

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК

### Дилатометрические исследования процессов спекания композиционной керамики из ультрадисперсных порошков системы $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ при различных температурно-временных режимах обжига\*

А.П. Суржиков<sup>1</sup>, Т.С. Франгульян<sup>1</sup>, С.А. Гынгазов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неразрушающего контроля Национального исследовательского Томского политехнического университета, пр. Ленина 30, Томск, Россия. E-mail: ghyngazov@tpu.ru  
Статья поступила 9.08.2012, принята 19.11.2012

*Методом дилатометрии исследованы кинетические закономерности спекания композиционной керамики  $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$  из ультрадисперсных порошков, синтезированных Сибирским химическим комбинатом. Показано, что в режиме нагрева спекание композиционной керамики проходит в несколько стадий, которые тесно связаны с протекающими при этом структурно-фазовыми преобразованиями в композиционной порошковой смеси. При температуре обжига  $T > 1500$  °C и длительных изотермических выдержках развиваются негативные процессы, приводящие к нежелательным явлениям расширения керамики в процессе изотермической выдержки и растрескиванию при охлаждении.*

**Ключевые слова:** композиционная керамика, ультрадисперсные порошки, метод дилатометрии, циркониевая керамика.

### Dilatometric research into the sintering processes of composite ceramics made of $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ system ultradispersed powders under various temperature-time burning conditions

A.P. Surzhikov<sup>1</sup>, T.S. Frangul'yan<sup>1</sup>, S.A. Gyngazov<sup>1</sup>

Institute of Non-Destructive Testing, National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk, Russia  
E-mail: ghyngazov@tpu.ru  
The article received 9.08.2012, accepted 19.11.2012

*By means of dilatometry method, the kinetic mechanisms of sintering  $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$  composite ceramics made of ultradispersed powders synthesized by Siberian Chemical Complex have been examined. It has been shown that under the heating conditions the composite ceramics sintering occurs in several stages, which are closely connected with structural and phase transformations in the composite powder mixture. At the burning temperature  $T > 1500$  °C and long isothermal ageing, some negative processes leading to undesirable expansion of ceramics in the isothermal ageing process and cracking on cooling arise.*

**Keywords:** composite ceramics, ultradispersed powders, dilatometry method, zirconium ceramics.

**Введение.** Среди большого разнообразия композиционных керамических материалов инструментального и конструкционного назначения особый интерес вызывают структуры на основе системы  $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ , представляющие собой сплав зерен частично стабилизированного окисью иттрия диоксида циркония и корунда  $Al_2O_3$  [1 – 6]. В таких структурах может реализоваться не только присущий диоксиду циркония механизм полиморфного (трансформационного) упрочне-

ния, но и механизм дисперсионного упрочнения, обусловленный присутствием в композите дискретных частиц корунда.

Улучшение механических свойств циркониевой керамики при армировании ее дискретными частицами корунда достигается за счет действия целого ряда факторов. Корунд характеризуется повышенными значениями модуля упругости и твердости, а также меньшим коэффициентом линейного расширения. Присутствие его в керамической матрице из диоксида циркония способствует сохранению больших сжимающих напряжений, которые могут оказывать позитивное влияние на прочностные свойства композита в силу следующих причин. Они могут увеличивать сопротивляе-

\* Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК № 16.513.11.3031.

мость материала распространению трещин. Движущаяся в композите трещина, встречая на своем пути зерна корунда, меняет траекторию, способна разветвляться, приводя тем самым к повышению диссипации энергии при разрушении. Кроме того, сжимающие напряжения уменьшают вероятность тетрагонально-моноклинного полиморфного превращения зерен диоксида циркония и способствуют сохранению в композите тетрагональной фазы  $ZrO_2$ . Поскольку твердость корунда выше, чем диоксида циркония, то присутствие его в композите должно вызывать повышение твердости керамики.

Поэтому есть все основания считать, что композиционная керамика на основе системы  $ZrO_2$  (Y)- $Al_2O_3$  должна обладать рядом таких чрезвычайно важных достоинств, как повышенные прочность и трещиностойкость.

Общеизвестно, что способ синтеза порошка оказывает значительное влияние на протекание процессов консолидации порошковой массы при спекании и в итоге определяет свойства конечного продукта.

Целью данной работы являлось исследование методом dilatометрии кинетических закономерностей спекания композиционной керамики  $ZrO_2$  (Y)- $Al_2O_3$  из ультрадисперсных порошков, синтезированных Сибирским химическим комбинатом методом [7] разложения водных растворов азотнокислых солей металлов в плазме высокочастотного разряда.

Методика эксперимента. Керамика спекалась из композиционных порошков состава (в масс. %): 20  $Al_2O_3$ -80 ( $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ). Для стабилизации диоксида циркония в его кристаллическую решетку вводилось 3 моль%  $Y_2O_3$ . Данные о химическом составе порошков даны заводом-производителем. Для улучшения морфологии порошков перед компактированием они подвергались механической обработке по методике, предложенной в работе [15], суть которой заключалась в предварительном компактировании порошков при давлении 500 МПа и последующем их механическом размельчении. Образцы для спекания формовали сухим одноосным статическим прессованием в виде таблеток диаметром 9 мм и толщиной 3-4 мм при давлении  $P = 150$  МПа. Плотность компакта составляла  $2,65$  г/см<sup>3</sup>.

Кинетика уплотнения исследуемых образцов в процессе их нагрева с постоянной скоростью и последующей изотермической выдержкой исследовали с помощью высокочувствительного dilatометра DIL 402 C фирмы NETZSCH (Германия).

Полученные зависимости корректировали с целью учета влияния нагрева на измерительную систему. Для этого в идентичных экспериментальных условиях с использованием корундовых эталонов измеряли базовые линии.

Нагревание до температуры спекания  $T = (1300-1600)$  °C осуществляли в воздушной среде со скоростью 20 град./мин. Охлаждение проводили со скоро-

стью 10 град./мин. Плотность спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания в спирте на весах Shumadzu AUW-220 D, оснащенных для этих целей специальной приставкой.

Рентгенофазовый анализ исследуемых порошков и спеченной керамики проводили на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного  $Cu K_{\alpha}$ -излучения. Микротвердость образцов измеряли с помощью микротвердомера ZHV1M фирмы Zwick (Германия).

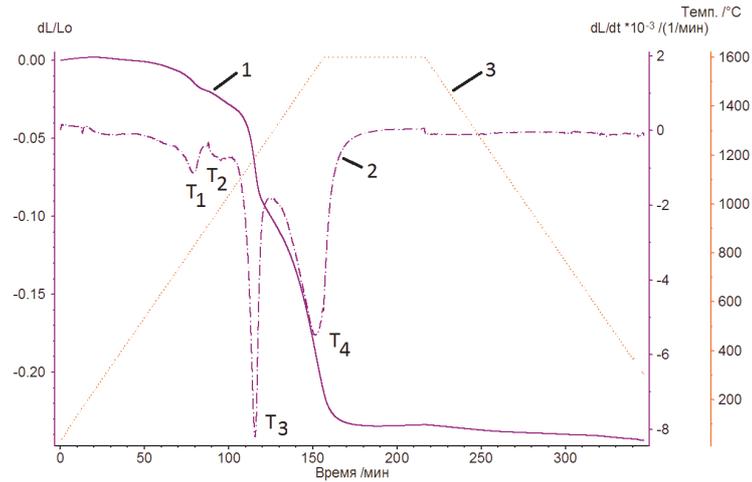
**Экспериментальные результаты.** Согласно данным РФА синтезированный методом плазмохимии порошковый нанокompозит представлял собой механическую смесь, состоящую из наночастиц диоксида циркония и аморфного оксида алюминия, который находится в метастабильном состоянии. При этом для диоксида циркония была характерна тетрагональная модификация. В структуре порошков системы  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  возможно присутствие в виде отдельной метастабильной фазы тройного твердого раствора на основе тетрагональной модификации  $t-ZrO_2$ , содержащего ионы иттрия и алюминия. За счет гетеровалентного замещения ионов циркония ионами алюминия дефектность решетки диоксида циркония увеличивается. Тем самым достигается дополнительная стабилизация его высокотемпературных модификаций.

На рис. 1 представлена dilatограмма спекания композиционной керамики при  $T = 1600$  в течение 1 часа.

Прежде всего следует отметить, что спекание композиционной керамики носит многостадийный характер. Заметное уплотнение начинается при  $T \approx 600$  °C. При нагреве на усадочной кривой композита четко выделяются несколько температурных участков с максимальными скоростями усадки, приходящимися на температуры  $T_1 = 830$  °C,  $T_2 = 1000$  °C,  $T_3 = 1250$  °C и  $T_4 = 1550$  °C.

Доля усадки компакта в области температур  $T = (600-1100)$  °C мала. Изменение размеров образцов в указанном температурном интервале, вероятнее всего, связано с удалением адсорбатов, связанной воды и со структурными трансформациями метастабильных состояний оксида алюминия. Основной вклад в усадку композиционных компактов при их спекании вносят более высокотемпературные стадии.

По своему температурному положению стадия усадки нанокompозита с  $T_3 = 1250$  °C хорошо совпадает со стадией усадки, характерной для спекания циркониевой керамики [8]. Из этого можно сделать вывод о том, что основной вклад в уплотнение исследуемого композита в пределах температурного диапазона  $T = (1100-1300)$  °C вносят процессы консолидации порошковой системы, протекающие в пределах фазы диоксида циркония.



**Рис. 1.** Дилатограмма спекания композиционной керамики  $ZrO_2-Al_2O_3$  при скорости нагрева 10 град./мин: 1 – линейная усадка, 2 – скорость усадки, 3 – температурный режим спекания.

На дилатометрической кривой усадки при  $T=1280\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается перегиб. Нами установлено, что при этой температуре происходит кристаллизация низкоплотного аморфного оксида алюминия с образованием высокоплотной фазы корунда  $\alpha - Al_2O_3$ . Поэтому есть основание считать, что он связан с протеканием данного процесса. При  $T > 1300\text{ }^\circ\text{C}$  усадка в области наиболее высокотемпературной стадии ( $T_4 = 1550\text{ }^\circ\text{C}$ ) определяется процессами, протекающими в композите, представленном кристаллическими фазами диоксида циркония и корунда.

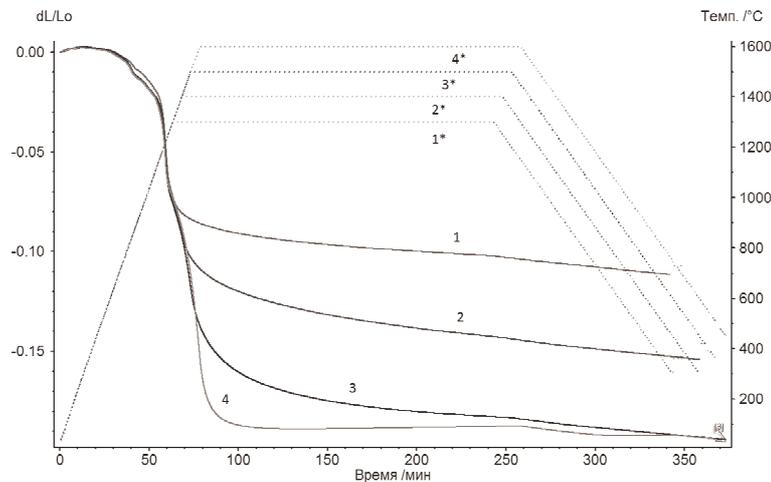
Сравнение дилатометрических зависимостей, полученных при различных режимах обжига нанокompозитов (рис. 2), показало, что при температуре спекания  $T = 1300\text{ }^\circ\text{C}$  их усадка чрезвычайно мала и включает в себя только первые две стадии.

Даже длительные изотермические выдержки при этих температурах не приводят к существенному уплотнению образцов. Связано это с более низкой диффузионной подвижностью ионов оксида алюминия по сравнению с диффузионной подвижностью ионов в диокси-

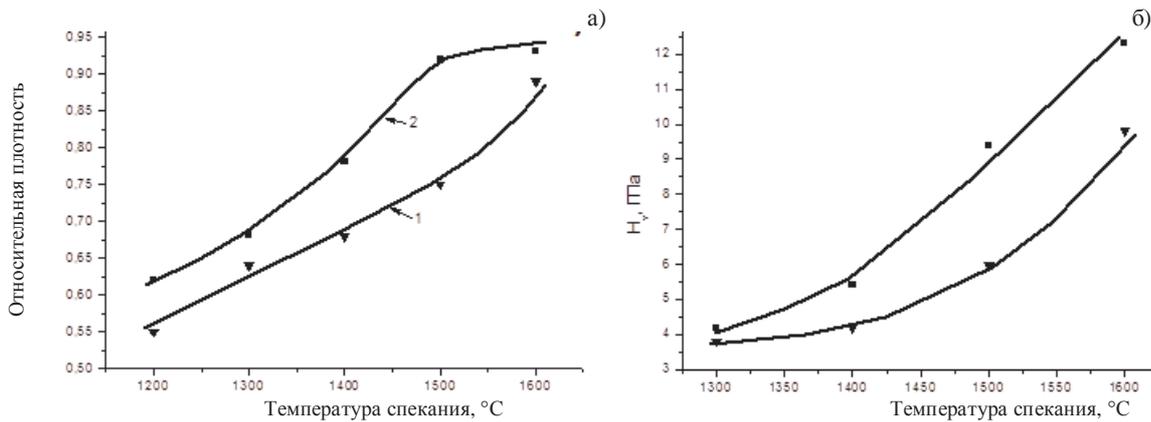
де циркония. Поэтому для спекания нанокompозита  $ZrO_2-Al_2O_3$  требуются более высокие температуры.

С повышением температуры спекания нанокompозита увеличивается усадка, приходящаяся на стадию нагрева. Но при этом, в отличие от диоксида циркония, доля усадки в области изотермической выдержки вплоть до  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$  сначала растет, а затем при  $T > 1500\text{ }^\circ\text{C}$  она уменьшается.

Кроме того хорошо видно, что при температуре спекания  $T = 1600\text{ }^\circ\text{C}$  по мере увеличения времени спекания наблюдается расширение образца. Этот эффект в нанокompозите менее явно выражен и проявляется при более высоких температурах, чем при спекании циркониевой керамики [8]. Это вполне объяснимо, так как корунд характеризуется более высокими значениями твердости и модуля упругости. Поэтому присутствие фазы корунда в композите должно снижать пластичность образца и препятствовать его расширению. Следует также отметить, что при охлаждении композитов, спеченных в течение трех часов при  $T = 1500$  и  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , на дилатометрических кривых отмечается появление изломов и скачков, свидетельствующих о растрескивании керамики.



**Рис. 2.** Кинетические зависимости линейной усадки ( $\Delta L/L_0$ ) (кривые (1-4) композиционных компактов при нагреве до температур  $1300-1600\text{ }^\circ\text{C}$  и длительности изотермической выдержки 3 ч: 1 –  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 –  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 –  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ; 4 –  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ; 1\* – 4\* – тепловые режимы обжига.



**Рис. 3.** Зависимости относительной плотности (а) и микротвердости (б) композиционной керамики от температуры спекания; кривые 1, 2 – время изотермической выдержки 0 и 3 ч соответственно.

На рис. 3 приведены зависимости относительной плотности (рис. 3 а) и микротвердости (рис. 3 б) керамики от температуры спекания при нулевой (кривые 1) и трехчасовой изотермической выдержке (кривые 2). Относительная плотность спеченных керамических образцов рассчитана на основании данных РФА.

Представленные на рис. 3 закономерности свидетельствуют об увеличении относительной плотности и микротвердости композита с ростом температуры и длительности обжига. Следует отметить, что в области повышенных температур спекания ( $T > 1500$  °C) увеличение длительности изотермической выдержки оказывает меньшее влияние на плотность керамики, чем на ее микротвердость.

Согласно данным электронной микроскопии повышение температуры обжига сопровождается существенным ростом размера зерна. Керамика, спеченная в течение 3-х часов при  $T = 1500$  °C и  $1600$  °C, имела средний размер зерен, равный  $\approx 0.5$  мкм и  $1,1$  мкм соответственно. В соответствии с законом Холла-Петча, диспергирование зеренной структуры (уменьшение размера зерен) должно приводить к росту твердости поликристаллических материалов. Полученные нами результаты свидетельствуют об обратном. Керамика с большим размером зерна имела более высокую микротвердость, чем мелкозернистая. Очевидно, в данном случае другие факторы, связанные с дефектностью структуры, оказывают более существенное влияние на твердость композита, чем размер зерна. Видимо, продолжительные выдержки при температуре спекания  $T = 1600$  °C обеспечивают формирование прочных межзеренных границ, которые влияют на прочностные характеристики материала. При хорошо организованных границах зерен деформация их поверхностных слоев затруднена, что может быть причиной повышенной твердости материала.

Из всей совокупности экспериментальных результатов следует, что термическое спекание композита на основе диоксида циркония при низких температурах не позволяет получать керамику с высокими структурными и прочностными характеристиками. При использовании температур обжига  $T > 1500$  °C и длительных изотермических выдержках развиваются негативные процессы, приводящие к нежелательным явлениям

расширения керамики в процессе изотермической выдержки и ее растрескивания при охлаждении.

На основании полученных результатов определен оптимальный режим спекания композита из ультрадисперсных плазмохимических порошков:  $T = 1550$ – $1600$  °C, время спекания 1 час. Он обеспечивает получение керамики с пористостью порядка 7-8 % и микротвердостью на уровне 12 ГПа. Средний размер зерен при этом составлял около  $960 \pm 40$  нм, а средний размер кристаллитов (субзерен) равнялся 57 нм.

#### Выводы

1. В режиме нагрева спекание композиционной керамики протекает в несколько стадий, которые тесно связаны с протекающими при этом структурно-фазовыми преобразованиями в композиционной порошковой смеси  $ZrO_2$  (Y)– $Al_2O_3$ . Определяющий вклад в усадку композита при нагреве вносят высокотемпературные стадии с максимальной скоростью уплотнения  $T = 1250$  °C и  $T = 1550$  °C.

2. При использовании температур обжига  $T > 1500$  °C и длительных изотермических выдержках развиваются негативные процессы, приводящие к нежелательным явлениям расширения керамики в процессе изотермической выдержки и ее растрескивания при охлаждении.

3. При оптимальном режиме спекания ультрадисперсных плазмохимических порошков  $ZrO_2$  (Y)– $Al_2O_3$  получена композиционная керамика с пористостью порядка 7-8 % и микротвердостью на уровне 12 ГПа. Средний размер зерен и кристаллитов при этом составлял около  $960 \pm 40$  нм и  $57 \pm 4$  нм соответственно.

#### Литература

1. Naglieri V., Palermo P., Montanaro L. Prepagation and characterization of alumina-doped powders for the design of multi-phase nanocomposites // Therm Anal Calorim. 2009. Vol. 97(1). P. 231-7.
2. Hannik RHJ, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in Zirconia –Containing ceramics // Am Ceram Soc. 2000. Vol. 83(3). P.461-87.
3. Moraes M.C., Elias C.N., Filho J.D., Oliveira L.G. Mechanical Properties of alumina – zirconia composites for ceramic abutments// Mater Res. 2004. № 7(4). P. 643-49.
4. Santos C. Teixeira LHP, Daguano JKMF, Rgero SO, Strecker K, Elias CN. Mechanical properties and cytotoxicity of 3Y-TZP bioceramics

reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles // Ceramic International. 2009. № 35. P.709.

5. **Guimares FAT, Silva KL, Trombini V.** Correlation between microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ ZrO<sub>2</sub> nanocomposites // Ceramic International. 2009. Vol. 35. P. 741-45.

6. **Tuan WH, Chen RZ, Wang TC.** Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ ZrO<sub>2</sub> composites // Eur Ceram Soc. 2002. Vol. 22. P. 2827-33.

7. **Ларин В.К., Кондаков В.М., Малый Е.Н. Матюха В.А., Дедов Н.В.** и др. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения // Изв. Вузov. Цветная металлургия. 2003. № 5. С. 59-64.

8. **Суржиков А.П., Франгульян Г.С., Гынгазов С.А., Власов В.А., Васендина Е.А.** Структурно-фазовое состояние ультрадисперсных плазмохимических порошков диоксида циркония // Наноматериалы и наноструктуры. 2012. Т.3, №1. С.14-17.

2. **Hannik RHJ, Kelly PM, Muddle BC.** Transformation toughening in Zirconia –Containing ceramics // Am Ceram Soc. 2000. Vol. 83(3). P.461-87.

3. **Moraes M.C., Elias C.N., Filho J.D., Oliveira L.G.** Mechanical Properties of alumina – zirconia composites for ceramic abutments// Mater Res. 2004. № 7(4). P. 643-49.

4. **Santos C.** Teixeira LHP, Daguano JKMF, Rgero SO, Strecker K, Elias CN. Mechanical properties and cytotoxicity of 3Y-TZP bioceramics reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles // Ceramic International. 2009. № 35. P.709.

5. **Guimares FAT, Silva KL, Trombini V.** Correlation between microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ ZrO<sub>2</sub> nanocomposites // Ceramic International. 2009. Vol. 35. P. 741-45.

6. **Tuan WH, Chen RZ, Wang TC.** Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ ZrO<sub>2</sub> composites // Eur Ceram Soc. 2002. Vol. 22. P. 2827-33.

7. **Larin V.K., Kondakov V. M., Malyi E.N., Matyuha V.A., Dedov N.V.** Plazmohimicheskiy sposob polucheniya ultradispersnyh (nano) poroshkov okcidov metallov I perspektivnye napravleniya ih primeneniya. Izv. Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. 2003, №5, s. 59-64

8. **Суржиков А.П., Франгульян Г.С., Гынгазов С.А., Власов В.А., Васендина Е.А.** Структурно-фазовое состояние ультрадисперсных плазмохимических порошков диоксида циркония // Наноматериалы и наноструктуры. 2012. Т.3, №1. С.14-17.

## References

1. **Naglieri V., Palmero P., Montanaro L.** Prepagation and characterization of alumina-doped powders for the design of multi-phase nanocomposites // Therm Anal Calorim. 2009. Vol. 97(1). P. 231-7.

УДК 674.416

# Предсказательное моделирование поверхностей, формируемых при раскрое круглого лесоматериала

Н.О. Бегункова<sup>1</sup>, С.П. Исаев<sup>1</sup>, О.И. Бегунков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тихоокеанский государственный университет, ул. Тихоокеанская 136, Хабаровск, Россия. E-mail: natali-beg@mail.ru  
Статья поступила 13.07.2012, принята 15.11.2012

*В статье отражены теоретические основы метода виртуального раскроя круглых лесоматериалов на заготовки для строгания в технологии получения строганного шпона. Известно, что вид получаемого строганного шпона во многом зависит от принятого метода продольного раскроя круглых лесоматериалов (кряжей). В работе предлагается метод трехмерного моделирования, обеспечивающий создание объемной метрической модели круглого лесоматериала, в которой отражена его внутренняя макроструктура, в частности, годичные слои. При этом принято, что форма круглого лесоматериала имеет форму усеченного параболоида вращения, а ширина годичных слоев изменяется по радиусу кряжа. Полученная математическая модель позволяет осуществлять виртуальный продольный раскрой кряжа под любым углом к его продольной оси, отображать более реальную текстуру поверхности древесины в плоскости реза по сравнению с формой кряжа в виде усеченного конуса и тем самым более точно прогнозировать вид шпона и его текстуру.*

**Ключевые слова:** круглые лесоматериалы, годичный слой, строганный шпон, вид шпона, текстура древесины, модель, виртуальный раскрой.

## Predictive modeling of surfaces formed under round timber dressing

N.O. Begunkova<sup>1</sup>, S.P. Isaev<sup>1</sup>, O.I. Begunkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pacific National University, 136, Tikhookeanskaya str., Khabarovsk, Russia. E-mail: natali-beg@mail.ru  
The article received 13.07.2012, accepted 15.11.2012

*The article reflects theoretical fundamentals for the virtual round timber dressing method into hewn blanks to be planed in the crossband veneer technique. The crossband veneer type is known to be dependent on the accepted ripping method (round logs). The paper proposes the 3D modeling method aiming at the development of round timber solid metric model, which reflects its internal macrostructure, in particular, its growth-rings. Besides, round timber is considered to have the form of the truncated paraboloid of revolution, with annual ring width changing radially. The obtained mathematical model enables to fulfil the virtual round timber dressing at any angle to its longitudinal axis, reflect more real surface texture in the cutting plane as compared to the truncated cone round log, and thereby predict the veneer type and its texture more accurately.*