

## Керамические композиты $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ из наноразмерных порошков. Структурные изменения и стабильность.

Дятлова Я.Г.

ООО «ВИРИАЛ», 194156, Россия, Санкт-Петербург, пр.Энгельса 27, к.143А, а/я 52

### Реферат

Растворным методом синтезированы наноразмерные композиционные порошки в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , состоящие из «мягких» агломератов размером до 150 нм со средним размером частиц 10-20нм. Порошки обеспечивают консолидацию методами LS, HP и SPS спекания. Показано, что HP и SPS спекание позволяют сохранять содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в решетке  $\text{ZrO}_2$ , обеспечивающее механическую и гидротермальную устойчивость корундо-циркониевой керамики

Керамика на основе диоксида циркония и его композиций с оксидом алюминия интенсивно изучается в течение последних 40 лет, и усилия разработчиков не ослабевают в силу присущего ей исключительного комплекса свойств с перспективой его дальнейшего повышения [1-4], включая решение проблемы сопротивления гидротермальным воздействиям [5].

В настоящей работе были поставлены задачи получения деагломерированных наноразмерных порошков в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , оценка их спекаемости различными методами консолидации и определение критериев устойчивости корундоциркониевой керамики (КЦК) к внешним воздействиям.

Работа состоит из трех связанных между собой частей: а) синтез нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\%\text{Y}_2\text{O}_3)$  осаждением из растворов солей по модифицированной методике [6], с последующей аттестацией и консолидацией методом PS для оценки их спекаемости б) консолидация наноразмерных порошков методом скоростного горячего прессования (HP) и методом SPS-спекания в) определение устойчивости КЦК к гидротермальным и механическим воздействиям.

Методика получения композиционных порошков для КЦК по растворной технологии, описанная ранее [6], была дополнена введением ПАВ и прокачкой суспензии после достижения заданного pH через ультразвуковую мельницу с регулируемой мощностью. Компактированные порошки спекались при температуре  $1550^\circ\text{C}$  и времени выдержки 2 ч. (на воздухе). Состав порошковой композиции перед спеканием:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -58,6 масс.%,  $\text{ZrO}_2$  -38,3 масс.%,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -3,1 масс.%, что соответствует 2,8 моль%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{ZrO}_2$ .

По указанному алгоритму был разработан оптимальный режим синтеза порошков, позволяющий получить наибольшую плотность (0,99 от теоретической), при котором после прокалики осадков ( $950^\circ\text{C}$ ) получались агломераты размером до 1,5 мкм (рис.1а), легко деагломерирующиеся в планетарной мельнице.

В результате получен наноразмерный композиционный порошок, состоящий из квазиоднородных «мягких» агломератов размером до 150нм, не содержащими крупных пор (рис.1б). Удельная поверхность композиционных порошков 91-95 м<sup>2</sup>/г, что соответствует среднему размеру частиц 10-20нм, фазовый состав ( $\gamma\text{-}\theta$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+t-ZrO}_2$ .

Горячее прессование проводилось в температурном диапазоне  $1450\text{-}1550^\circ\text{C}$  при скорости подъема температуры приблизительно 200 град/мин и конечном давлении 35 МПа. SPS-спекание проводилось в температурном диапазоне  $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$  при тех же параметрах скорости подъема температуры и конечном давлении, что и при горячем прессовании. Были выбраны оптимальные, с точки зрения конечной плотности и механических свойств, температуры: для горячего прессования –  $1550^\circ\text{C}$ , для SPS-спекания -  $1350^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав КЦК, а также параметры решетки t-  $\text{ZrO}_2$  в исходном состоянии определяли методами XRD, параметры микроструктуры методами SEM. Количественный анализ фаз  $\text{ZrO}_2$  проводился по рентгеновским дифракционным линиям  $(111)_m$ ,  $(111)_m$ ,  $(111)_t$ ,  $(400)_t$ ,  $(004)_t$  и  $(111)_c$ ,  $(400)_c$ . Параметры решетки и показатель тетрагональности (с/а) t-  $\text{ZrO}_2$  определяли по дифракционным линиям  $(004)_t$  и  $(400)_t$ . Результаты фазового анализа в сопоставлении с физико-механическими показателями КЦК, полученных при оптимальных температурах приведены в таблице 1. Рентгеновский метод использовался также для получения независимой оценки фактического содержания стабилизатора в решетке тетрагональной фазы по величине с/а [7].

Для всех микроструктур характерно достаточно равномерное распределение основных компонент, обусловленное совокупностью примененных технологических приемов, указанных выше. В PS-методе размер зерна  $\text{ZrO}_2$  – 0.4-0.5 мкм,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.9-1.0 мкм. Присутствие с-  $\text{ZrO}_2$  значительно. В HP-методе размер зерна  $\text{ZrO}_2$  – 0,3-0.4мкм,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.8-0,9 мкм. Кубической фазы мало. Важно подчеркнуть, что несмотря на присутствие в микроструктуре зон совместной локализации зерен  $\text{ZrO}_2$ , генезис которых

связан с «мягкими» агломератами, их размер невелик. Зерно  $ZrO_2$  в процессе спекания приобрело только субмикронный масштаб (рис.2). При SPS–спекании размер зерна превысил субмикронный уровень:  $ZrO_2$  – 0,4 – 1,0 мкм,  $Al_2O_3$  – 0,7- 2,0 мкм. Процесс свободного спекания, проходящий за большие временные промежутки стимулировал фазовые трансформации  $t \rightarrow m$  и  $t \rightarrow c$ . Во время протекания процесса горячего прессования эти фазовые переходы оказались заблокированными. Прочностные характеристики КЦК, полученных горячим прессованием и свободным спеканием отличаются примерно в полтора раза (1050 МПа и 730 МПа, соответственно). Такое соотношение прочностных показателей можно связать с фазовым составом, содержанием стабилизатора, однородностью межкристаллитных границ .

Способность КЦК к сопротивлению механическим воздействиям моделировалась при дроблении до крупности 50 мкм, а к гидротермальным – при испытании в автоклаве ( $\tau = 15$  ч,  $t = 130^\circ C$ ). На рис. 3 приведено сравнение зависимостей степени ( $t \rightarrow m$ ) превращения при дроблении от показателя тетрагональности ( $c/a$ ) для образцов КЦК различного генезиса и свободно спеченного диоксида циркония. Следует отметить практическое совпадение  $c/a$  для КЦК, полученных методами НР и SPS и  $ZrO_2$  – керамики, спеченной при  $1350^\circ C$  из порошка Tosoh 3Y-E. Напротив, КЦК, полученный свободным спеканием, менее устойчив. Его показатель тетрагональности равен 1,0178 и при одинаковом воздействии степень его превращения (доля образующейся моноклинной фазы) превосходит КЦК, полученный НР и SPS-методами почти в три раза. Результаты диагностики структуры КЦК (X-ray метод) после проведения гидротермальных испытаний приведены в таблице 2 .

Необходимо отметить разительное отличие степени деградации структуры КЦК, полученных свободным спеканием и НР и SPS методами. Во втором случае структурное состояние поверхности КЦК остается почти неизменным, что практически соответствует  $ZrO_2$ -керамике, спеченной из порошка Tosoh 3Y-E по режиму, рекомендованному производителем для получения стойкого в водной среде материала. Таким образом, эффективное торможение процессов деградации КЦК при гидротермальных воздействиях определяется в первую очередь содержанием стабилизатора  $Y_2O_3$  в решетке  $t-ZrO_2$  , причем величина  $c/a$  фактически является критерием устойчивости материала к внешним воздействиям.

#### Выводы

1. Растворными методами получены практически деагломерированные наноразмерные порошки  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ , обеспечивающие однородную гетерофазную микроструктуру и высокий уровень спекаемости PS, НР и SPS методами.

2. Механическая и гидротермальная устойчивость КЦК определяются в первую очередь содержанием стабилизатора  $Y_2O_3$  в решетке  $ZrO_2$  , которое должно быть на уровне не менее 2,8% моль. Величина показателя тетрагональности фактически является критерием устойчивости материала к механическим и гидротермальным воздействиям и не должна превышать 1,0156.

3. Методами скоростного НР и SPS получена КЦК с высоким содержанием  $Y_2O_3$  в решетке  $ZrO_2$  , обеспечивающим механическую и гидротермальную устойчивость материала для применения в триботехнических изделиях и режущем инструменте нового поколения.

#### Список литературы

1. В.Я. Шевченко, С.М.Баринов Техническая керамика М., Наука, 1993, 186 с.
2. Е.С.Лукин, и др. Нанопорошки для получения оксидной керамики нового поколения // Новые Огнеупоры. – 2009, №11. – С.29-34.
3. Л.И.Подзорова, и др. Микроструктура керамики системы  $Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2$ . // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005, № 11. – С.2-5.
4. Lin Mei, and others Fabrication of nanostructure  $Al_2O_3/ZrO_2 (Y_2O_3)$  eutectic by combustion synthesis melt-casting under ultra-high gravity //Materials Letters. - 2010. - V. 64, №1. - P. 68-70
5. Chevalier et al. The tetragonal- monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trend. Journal of American Ceramic Society. – 2009. – V. 92, №9. – P.1901-1920
- Дятлова Я.Г. et al. Инструментальная керамика на основе композиции  $Al_2O_3-ZrO_2-TiCN$  / Порошковая металлургия. - 2010, в печати
7. Ya. Dyatlova et al. Structure evolution in  $Al_2O_3 - ZrO_2(Y_2O_3)$  ceramic composites //12<sup>th</sup> International Ceramics Congress CIMTEC 2010

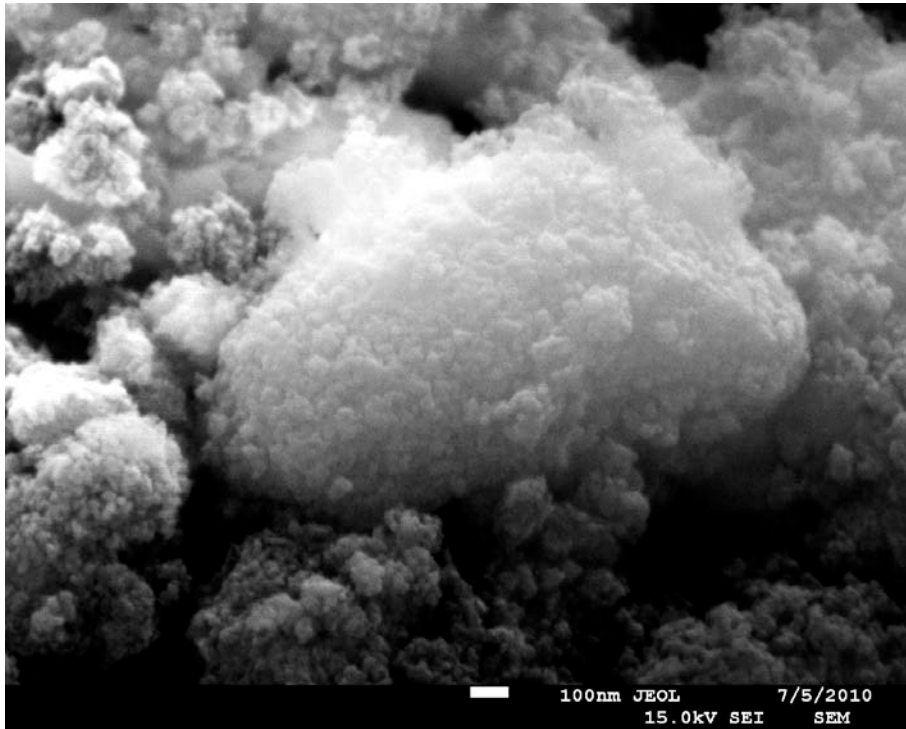


Рис.1а агломерат  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  ( x 50 000)

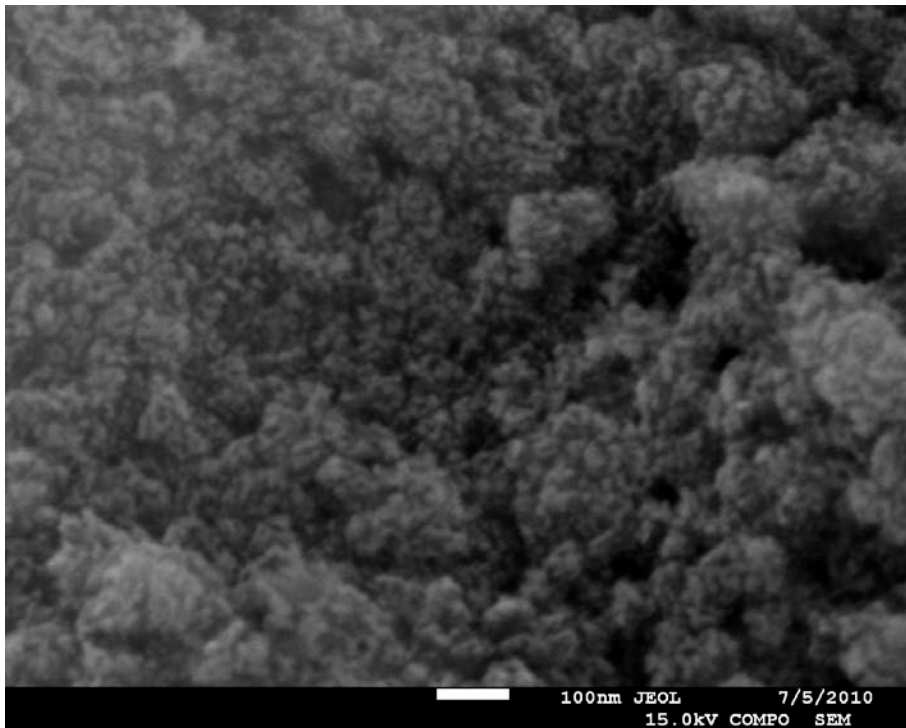
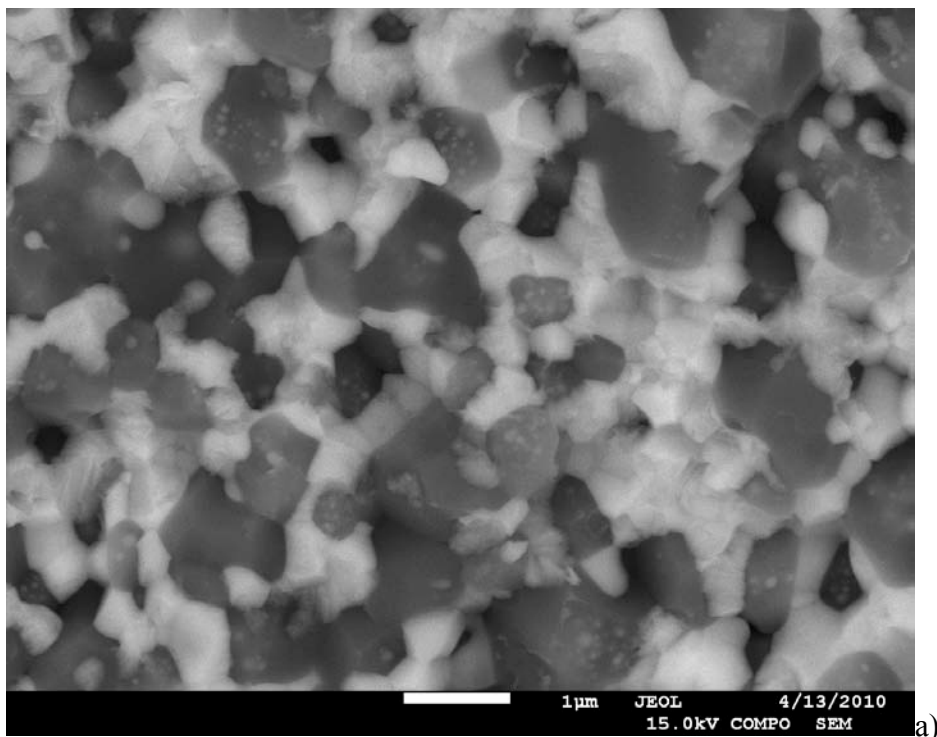
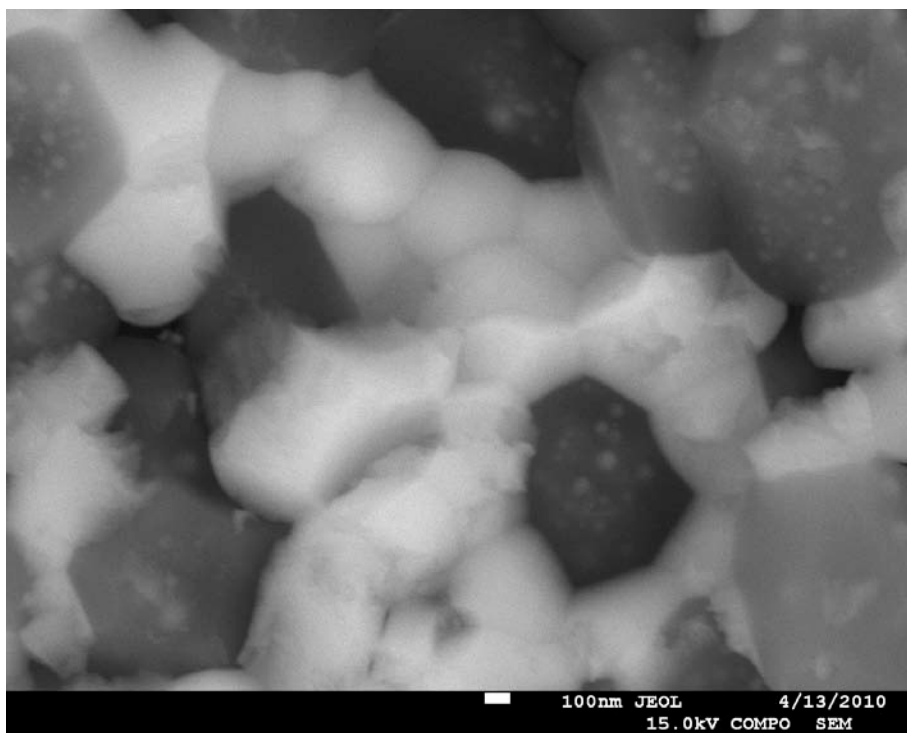


Рис.1б микроструктура составных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  после деагломерирования ( x 95 000,)



a)



b)

Рис.2 микроструктура КЦК, полученного методом горячего прессования при  $t = 1500^{\circ}\text{C}$ , (x 14 000) - а (x 33 000) - б



Рис.3 Зависимость степени ( $t \rightarrow m$ ) превращения от показателя тетрагональности ( $c/a$ )  $ZrO_2$ (1) и КЦК (2)

Таблица 1. Результаты фазового анализа

режим спекания	T, °C	Фазовый состав		показатель тетрагональности $c/a$	содержание $Y_2O_3$ % моль	$\sigma_{\text{изгиба}}$ МПа	$H_V$ , ГПа	$K_{IC}$ , МПа $m^{0.5}$
		Содержание m- $ZrO_2$ , %	Содержание c- $ZrO_2$ , %					
PS	1550	5	20	1,0178	2,0	730	13	7
HP	1500	1.5	< 5	1,0156	2,7	1050	17	8
SPS	1350	< 1	< 5	1,0145	2,8	1020	17	8

Таблица 2. Фазовый состав содержание стабилизатора, физико-механические характеристики КЦК

режим спекания	T, °C	показатель тетрагональности $c/a$	содержание $Y_2O_3$ % моль	содержание m- $ZrO_2$ , %	
				исходный материал	после обработки
PS	1550	1,0178	2,0	5	45
HP	1500	1,0156	2,7	< 0.5	2
SPS	1350	1,0145	2,8	< 0.5	2