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics // J. Mater. Sci. 1992. № 27. P. 4429–4438.
6. Дудник Е. В., Зайцева З. А., Шевченко А. В. и др. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония (обзор) // Порошковая металлургия. 1995. № 5/6. С. 43–52.
7. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер и др. — М.: Наука, 1982. — 136 с.
8. Кабанова М. И., Дубок В. А. Фазовые и химические изменения при спекании частично стабилизированного диоксида циркония // Порошковая металлургия. 1992. № 5. С. 85–89.