

УДК 66.046.44

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА ГИДРОКСИДА, ДАВЛЕНИЯ ХИП И ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$

© Канд. физ.-мат. наук Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, Э.В. Чайка

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины



Г. Я. АКИМОВ

Из порошков, полученных обжигом гидроксидов при температуре 850 и 750°C с использованием ХИП под давлением до 0,8 ГПа, изготовлены образцы $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$, которые спекали при температуре 1500 и 1600°C. Зависимость прочности и плотности образцов от давления ХИП при обеих температурах спекания принципиально разные. Предполагается, что различие зависимостей обусловлено различным поведением при ХИП и спекании конгломератов, образованных из этих порошков

Наиболее распространенным способом получения порошков $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ (ЦИ-3) является совместное осаждение гидроксидов из водных растворов солей циркония и иттрия [1]. Последующие операции изготовления порошка включают в себя обжиг отмытого и высушенного осадка. При обжиге образуется твердый раствор замещения. Синтез твердого раствора происходит уже при температуре 500°C, однако гидроксиды обжигают при температурах до 1000°C. Это связано с тем, что рост температуры позволяет увеличивать размер частицы ЦИ-3 от 5–10 нм (500°C) до 80–100 нм (1000°C) [2]. Ранее в работах [2–4] было показано, что холодное изостатическое прессование (ХИП) оксидных порошков, состоящих из частиц, размер которых меньше некоторого критического размера, может приводить к их объемной пластической деформации [4] или поверхностной деформации [2], в результате чего образуются более крупные поликристаллические агрегаты. В процессе ХИП порошка эти агрегаты образуют внутригранульную арочную структуру [5]. Естественно, что наличие в компакте внутригранульной арочной структуры, состоящей из таких агрегатов, отразится на характере уплотнения и последующей рекристаллизации при спекании, следовательно, и на физико-механических свойствах керамики.

Настоящая работа посвящена изучению влияния температуры обжига гидроксида, давления ХИП и температуры спекания на

плотность и предел прочности при 3х-точечном изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ керамики ЦИ-3.

Порошки для исследования изготавливали совместным осаждением из водных растворов хлоридов циркония и иттрия. После отмывки и сушки их обжигали при температуре 850°C с изотермической выдержкой 3,5 ч (серия 1) и температуре 750°C с изотермической выдержкой 2 ч (серия 2). После обжига порошки мололи в планетарной мельнице «Санд» в воде, затем сушили и обжигали при температуре 600°C с выдержкой 1 ч. Подготовленные таким образом порошки компактировали в заготовки образцов с использованием метода, предложенного в авторском свидетельстве [6], в гидростате УВД-1 при давлении $\leq 0,8$ ГПа. Полученные заготовки шлифовали на алмазном круге АСВ и спекали в воздушной среде при температуре 1500 и 1600°C с изотермической выдержкой 2 ч. После спекания образцы шлифовали на алмазном круге АСВ. Плотность керамических образцов измеряли с использованием гидростатического взвешивания, прочность определяли при 3х-точечном изгибе. База изгиба — 14,5 мм.

Результаты проведенных измерений представлены на рис. 1 (серия 1) и рис. 2 (серия 2). Характер зависимостей измеряемых величин от давления предварительного ХИП у образцов серий 1 и 2 принципиально разный. Если значения ρ и $\sigma_{\text{изг}}$ у образцов серии 1 растут с увеличением давления, то у образцов серии 2 их значения с ростом давления падают.

Качественная модель, описывающая характер полученных зависимостей плотности и прочности от давления ХИП и температуры спекания, будет базироваться на анализе влияния прочности конгломерата на формирование структуры компакта и последующего спекания на конечные свойства керамики.

Известно, что ультрадисперсные порошки образуют конгломераты, прочность которых существенно возрастает с увеличением дисперсности. При снижении температуры обжига гидроксида повышается дисперсность порошка, т.е. увеличивается прочность конгломерата. В процессе ХИП конгломераты образуют арочную структуру, выполняющую роль несущей конструкции компакта. При увеличении давления ХИП эта конструкция разрушается с последующим образованием новой. Если конгломерат прочный (серия 2), то перед разрушением арки он уплотняется с возможным образованием устойчивого поликристаллического агрегата, что становится возможным благодаря повышенной склонности более мелких частиц к поверхностной деформации. Эти поликристаллы могут создавать свою достаточно прочную арочную структуру. Когда конгломерат образован из более крупных частиц, он, в первых, менее прочный, а, во-вторых, частицы, из которых он состоит, менее склон-

ны к поверхностной деформации. Следовательно, возникновение поликристаллов перед разрушением арки менее вероятно.

С увеличением давления ХИП плотность компактов из порошков серий 1 и 2 возрастает [7], но при этом в порошках серии 2 будет возрастать и количество поликристаллических агрегатов, образующих устойчивую арочную структуру. Следует отметить, что согласно работе [8] при всех прочих равных условиях поликристаллические частицы спекаются (уплотняются) лучше.

При помоле и последующем обжиге в порошках были сформированы достаточно крупные конгломераты. При спекании порошка серии 1 при температуре 1500°C (это оптимальная температура спекания ЦИ-3 для получения максимальных значений ρ и $\sigma_{изг}$) уплотнение при всех давлениях было равномерным, плотность и прочность были одинаково высокие. Когда этот порошок спекали при температуре 1600°C и малых давлениях, где плотность сырца была ниже, произошло быстрое превращение крупных конгломератов в крупные зерна. Керамика, таким образом, имела крупные приповерхностные дефекты-несплошности, которые и определили низкую прочность [9]. При высоких давлениях, когда плотность сырца была высокой и при этом за счет низкой прочности конгло-

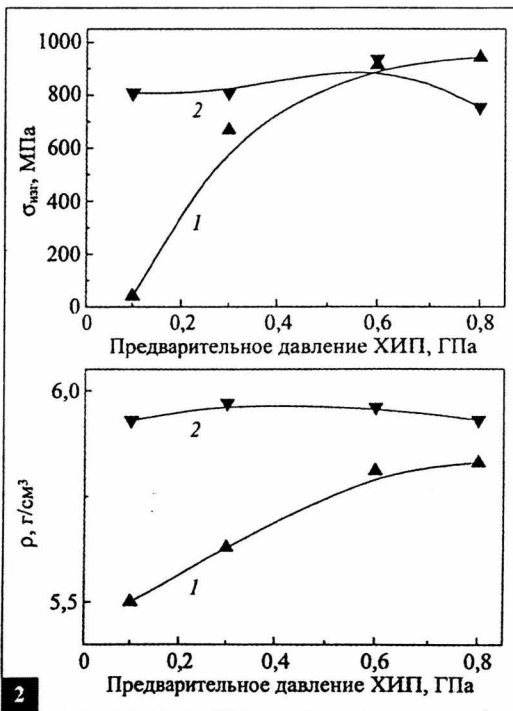
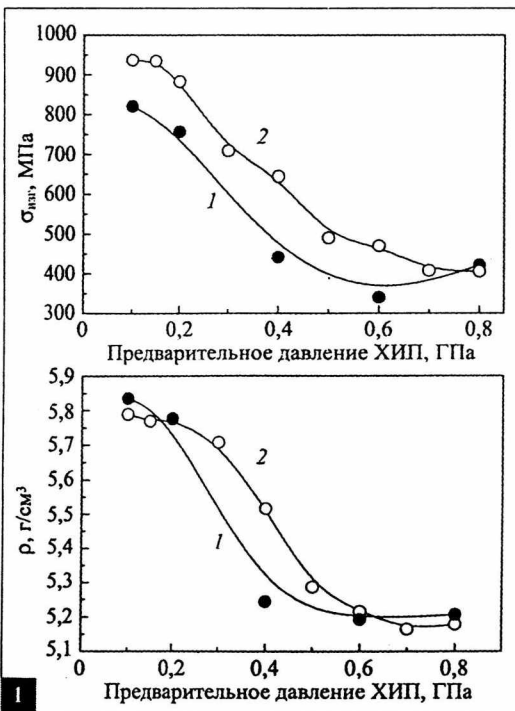


Рис. 1. Зависимость плотности ρ и предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ от давления предварительного ХИП для образцов серии 1. Температура спекания 1600 (1) и 1500°C (2)

Рис. 2. Зависимость плотности ρ и прочности $\sigma_{изг}$ от давления предварительного ХИП для образцов серии 2. Температура спекания 1600 (1) и 1500°C (2)

мерата однородной, керамика спеклась тоже однородно без крупных дефектов-несплошностей, что и выразилось в высокой прочности этих образцов.

При спекании порошка серии 2 при обеих температурах могло происходить следующее. Образцы, сформованные при низких давлениях, содержали малое количество быстроуплотняемых поликристаллических агрегатов, состоящих из мелких частиц, спекание шло медленно и равномерно, отсюда высокие показатели свойств. Когда давление ХИП было высоким, плотность сырца также была высокая, легкоуплотняемых поликристаллических агрегатов было много и они создали устойчивую арочную структуру. Это привело к тому, что материал при обеих температурах был перепечен, т.е. выросли крупные зерна вследствие активного спекания этих агрегатов с образованием крупных зерен и соответственно крупных пор — несплошностей, которые и определили низкие значения плотности и прочности.

Еще один экспериментальный факт, который необходимо отметить — образцы обеих серий при всех температурах спека-

ния и всех давлениях ХИП имели закрытую пористость. Отсюда следует, что, варьируя температуру обжига гидроксида и давления ХИП, можно получать керамику с различными свойствами. Это обстоятельство чрезвычайно важно с точки зрения применения керамики ЦИ-3. Если нужно изготовить лезвие, то важным является высокая плотность и малый размер зерна. Если нужно изготовить огнеупор, то керамика должна иметь крупное зерно и большие поры. Когда же стоит задача изготовления изделий инструментального назначения (например, фильеры для волочения цветных металлов), то некоторая пористость при сравнительно небольшом размере зерна способствует их длительному сроку службы. Это связано с тем, что сдвиговые напряжения, которые испытывают приповерхностные слои такой фильеры, аккомодируются фазовыми превращениями в приповерхностных порах, упрочняя при этом материал [10].

Авторы благодарят д-ра хим. наук А.Г. Белоусова и канд. хим. наук В.Г. Верещака за подготовку порошков, включающую в себя соосаждение и обжиг.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дудник Е.В., Зайцева З.А. и др. Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. 1993. № 7. С. 24–30.
2. Акимов Г.Я., Тимченко В.М., Лабинская Н.Г. Фазовые превращения при деформировании нанокристаллического порошка системы ZrO_2 – MgO // Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. научн. трудов ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины. — Киев. 1999. С. 157–162.
3. Акимов Г.Я. Явление самодетормирования при гидростатическом сжатии порошков, состоящих из ионно-ковалентных монокристаллов субмикронного размера // Физика твердого тела. 1996. Т. 38. № 2. С. 654–658.
4. Акимов Г.Я., Сторож В.В. Формирование свойств керамики из порошков MgO , полученной с использованием холодного изостатического прессования // Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 1–2. С. 47–50.
5. Акимов Г.Я., Чайка Э.В., Тимченко В.М. Механическая обработка компактов, полученных с использованием холодного изостатического прессования // Физика и техника высоких давлений. 1998. Т. 8. № 3. С. 26–30.
6. Авторское свидетельство СССР №1433804. Пресс-форма установки гидростатического прессования изделий из порошковых материалов // Сторож В.В., Акимов Г.Я. и др. // Открытия. Изобретения. 1991. № 3.
7. Alimov G. Ya., Timchenko V.M., Gorelik I.V. Effect of the cold isostatic pressing conditions on the properties of the powder compacts // Extended Abstracts Intern. Conf. on Shaping of Advanced Ceramics. 1995. April 25–27. Mol. Belgium. P. 47–51.
8. Stamovich E.B., Lange F.F. Densification behaviour of single-crystals and polycrystalline spherical particles of zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 11. P. 3368–3375.
9. Андриевский Р.А., Спусак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. изд. — Челябинск: Металлургия (Челябинское отд.), 1989. — 368 с.