

УДК: 666.3

## Изучение процессов консолидации ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония при обжиге в интервале температур 1300 ... 1600 °С\*

А.П. Суржиков<sup>а</sup>, С.А. Гынгазов<sup>б</sup>, Т.С. Франгульян<sup>с</sup>

НИ «Томский политехнический университет», пр. Ленина 30, Томск, Россия

<sup>а</sup>surzhikov@tpu.ru, <sup>б</sup>ghyngazov@tpu.ru

Статья поступила 13.01.2013, принята 07.05.2013

*Методом dilatometрии исследованы кинетики усадки компактированных ультрадисперсных порошков диоксида циркония при термическом обжиге. Порошки диоксида циркония состава  $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$  были подготовлены с использованием плазмохимических методов синтеза. Измерение линейной усадки прессовок проводилось в интервале температур (1300-1600) °С. Изотермическая продолжительность этапа при всех температурах составляла 0; 0,5; 1; 3 часа. Было показано, что кривая усадки при нагревании стабилизированного диоксида циркония компактов носит одностадийный характер. В изотермическом режиме спекания при температурах выше  $T = 1500$  °С имело место расширение керамических образцов. Было установлено, что спекание циркониевой керамики при температурах выше 1500 °С и длительности обжига 0,5-1 час. приводит к снижению ее плотности и микротвердости. Установлена оптимальная температура спекания циркониевой керамики  $T = 1400$  °С, а также длительность изотермической выдержки – 3 часа.*

**Ключевые слова:** ультрадисперсные порошки, диоксид циркония, dilatometрия, спекание керамики.

## Study of consolidation processes of ultradisperse powder of stabilized zirconium oxide by firing within the temperature range from 1300 to 1600 °C

A.P. Surzhikov<sup>а</sup>, S.A. Gyngazov<sup>б</sup>, T.S. Frangul'yan<sup>с</sup>

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk, Russia

<sup>а</sup>surzhikov@tpu.ru, <sup>б</sup>ghyngazov@tpu.ru

Received 13.01.2013, accepted 07.05.2013

*The shrinkage kinetics of compacted ultrafine zirconia powders under thermal firing has been investigated by dilatometry method. Zirconia powders  $ZrO_2 - 3 \text{ mol. \% } Y_2O_3$  were prepared using plasma-chemical team. The measurement of compacts linear shrinkage was carried out within the temperature range (1300 - 1600) °C. The isothermal stage duration at all temperatures was 0, 0.5, 1, 3 hours. It has been shown that the shrinkage curve under the stabilized zirconia compacts heating is single-staged. The expansion of ceramics samples took place under the isothermal sintering regime at temperatures above  $T = 1500$  °C. It was found that zirconia ceramics sintering at temperatures more than 1500 °C and firing duration of 0.5-1 hour reduced its density and microhardness. It has been revealed that the optimum sintering temperature of zirconia ceramics is  $T = 1400$  °C, and the isothermal stage duration being 3 hours.*

**Keywords:** ultrafine powders, zirconia oxide, dilatometry, sintering of ceramics.

**Введение.** В настоящее время сложилась устойчивая тенденция смещения приоритета в использовании в различных отраслях науки и техники материалов от металлов и сплавов к керамике. При этом по широте применения ведущее место занимает керамика, получаемая на основе диоксида циркония, – в силу присущего этому материалу явления полиморфизма, обеспечивающего повышенную трещиностойкость [1 – 3]. Причем использование ультрадисперсных порошков (УДП) при производстве открывает новые перспективы

для дальнейшего значительного повышения эксплуатационных свойств этого материала.

Применение УДП для получения керамики с высокими прочностными характеристиками является необходимым, но далеко не достаточным условием. На формирование комплекса физико-механических свойств керамических структур огромное влияние оказывает процесс спекания приготовленных порошковых компактов, который является заключительной стадией в технологии производства керамических изделий. С ростом температуры увеличивается диффузионная подвижность компонентов вещества. При этом движущей силой спекания является снижение поверхностной

\*Работа выполнена в рамках НИР по госзаданию «Наука» (регистрационный номер 7.1122.2011 от 23.11.2011)

энергии порошков. Необходимо стремиться понизить температуру спекания и длительность этого процесса, чтобы ограничить рекристаллизационный рост зерен и сохранить их малый размер. Но при этом плотность спеченной керамики должна удовлетворять требованиям минимальной пористости. Выполнение этих условий на практике представляет собой достаточно сложную задачу. Поэтому большое значение имеет выбор таких режимов обжига пресс-образцов, которые обеспечили бы формирование оптимальной керамической структуры, обладающей требуемым комплексом свойств.

В настоящей работе методом dilatометрии в широком температурно-временном диапазоне изучена динамика уплотнения порошковых компактов, изготовленных из УДП диоксида циркония плазмохимического происхождения.

**Методика эксперимента.** УДП твердого раствора  $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$  были синтезированы в Сибирском химическом комбинате методом разложения водных растворов азотнокислых солей циркония и иттрия в плазме высокочастотного разряда.

Из-за большого содержания пустотелых сфероидов (до 20 % по массе) и высокой степени агломерации плазмохимические порошки (ПХП) характеризуются плохой технологичностью [4]. Поэтому они подвергались механической обработке по методике, предложенной в работе [5], суть которой заключалась в предварительном компактировании порошков при давлении 500 МПа и последующем механическом размельчении. Указанная процедура приводила к почти полному разрушению крупных кристаллитов. До (2-3)% сокращалось содержание пустотелых сфероидов. Подавляющее число частиц представляло собой осколочные или чешуйчатые образования неправильной формы. Максимальный размер частиц составлял  $\approx 2$  мкм, а размер наиболее массовой фракции – (0,3-0,5) мкм.

Из подготовленной таким способом порошковой массы методом статического прессования при давлении 150 МПа формовали образцы в виде таблеток диа-

метром 9 мм и толщиной (3-4) мм до относительной плотности, равной 0,55 от теоретической.

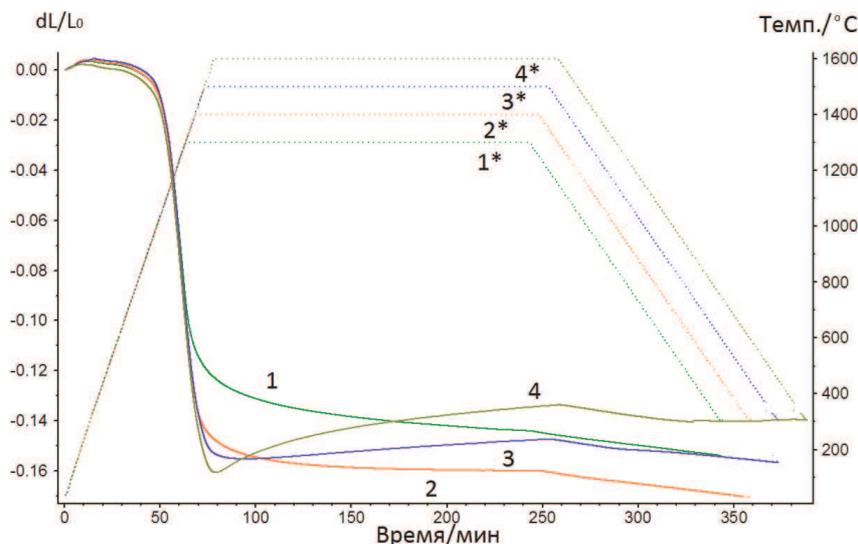
Кинетика уплотнения исследуемых образцов в процессе их нагрева с постоянной скоростью и последующей изотермической выдержки исследовали с помощью высокочувствительного dilatометра DIL 402 С фирмы NETZSCH (Германия). Полученные зависимости корректировали с целью учета влияния нагрева на измерительную систему. Для этого в идентичных экспериментальных условиях, с использованием корундовых эталонов измеряли базовые линии. Нагревание до температуры спекания осуществляли в воздушной среде со скоростью 10 град/мин. Скорость охлаждения составляла 10 град/мин.

Плотность спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания в спирте на весах (Shimadzu AUW-220 D), оснащенных для этих целей специальной приставкой.

Рентгенофазовый анализ спеченной керамики проводили на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного  $Cu K_{\alpha}$  излучения. Перед измерениями фазового состава образцы не подвергались какой-либо дополнительной обработке. Полученные рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4.

Для определения микротвердости образцов применяли микротвердомер ZHV1M фирмы Zwick (Германия). Нагрузка на индентор составляла  $P = 300$  г. Время выдержки под нагрузкой равнялось 10 с. На поверхность образцов наносилось 10 отпечатков индентора.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Измерение кинетических зависимостей линейной усадки компактов проводили в интервале температур (1300-1600) $^{\circ}C$ . при этом время изотермической выдержки для каждой температуры составляло 0; 0,5; 1; 3 часа. В качестве примера на рис. 1 представлены типичные кинетические зависимости линейной усадки ( $\Delta L/L_0$ ) компактов при различных температурах спекания и длительности изотермической выдержки 3 часа.



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

Анализ полученных кинетических закономерностей позволил установить следующие особенности в протекании процессов уплотнения компактов при повышении температуры спекания и длительности изотермической выдержки. Усадочная кривая пресс-образцов стабилизированного диоксида циркония носит одностадийный характер. Процессы уплотнения протекают настолько интенсивно, что основная доля их усадки приходится на неизотермическую стадию нагрева. Видно, что с ростом температуры степень уплотнения образцов в режиме нагрева в исследованном температурном интервале  $T = (1300-1600)^\circ\text{C}$  увеличивается. Но при этом с повышением температуры спекания в интервале  $T = (1300-1400)^\circ\text{C}$  доля усадки, приходящейся на стадию изотермической выдержки, уменьшается.

При дальнейшем повышении температуры спекания dilatометрические зависимости начинают вести себя необычным образом. Это выражается в том, что с увеличением времени спекания линейные размеры образца не только не уменьшаются, а наоборот, начинают увеличиваться. Причем, чем выше температура спекания, тем более эффективно протекает этот процесс. Наиболее ярко обнаруженное явление расширения керамики проявляется при температуре спекания  $T = 1600^\circ\text{C}$ .

По нашему мнению, этот эффект можно объяснить следующим образом. Хорошо известно, что порошки с более мелкими размерами способны спекаться при более низких температурах и до более высоких плотностей. Однако, чем меньше размер порошинок, тем

больше проявляется его тенденция к агломерации. Особенно это относится к порошкам, полученным методом плазмохимии, которые характеризуются высокой активностью в силу неравновесных условий их синтеза. Спекание в агломерате обычно происходит более эффективно, чем спекание агломератов между собой. Достаточно быстрое уплотнение прессовок в процессе их нагрева до повышенных температур ( $T \geq 1500$ ) может способствовать образованию большого числа закрытых газонаполненных межагломератных пор, которые очень трудно удаляются даже при высоких температурах и длительностях изотермической выдержки. При высоких температурах давление газов в закрытых порах увеличивается. Так как диоксид циркония характеризуется высокотемпературной сверхпластичностью, этот фактор может способствовать набуханию образца в процессе изотермической выдержки.

В таблице 1 приведены значения относительной плотности и микротвердости циркониевой керамики, полученной при использовании различных температурно-временных режимов обжига. Относительная плотность спеченных керамических образцов рассчитана на основании данных РФА. Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что, независимо от режимов обжига, диоксид циркония в образцах спеченной керамики находился в тетрагональной модификации.

Таблица 1

*Характеристики циркониевой керамики, спеченной при различных режимах обжига*

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ час.}$	$\rho_{\text{отн}}$	$H_v, \text{ ГПа}$
1300	0	0.79	5.9
	0.5	0.84	7.6
	1	0.86	8.1
	3	0.88	8.4
1400	0	0.86	8.1
	0.5	0.91	9.2
	1	0.92	9.8
	3	0.93	10.4
1500	0	0.91	9.7
	0.5	0.92	10.4
	1	0.92	10.4
	3	0.91	10.2
1600	0	0.92	10.4
	0.5	0.89	10.0
	1	0.88	9.2
	3	0.85	9.1

ПРИМЕЧАНИЕ.  $T$  – температура спекания;  $t$  – длительность изотермической стадии;  $\rho_{\text{отн}}$  – относительная плотность;  $H_v$  – микротвердость.

Из приведенных в таблице 1 результатов видно, что в интервале температур обжига  $T = (1300-1400)^\circ\text{C}$  относительная плотность керамики с увеличением температуры и времени спекания также возрастает. При этом пористость соответственно уменьшается. При температуре спекания  $T = 1500^\circ\text{C}$  эти характеристики очень слабо изменяются со временем изотермической вы-

держки, а при  $T = 1600^\circ\text{C}$  наблюдается закономерное уменьшение относительной плотности керамики при увеличении времени обжига.

Можно видеть, что относительная плотность ( $\rho_{\text{отн}}$ ) и микротвердость ( $H_v$ ) циркониевой керамики в зависимости от температуры спекания изменяются идентичным образом. Но при этом их характер зависит от

длительности изотермической стадии. В отсутствие изотермической выдержки повышение температуры спекания в интервале  $T = (1300-1600) \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к росту относительной плотности и микротвердости образцов. С увеличением длительности изотермической выдержки характер температурных зависимостей  $\rho_{\text{отн}}$  и  $H_v$  меняется, приобретая вид кривых с максимумом. Для времени обжига, равного трем часам, оптимальная температура, при которой достигаются максимальная относительная плотность керамики и повышенное значение микротвердости, равна  $T_{\text{опт}} \approx 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Причем, с уменьшением длительности спекания значение  $T_{\text{опт}}$  смещается в область более высоких температур.

Идентичный характер закономерностей изменения относительной плотности и микротвердости от температуры и длительности спекания керамики согласуется с общепринятыми представлениями. Известно, что микротвердость циркониевой керамики весьма чувствительна к ее пористости [6].  $H_v$  обычно понижается с увеличением пористости, так как в этом случае при внедрении индентора создаются благоприятные условия для перемещения локальных объемов материала в поровое пространство.

Таким образом, результаты исследований указывают на то, что спекание циркониевой керамики из плазмохимических УДП при повышенных температурах и длительном времени обжига приводит к ухудшению ее характеристик. Связано это с высокотемпературным разуплотнением образцов, обусловленным их расширением на стадии изотермической выдержки.

#### Выводы

1. При спекании циркониевой керамики из плазмохимических УДП обнаружено явление расширения образцов на стадии изотермической выдержки при температурах спекания выше  $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Спекание циркониевой керамики при повышенных температурах и длительном времени обжига приводит к уменьшению ее плотности и микротвердости.

3. Установлена оптимальная температура спекания циркониевой керамики из плазмохимических УДП, которая составляет  $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Литература

1. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А., Ануфриева Е.В., Вартанян М.А., Козлов И.А., Сафина М.Н., Лемешев Д.О., Горелик Е.И., Бакунов В.С. Нанопорошки для получения оксидной керамики нового поколения // Новые огнеупоры. 2009. № 11. С. 29-34.
2. Плинер С.Ю., Дабижа А.А. Упрочнение керамики из диоксида циркония за счет тетрагонально-моноклинного превращения // Огнеупоры. 1986. № 3. С. 58-62.
3. Lange F. F. Transformation toughening. Part 3: Experimental observation in the  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  system // Mater. Sci. 1982. Vol. 17, № 1. P. 240-6.
4. Ларин В.К., Кондаков В.М., Малый Е.Н. Матюха В.А., Дедов Н.В. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2003. № 5. С. 59-64.
5. Слосман А.И., Апаров Н.Н. Апарова Л.С., Матренин С.В. Влияние предварительной обработки на технологические свойства плазмохимических порошков // Огнеупоры. 1994. № 2. С. 4-7.
6. Буякова С.П., Кульков С.Н. Формирование структуры пористой керамики, спеченной из нанокристаллических порошков // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 11. С. 6-11.

#### References

1. Lukin E.S., Makarov N.A., Kozlov A.I., Popova N.A., Anufrieva E.V., Vartanyan M.A., Kozlov I.A., Safina M.N., Lemeshev D.O., Gorelik E.I., Bakunov V.S. Nanocrystalline powders to obtain the new generation oxide ceramics // Novye огнеупоры. 2009. № 11. S. 29-34.
2. Pliner S.Yu., Dabizha A.A. Strengthening the zirconium oxide ceramics due to tetragonal-monoclinic transformation // Ogneupori. 1986. № 3. S. 58-62.
3. Lange F. F. Transformation toughening. Part 3: Experimental observation in the  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  system // Mater.Sci. 1982. Vol.17, № 1. 240 p.
4. Larin V.K., Kondakov V.M., Malyi E.N., Matyuha V.A., Dedov N.V. Plasma-chemical method to obtain ultrafine (nano) powders of metal oxides and prospective lines of their development // Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. 2003. № 5. S. 59-64.
5. Slosman A.I., Aparov N.N., Aparova L.S., Matrenin S.V. Effect of pre-processing treatment on the plasma-chemical powders processing behavior // Ogneupory. 1994. № 2. S. 4-7.
6. Buyakova S.P., Kul'kov S.N. Formation of the structure of porous ceramics sintered from nanocrystalline powders // Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2005. № 11. S. 6-11.