

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

КАФЕДРА МЕТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОПОЗИЦИОННО КЕРАМИКИ ZrO_2 -SiCw**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки 03.04.02 Физика
очной формы обучения, группы 07001542
Павленко Ивана Александровича

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Сирота В.В.

Рецензент:
д.т.н., проф. Бессмертный В.С.

БЕЛГОРОД 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	4
1.1 Получение порошков.....	4
1.1.1 Газофазный синтез.....	4
1.1.2 Плазмохимический синтез.....	6
1.2 Классификация и микроструктура керамики на основе ZrO_2	7
1.3 Изготовление порошков ZrC/SiC , ZrO_2/SiC и ZrO_2 путем карботермического восстановления $ZrSiO_4$	11
1.4 SiC армированный композит ZrO_2 полученный методом SPS – прессования.....	20
1.5 Применение конструкционной керамики.....	24
1.6 Постановка задачи исследования.....	28
2 ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
2.1 Описание материала.....	30
2.2 Методика получения порошка ZrO_2-SiCw	32
2.3 Методика проведения компактирования композиционного порошка... ..	36
2.4 Методика исследования структуры ZrO_2-SiCw	38
2.5 Методика исследования механических свойств ZrO_2-SiCw	39
3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	42
4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	44
4.1 Результаты структуры и морфологии порошка.....	44
4.2 Дилатометрический анализ спекания нанокристаллического порошка $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$	48
4.3 Фазовый состав композиционной керамики ZrO_2-SiCw	49
4.4 Структура керамики $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}/SiCw$	50
4.4 Результаты механических свойств ZrO_2-SiCw керамики.....	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	54

ВВЕДЕНИЕ

Циркониевая керамика является одной из наиболее важных конструкционных керамик из-за ее высокой вязкости разрушения, возникающей в результате фазового превращения. Однако превосходные свойства проявляются только при температуре окружающей среды и демонстрируют серьезное ухудшение с повышением температуры, что ограничивает высокотемпературное применение материала. Одним из способов улучшения механических свойств керамических материалов является усиление их более сильными усами. Например, усы карбида кремния широко используются для усиления керамики и достижения значительно лучших свойств. Однако усы SiC являются жесткими и не имеют объемной усадки во время спекания. Хорошо известно, что усадка матрицы ZrO_2 вокруг нитевидного кристалла SiC (SiCw) приводит к растягивающим напряжениям в осевом направлении и сжимающим напряжениям в радиальном направлении, которые ингибируют уплотнение композитов. Поэтому получение усиленных волокнами керамических композитов технически сложная задача.

Метод Spark Plasma Sintering, по сравнению с другими методами спекания позволяет уплотнить керамику при значительно более низкой температуре спекания и в более короткий промежуток времени.

Получение композиционной керамики на основе стабилизированного диоксида циркония с высокими механическими характеристиками, достигается путем создания материала с гомогенной структурой. Метод совместного осаждения позволяет достичь на молекулярном уровне высокой степени гомогенности исходных компонентов, а гидротермальный синтез содействует образованию порошка.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение порошков

1.1.1 Газофазный синтез

Методы газофазного синтеза наночастиц можно разделить на три основные группы [1].

Первая группа включает жидкофазные методы. В этом методе применяют химические реакции в растворителях, которые относят к коллоидам, в которых сформированные наночастицы могут быть стабилизированы против агрегации поверхностно-активными веществами или лигандами.

Вторая группа состоит из методов, основанных на поверхностном росте в условиях вакуума. Диффузия атомов или небольших кластеров на подходящих подложках может привести к образованию островков, которые можно рассматривать как наночастицы. Важным примером является рост Stranski-Krastanow, который используется для выращивания квантовых точек.

В третью группу входят методы основанные на испарении металлов, или сплавов при контролируемой температуре в инертной атмосфере.

Большинство методов синтеза наночастиц в газовой фазе основаны на гомогенном зародышеобразовании в газовой фазе и последующей конденсации и коагуляции. Абляция твердого источника с импульсным лазером также может давать наночастицы. Микронизированная аэрозольная капелька может также давать наночастицы путем испарения содержащейся в растворе капли. Системы электрораспыления часто применяются в качестве генераторов капель, поскольку они производят очень маленькие капли, которые являются довольно монодиспертными по сравнению с другими процессами распыления. Кроме того, взрыв капель из-за электрического

заряда, который превышает предел Рэля во время испарения, может давать еще меньшие капли. Наконец, инициирование гомогенной зародышеобразования внутри аэрозольных капель может привести к тому, что в капле могут образоваться многие наноразмерные ядра, которые после сушки будут давать наночастицы.

Рис. 1.1 иллюстрирует установку для распыления порошков. Распыление - это метод испарения материалов с твердой поверхности путем бомбардировки высокоскоростными ионами инертного газа, вызывающих выброс атомов и кластеров. Источники распыления, такие как ионная пушка или источник плазменного распыления с полым катодом, обычно используются в вакуумных системах ниже 10^{-3} миллибара, поскольку более высокое давление препятствует транспортировке напыленного материала. Вместо ионов можно также использовать электроны из электронной пушки. Гюнтер и Кумпманн в 1992 году применили электронный пучок в атмосфере инертного газа с давлениями до 5 миллибара, чтобы получить частицы длиной 5 нм Al_2O_3 и SiO_2 . Хан и Авербек в 1990 году показали, что источник магнетронного распылителя DC/RF может работать в диапазоне одного миллибара, выбрасывая наночастицы размером от 5 до 20 нм. Преимущество распыления заключается в том, что в основном нагревается материал-мишень и что состав напыленного материала такой же, как у мишени [2].

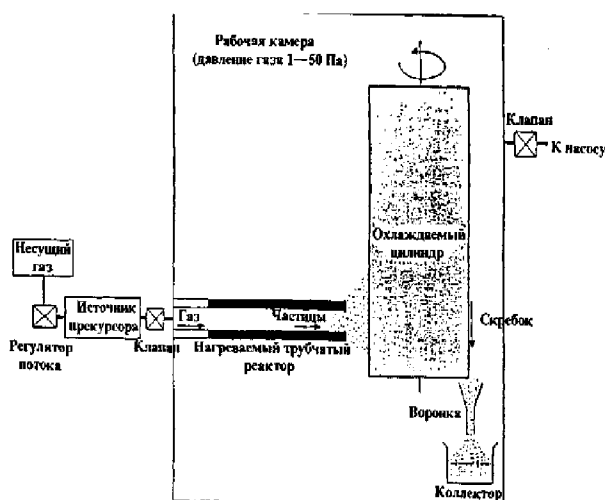


Рис. 1.1 Установка для распыления керамических порошков

1.1.2 Плазмохимический синтез

Исходные вещества поступают в низкотемпературную плазму, где между ними интенсивно протекают химические процессы. На следующем этапе, после закалки продуктов реакции, происходит выделение наночастиц из потока.

Частицы металлов, нитридов, карбидов, боридов, оксидов плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100- 200 нм.

Получить порошки с заданными составом, формой и размером частиц можно, варьируя скорость и давление плазмообразующего газа, температуру плазмы, интенсивность охлаждения. Существенное влияние на процесс формирования наночастиц оказывают геометрия камеры и электродов, длительность процесса [3].

Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные и СВЧ плазмотроны не имеют этого недостатка, но характеризуются пониженной производительностью.

Плазма, в которой протекает химическая реакция, может генерировать и поддерживаться лазерным излучением. Так, например, при испарении лазерным излучением алюминия в среде, содержащих кислород или, его оксида получают нанопорошок для алюмооксидной керамики.

Плазмохимический синтез отличается достаточно высокой производительностью.

Недостатком данного метода является довольно широкое распределение частиц по размерам, наличие довольно крупных частиц (до 1-5 мкм), низкая селективность процесса, высокое содержание примесей в порошке.

Схема струйно-плазменного процесса получения нанопорошков

представлена на рисунке 1.2.

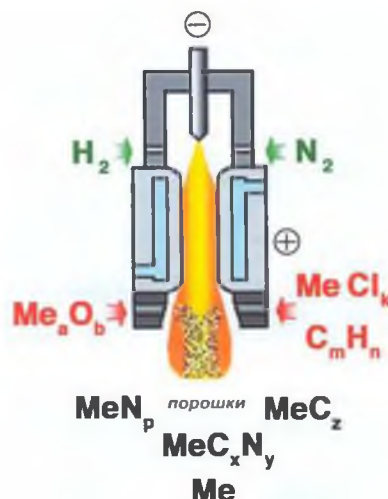


Рис. 1.2 Схема струйно-плазменного процесса получения нанопорошков металлов и соединений

1.2 Классификация и микроструктура керамики на основе ZrO_2

Керамика на основе диоксид циркония (ZrO_2) относится к тем материалам, которые характеризуются хорошим показателем механических свойств так и хорошими показателями электрических свойств [4]. Термомеханические и электрические свойства привели к широкому кругу применений. Жесткий, износостойкий, огнеупорный ZrO_2 разрабатывается для применения в качестве экструзионных головок, изнашиваемых деталей машин и головок поршней. Диоксид циркония является хорошим ионным проводником. И в качестве твердого электролита, используется в кислородных датчиках и в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Диоксид циркония также используется для печных элементов. Низкая теплопроводность ZrO_2 делает его важным в качестве теплового барьерного покрытия в аэрокосмических компонентах двигателей и газовых турбинах наземного базирования. Различные виды применения требуют различных свойств, которые реализуются четырьмя основными типами микроструктуры:

- cubic stabilized zirconia (CSZ),
- partially stabilized zirconia (PSZ),
- tetragonal zirconia polycrystals (TZP),
- zirconia toughened ceramics (ZTC).

Микроструктура кубического стабилизированного диоксида циркония (CSZ) представляет собой твердый раствор ZrO_2 и стабилизирующий оксид, такой как Y_2O_3 , MgO или CaO [5]. Эти добавки поддерживают кубическую структуру вплоть до комнатной температуры. Кубический стабилизированный цирконий изготавливается из порошковых смесей или предварительно легированных порошков и полностью гомогенизируется во время спекания в однородной кубической области при температуре между 1600 и 1800 °С. Микроструктура стабилизированного диоксида циркония (ZrO_2) состоит из кубических зерен вместе с межкристаллитной стекловидной фазой (рис. 1.3).

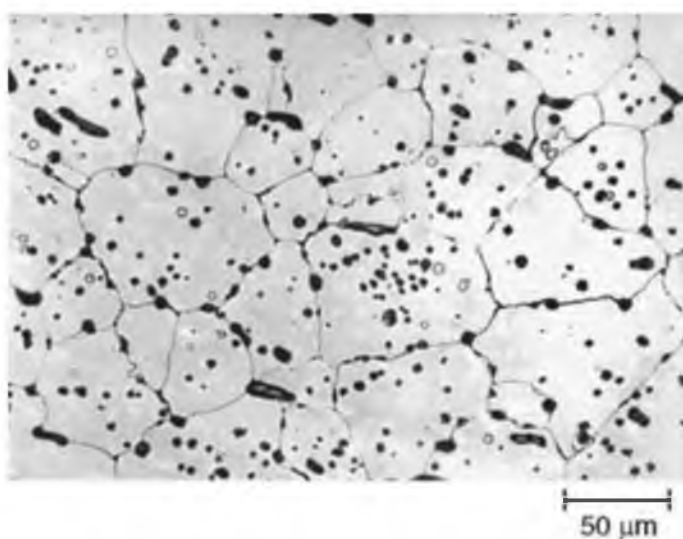


Рис 1.3 Изображение кубического стабилизированного диоксида циркония (CSZ) с 12 мол.% Y_2O_3 , термически вытравленного на воздухе при 1300 °С..

В результате высоких температур обработки, формируется сравнительно большой размер зерна в диапазоне от 10 до 150 микрон. Межкристаллитной стекловидной фазы содержит различные примеси,

происходящие из производственного процесса и исходных материалов, но в основном это SiO_2 [6].

Частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ) это керамика с 5 - 15 мол.% стабилизирующих добавок (Y_2O_3 , MgO , CaO). Он спекается в кубической гомогенной области. Микроструктурное развитие ЧСДЦ требует специальной программы спекания. В начальной стадии керамика плотно упакована при высоких температурах ($1700\text{ }^\circ\text{C}$) в кубической области твердого раствора. Крупная микроструктура с кубическими зёрнами и формы межзеренной стекловидной фазы. При термообработки в двухфазной области (тетрагональной и кубической), небольшие чечевицеобразные частицы тетрагональной фазы осаждаются. Эти частицы не будут наблюдаться в растровом электронном микроскопе (РЭМ). На рис 1.4 изображена микрофотография ЧСДЦ, микроструктура крупнозернистая с черными порами [7].

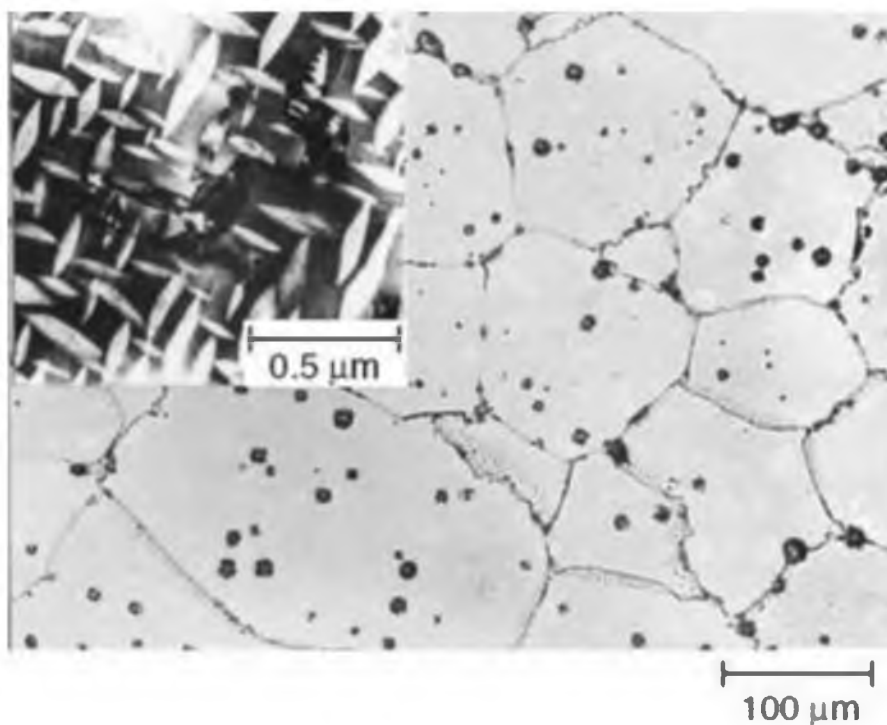


Рис. 1.4 Частично стабилизированный диоксид циркония (PSZ) с 7 мол.% Y_2O_3 , вытравленный на воздухе при $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Tetragonal zirconia polycrystals (TZP). Поликристаллический тетрагональный диоксид циркония содержит только от 2 до 3 моль% Y_2O_3 (или от 10 до 20 мол% SeO_2) в качестве стабилизатора, и кристаллизуется в метастабильной тетрагональной форме. Тем не менее, из-за высокой энергии активации превращения, тетрагональная структура сохраняется вплоть до комнатной температуры, и может быть активирована для деформационного преобразования в стабильную моноклинную структуру. Тетрагональные и моноклинные кристаллиты (зерна) имеют одинаковую морфологию и оптический или электронный микроскоп не смогут отличить их, для этого требуются дифракция рентгеновских лучей. Микрофотография TZP рис 1.5 показывает, что структура – мелкозернистая [8].

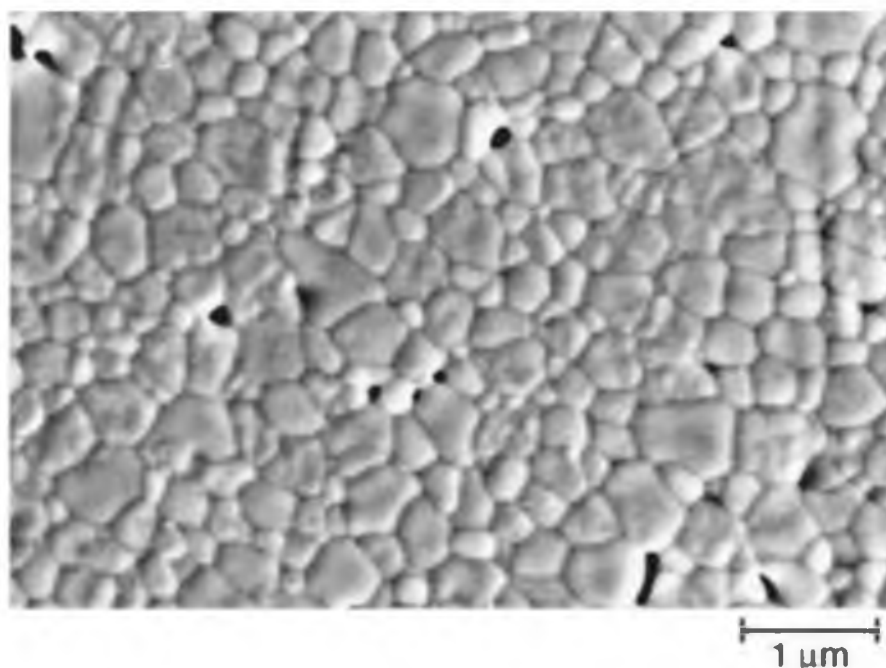


Рис 1.5 РЭМ изображение TZP с 2 мол.% Y_2O_3 .

Закаленная циркониевая керамика состоит из керамической матрицы (например, Al_2O_3), в которую включены от 3 до 15% по объему частицы ZrO_2 . Разница между коэффициентами теплового расширения матрицы и частиц ZrO_2 вызывает напряжения в процессе охлаждения, которые имеют важное значение для стабильности дисперсоида. Увеличение результатов ударной

вязкости, путем деформационной трансформации и образование микротрещин.

1.3 Изготовление порошков ZrC/SiC , ZrO_2/SiC и ZrO_2 путем карботермического восстановления $ZrSiO_4$

В последние годы наблюдается тенденция к разработке технологий производства огнеупорных оксидно-нетоксичных композиционных материалов. Сочетая превосходные свойства каждого компонента в композиционном материале, высокотемпературные свойства композиционных материалов могут быть значительно улучшены. Цирконий и карбид кремния относятся к группе структурной керамики из-за их превосходных свойств, таких как высокая прочность на разрыв, высокотемпературные сопротивления, высокая эрозионная стойкость, а также химическая стойкость.

Цирконий (ZrO_2) является важным материалом в промышленности и технологии из-за его высокой температуры плавления, низкой теплопроводности и высокой ионной проводимости. Общепринято, что моноклинная форма ZrO_2 ($m-ZrO_2$) стабильна ниже 1443 К, тетрагональная форма ($t-ZrO_2$) между 1443 К и 2643 К и кубическая форма ($c-ZrO_2$) выше 2643 К [9].

Моноклинная модификация менее плотная, чем тетрагональная и при превращении $m-ZrO_2$ в $t-ZrO_2$ объем материала увеличивается на 4-6%, что приводит к разрушению материала (рис. 1.6).

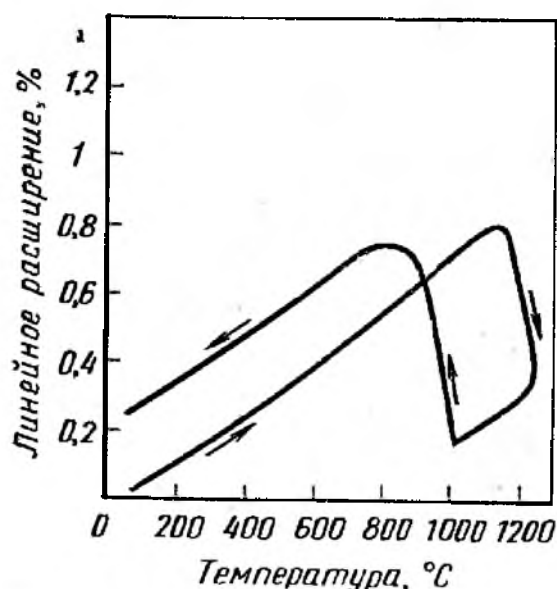
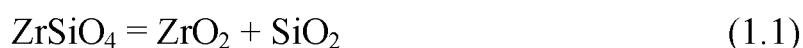


Рис. 1.6 Термическое расширение моноклинной фазы диоксида циркония

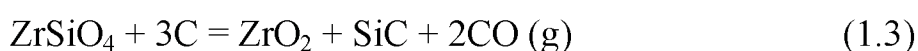
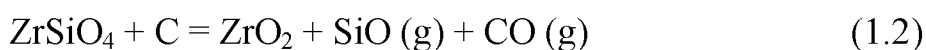
Высокотемпературная кубическая фаза, которая обладает лучшими механическими свойствами, может быть стабилизирована до комнатной температуры путем включения легирующих примесей в кристаллическую решетку (CaO, MgO, Y₂O₃ и т. д.). Чистый ZrSiO₄ разлагается на ZrO₂ и аморфный SiO₂ при температурах выше 1723 К, о чем свидетельствуют обширные исследования термического разложения ZrSiO₄, в данном направлении.



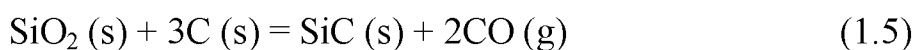
В этом исследовании также показано изоструктурное превращение $t\text{-ZrSiO}_4 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ в области температур 1723-1973 К. Однако, если образцы дают возможность спонтанно охладиться, получают $m\text{-ZrO}_2$. Было также обнаружено, что присутствие примесей (Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ и т. д.) снижает температуру, необходимую для разложения ZrSiO₄, путем образования низкотемпературных эвтектических расплавов [10].

С другой стороны, если ZrO₂ получается окислением ZrC, имеет место изоструктурное преобразование $c\text{-ZrC} \rightarrow c\text{-ZrO}_2$. Значительное количество углерода было обнаружено в фазе $c\text{-ZrO}_2$, причем наибольшая концентрация

была измерена на границе ZrC/ZrO₂. Учитывая литературные данные, автор работы [11], также предположил, что углерод может помочь стабилизации с-ZrO₂ двумя способами: 1) окружающими наночастицами с-ZrO₂ и предотвращением их агрегации и 2) путем включения в междоузельные положения в ZrO₂. Высокое поверхностное натяжение также отвечает за появление тетрагональной фазы при комнатной температуре в нелегированных наночастицах диоксида циркония. Процесс карботермального восстановления (CTR) подразумевает восстановление окисгенированных материалов, таких как диоксид кремния (SiO₂), например, путем смешивания его с восстановителем (углерод) при температурах, обычно превышающих 1873 К, в течение нескольких часов в инертной атмосфере. Образование конечного продукта очень сложный процесс и включает в себя множество промежуточных стадий. Метод CTR является экономически привлекательным производственным процессом, учитывая тот факт, что он использует материалы, встречающиеся в природе, и что порошки, полученные таким образом, обычно идеально гомогенизируются. Изменяя соотношение C/ZrSiO₄, можно получить ZrO₂, ZrO₂/SiC или ZrC/SiC в качестве продуктов реакции карботермического восстановления циркона:



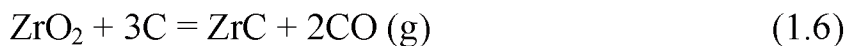
Другие экспериментальные параметры, такие как скорость нагрева и охлаждения, статическая и динамическая атмосфера, наличие примесей, также могут влиять на реакцию. Например, модификация ZrO₂ (моноклинная, тетрагональная или кубическая), зависит от скорости охлаждения, наличия избыточного углерода, наличия добавок и примесей. Формирование SiC из кремнезема обычно представляется следующей реакцией:



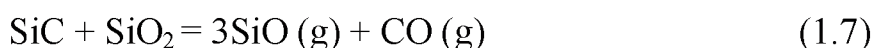
Образование конечного продукта намного сложнее, чем приведенное выше уравнение, поскольку (в зависимости от условий эксперимента)

процесс образования SiC может состоять из серии твердофазных и газофазовых реакций.

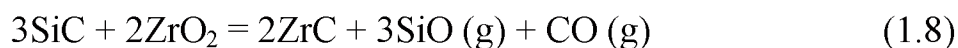
Образование ZrC из диоксида циркония обычно представлено следующей общей реакцией:



Уравнение (1.6) также является упрощенным представлением для гораздо более сложного механизма карботермического восстановления ZrO_2 , который включает в себя этапы, очень похожие на карботермическое восстановление SiO_2 . Реакция (1.4) для полного карботермического восстановления циркона, таким образом, представляет собой сумму реакций (1.5) и (1.6). Избыток углерода является предпочтительным для подавления потери материала нежелательными реакциями, подобными тому, который представлен уравнением (1.7):



Избыток углерода также должен предотвращать появление нежелательных реакций, подобных реакции, представленной реакцией (1.8), что также может привести к потере материала во время реакции CTR ZrSiO_4 :



Реакция (1.8) возможна, поскольку образование SiC предшествует образованию ZrC. Согласно экспериментальным наблюдениям и термодинамическим предсказаниям, основанным на расчетах свободной энергии, образование SiC благоприятно при более низких температурах по сравнению с образованием ZrC, что делает SiC эффективным восстановителем для реакции ZrO_2 .

1.3 Современные SPS-технологии

Электроискровое спекание (Spark Plasma Sintering, SPS), также известное как метод спекания в электрическом поле (FAST, Field-Assisted Sintering Technology), – это инновационная технология спекания, которая все

шире применяется в получении многочисленных материалов, например, наноструктурных, композитных и градиентных материалов. Технология основана на модифицированном методе горячего прессования, в котором электрический ток подается не на внешний нагреватель, а напрямую пропускается через пресс-форму и заготовку. Благодаря пропусканию импульсного электротока и возникающему при этом «эффекту плазмы разряда» (“spark plasma effect”) рис 1.7, удается реализовать исключительно быстрый предварительный нагрев и кратковременные циклы.

В результате можно подавить рост зерна и возникновение равновесных состояний, что позволяет получить материалы с ранее недостижимой композицией и свойствами, а также материалы в субмикронном или наномасштабном диапазоне, или композиты с уникальным или необычным составом.

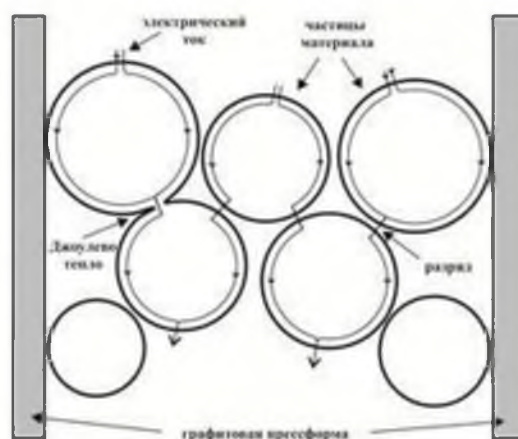


Рис 1.7 Модельное изображение эффекта плазмы

Фундаментальная теория SPS/FAST-нагрева основана на подаче импульсов тока через пресс-форму на межзеренные границы частиц исходного порошка, что ведет к частичному нагреву и возникновению электрического поля с эффектом плазмы. Типы и форма электрических импульсов, а также их длительность и уровень, адаптированные с учетом

морфологии исходного порошка, могут сыграть ключевую роль в достижении требуемого SPS-эффекта [12].

Влияние измерения температуры Как и во всех процессах термической консолидации, в технологии FAST огромную важность имеет измерение температуры. Из-за присущих этому методу крайне высоких скоростей нагрева, привычные методы измерения температуры здесь не подходят. Иногда косвенные измерения (вводимая в систему энергия) – единственная практическая альтернатива для быстротекущих процессов. Критической для измерения температуры является точка размещения устройства термоконтроля, в которой можно получить физически «чистые» данные, допускающие корреляцию. В классическом горячем прессовании, где джоулево тепло подается извне (индукционным или резистивным нагревателем), между центром и периферией компакта создается значительный градиент температур (пространственная неоднородность температуры), что особенно ярко проявляется у крупногабаритных изделий. Из-за этого возможности горячего прессования крупногабаритных изделий ограничены такими факторами как однородность изделия и свойства материала. Кроме того, цикл горячего прессования длится сравнительно долго, поскольку усилие прессования можно эффективно приложить только по прошествии определенного времени, когда температура выровняется. Оба недостатка горячего прессования: неоднородность изделий и большая длительность циклов могут быть устранены в технологии SPS/FAST. Усилие можно прикладывать либо в один этап (полное усилие с самого начала цикла) либо в несколько этапов, причем первое предпочтительнее, в случае оптимальной конструкции пресс-формы и подбора параметров. Поскольку существует возможность избирательного направления теплового потока в пуансонах и/или матрицеof, можно добиться практически однородной температуры компакта как в случае электропроводного, так и непроводящего материала. По мере увеличения размера изделия эта задача постоянно усложняется. У компактов с большой высотой по оси требуется

повышенная толщина стенок матрицы, но даже эта возможность не безгранична.

Для высокой скорости нагрева, которая необходима для достижения целевых свойств материала при сокращенной длительности цикла, необходимо оптимальное измерение температуры, о чем уже говорилось выше. На основе успешных технических решений компании в сфере горячего прессования, разработана концепция, позволяющая измерять температуру непосредственно на консолидируемой заготовке. Для «быстрой SPS-технологии» (“fast SPS technology”, маркетинговое название FASTSint®), это – единственный возможный способ. Одно из потенциальных достоинств скоростной SPS-технологии – получение исключительно мелкозернистой плотной микроструктуры, с практическим сохранением структуры исходного порошка в конечном изделии, благодаря исключительной краткости цикла. Само собой разумеется, что для этого необходимо точное измерение температуры и сложная система управления. Скоростное управление процессом на основе фактической рабочей температуры пресс-формы и в обычной SPS-технологии позволяет существенно повысить твердость при существенном снижении температуры спекания. Здесь важную роль играет близость конструкции SPS-систем и горячих прессов. Для развития метода FAST точное знание температуры обрабатываемой заготовки является важным условием корректной интерпретации результатов испытаний и, следовательно, их переноса в технологическую практику. Тесты, подтверждающие вышеуказанное, что проводились в дрезденском Фраунгоферовском институте керамических технологий и систем (Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, IKTS). В ходе тестов на абразивное воздействие при скольжении оценивалось влияние разности температур пресс-формы и заготовки на микроструктуру и твердость материала. Здесь становится очевидным преимущества и потенциал SPS технологии в области получения микроструктур (относительно промышленной технологии компрессионного спекания). Все

испытания проводились в относительно небольших пресс-формах диаметром ок. 50 мм. Ниже описывается анализ однородности температуры компакта.

Взаимодействие пресс-формы и материала Относительно не критичная разность температур в небольших изделиях – в заготовке или пресс-форме, – приобретает исключительную важность в крупногабаритных системах. Первые испытания с приблизительно рассчитанными формами на основе графита выявили проблему недостаточной однородности температуры компакта. Особенно сильно влияние температуры сказывается на термических и электрических свойствах консолидируемого материала. Этому влиянию уделялось большое внимание, в частности, исследовалась эволюция материала в процессе консолидации. Исследования занимали крайне много времени и потребовали разработки новых методов измерения. Начиная с исходной насыпной плотности до уплотнения, свойства материала в процессе компактирования меняются на несколько порядков величины, причем они зависят как от воздействия температуры и давления, так от конечной плотности и параметров микроструктуры. Для «новых материалов» требуются соответствующие базовые испытания, чтобы, по меньшей мере, приблизительно определить соответствующие свойства и провести необходимые теоретические расчеты по динамике процесса SPS. Проведенная теоретическая работа в сочетании с новыми методами термоконтроля и FEM-моделированием (см. рис. 5) образуют основу для расчета комплексной системы «материал заготовки / пресс-форма». Исключительную важность имеют геометрические параметры и материал пресс-формы, особенно, матрицы. До сих пор разработки предполагали установку заполненной пресс-формы в пресс перед процессом и её извлечение из прессы после него. Начатая недавно работа нацелена на оптимизацию термических и электрических свойств стационарно установленных пресс-форм для систем FAST, чтобы добиться стабильного рабочего состояния в воспроизводимом процессе, что позволит получать однородные компакты в непрерывном режиме, не перегружая FAST-

установку. На рис 1.8 изображена схема установки для компактирования методом Spark Plasma Sintering.



Рис. 1.8 Установка для SPS

Преимущество над обычным спеканием

Spark Plasma Sintering - новая технология, которая занимает всего несколько минут для завершения процесса спекания по сравнению с обычным спеканием, который может занять несколько часов или даже дней. Высокие скорости нагрева могут быть легко достигнуты за счет внутреннего нагрева образца в отличие от внешнего нагрева, наблюдаемого в случае обычного спекания. Кроме того, время спекания уменьшается из-за небольшой времени выдержки при температуре спекания, обычно от 5 до 10 минут, в то время как при обычном спекании оно может распространяться на часы. Скорости нагрева, в обычных печах, составляют от 5 до 8 °С/мин, а при спекании в электрическом поле 300 °С/мин.

Одновременное применение температуры и давления приводит к высокому уплотнению материала и, следовательно, легко получается плотная компактность при температурах спекания ниже на 200-250 ° С, чем при обычном спекании.

Наноразмерные порошки могут быть спечены без значительного роста зерна, что невозможно в обычном процессе спекания. Следовательно,

наноструктурированная керамика или нанокомпозиты могут быть легко получены с помощью метода Spark Plasma Sintering, имеющего более плотное уплотнение и меньшее количество дефектов. Эти наноструктурированные композиты обладают превосходными механическими свойствами, такими как высокая прочность, высокая твердость [13].

1.4 SiC армированный композит ZrO₂ полученный методом SPS – прессования

В последнее время был разработан новый метод спекания, способствующий электрическому полемому спеканию искрой Spark Plasma Sintering (SPS) [14]. По сравнению с другими методами спекания, SPS – прессования может уплотнять керамику при значительно более низкой температуре печи и в более короткие сроки, хотя температура образцов может быть очень высокой из-за Джоулева нагрева. В общем, спекание при мгновенной искре требует двух необходимых условий:

- 1) рассеиваемая мощность должна превышать критический уровень;
- 2) температура печи должна быть выше порогового значения.

Одним уникальным преимуществом SPS – прессования является то, что эффект ограничения, возникающий во время спекания композитов, может быть уменьшен во время мгновенного спекания, вероятно, из-за того, что скорости объемных и сдвиговых деформаций равны друг другу. Эта уникальная особенность спекания во флеш-памяти может дать возможность решить проблему ограничения, возникающую при спекании керамических композитов. В работе [15] сообщается о приготовлении композитов SiCw / ZrO₂ методом SPS – прессования. Было обнаружено, что плотные композиты могут быть получены при 1000 ° C (температура в печи) в течение 60 с. Вязкость разрушения у полученного композита выше, чем у материалов

полученных традиционным горячим прессованием SiCw / ZrO₂ [16]. Текущие результаты указывают на то, что спекание в электрическом поле является очень перспективным методом получения усиленных керамических композитов с усами.

Исходное сырье, используемое в этом исследовании, был порошок тетрагонального диоксида циркония с молекулярной массой 3 мол.% 20-50 нм, с размером частиц и нитевидным кристаллом SiC 1,5 мкм в диаметре и 18мкм в длину.

SiC волокна смешивали с порошком ZrO₂ в планетарной мельнице в течение 12 часов, используя воду в качестве среды для измельчения. Суспензию сушили при 95°C при постоянном магнитном перемешивании. Высушенную порошковую смесь измельчали в агатовой ступке и затем прессовали путем одноосного прессования при 10 МПа и холодного изостатического прессования при 200 МПа. Прессы предварительно спекали при 800 °C в течение 4 ч на воздухе.

На рис. 1.9 изображаются кривые рассеиваемых мощностей в электрических полях. Кривые, полученные во всех пяти различных полях. Они показывают характерное поведение искрового спекания. Всплеск рассеяния мощности указывает на то, что композит может быть спечен, в диапазоне применения поля при температуре печи 1000 °C. Кривые также показывают, что время инкубации (время до наступления всплеска) для композита быстро уменьшается с увеличением приложенного поля. Искровое спекание происходило при температуре печи 1000 °C, температура образца могла быть намного выше температуры печи вследствие Джоулева нагрева. Здесь температура образца оценивалась с использованием модели, описанной в ранних работах [17] и составило 1400 °C, что аналогично обычной температуре спекания для 3YSZ.

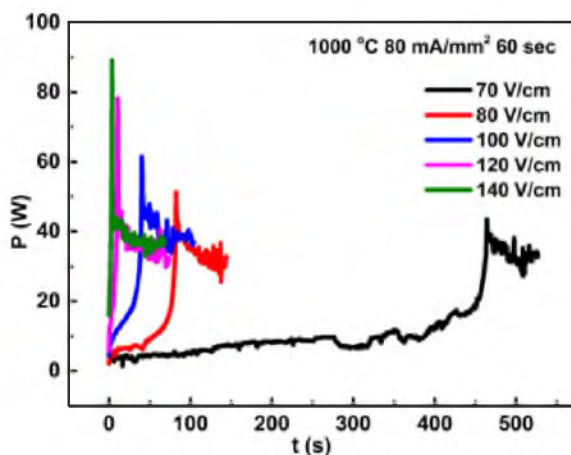


Рис. 1.9 Кривая рассеивания мощностей.

Влияние приложенного поля на плотность результирующих композитов показано на рис. 1.10. Видно, что плотность возрастает с ростом поля в начале и достигает максимального значения (~ 96% от теоретической плотности) при приложенном напряжении = 100 В/см. При дальнейшем увеличении приложенного поля плотность оставалась неизменной. Плотность образца, отпущенного традиционным спеканием при 1400 ° С в течение 2 ч, также включена на рис. 1.10. Полученные результаты наглядно демонстрируют, что SPS – прессование является многообещающим методом синтеза композитов с усиленным нитевидным кристаллом.

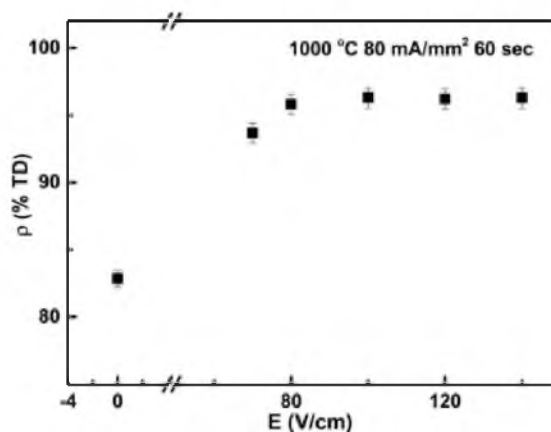


Рис. 1.10. Графики плотности результирующего композита как функции приложенного поля

Твердость керамики $11,0 \pm 0,3$ ГПа.

Ударная вязкость композита $9,7 \pm 0,3$ МПа м^{1/2}.

На рис.1.11 показаны типичные SEM-изображения композиционной керамики, полученных SPS – прессованием и традиционным спеканием. Изображения с низким увеличением (рисунки 1.11 а и b) показывают, что композит содержит очень мало пор, предполагая, что он имеет очень высокую плотность, согласующуюся с измерением плотности. Изображения также показывают, что нитевидные кристаллы SiC равномерно диспергированы в матрице ZrO₂. Морфология SiC-нитевидных кристаллов хорошо сохранилась в композитах со средним диаметром и длиной нитевидных кристаллов SiC, подобными тем, что присутствовали в сыром порошке. Более внимательное рассмотрение (рис. 1.11c) показывает, что граница между вискером SiC и матрицей ZrO₂ принимает зазубренную морфологию, что предполагает хорошую связь между ними. Рис. 1.11d показывает, что матрица ZrO₂ состоит из равноосных зерен со средним размером зерна 230 нм. Эти результаты еще раз подтверждают, что спекание во flash-среде является очень перспективным методом для эффективного получения усиленных композитов с усиленным усилением. Похоже, что связанный с усами сдерживающий эффект не ограничивал процесс уплотнения при мгновенном спекании. Jha и Raj [18] предположили, что электрические поля могут помочь уменьшить вызванный усиливающей фазой эффект ограничения, так как при мгновенном спекании вакансии и междоузлия, генерируемые внутри зерен, мигрируют к границам и порам зерна, так что и объемная, и сдвиговая деформация равны ставки. С другой стороны, образец, традиционно спекаемый при 1400 °С (который аналогичен температуре образца, оцененному для оптимальных условий спекания при вспышке), содержит поры вокруг вискера SiC и плохо связанные поверхности раздела между вискером SiC и матрицей ZrO₂ (рис. 1.11e и f). Следовательно, спекание во flash-среде гораздо более эффективно и перспективно для спекания композита SiCw/ZrO₂.

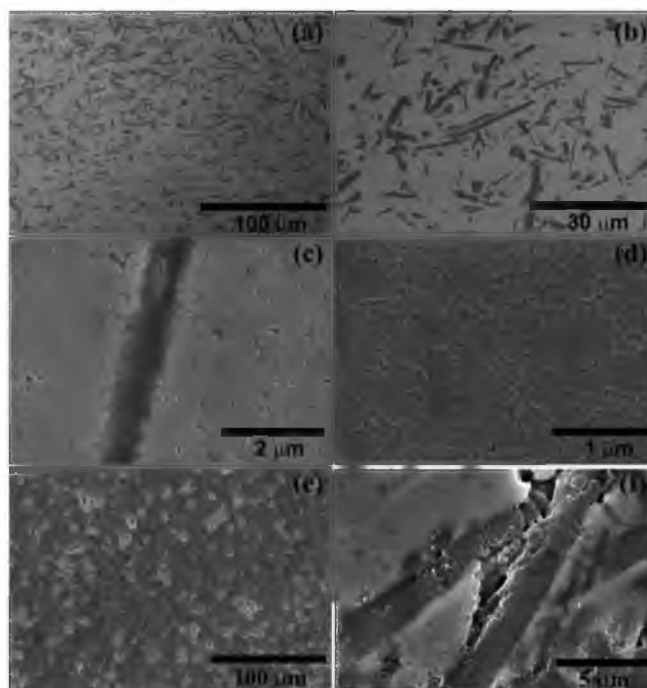


Рис. 1.11 Микроструктура композита SiCw/ZrO₂ (a) - (d), полученные путем спекания в электрическом поле, (e) - (f) путем традиционного спекания при 1400 ° C в течение 2 ч.

1.5 Применение конструкционной керамики

Долговечность оборудования, работающих в тяжелых условиях (высокие нагрузки, агрессивные среды), в значительной степени определяется работоспособностью узлов пар трения, для которых, в свою очередь, определяющим фактором является правильный выбор материала и его обработки. Материал для этих деталей должен обладать высокой прочностью, трещиностойкостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, технологичностью и экономичностью. Одним из наиболее перспективных классов материалов, обеспечивающих указанные требования эксплуатации, являются конструкционные керамические материалы [19]. В узлах трения наиболее часто используют нитрид кремния Si₃N₄, карбид кремния SiC, оксид алюминия Al₂O₃, оксид циркония ZrO₂ и др.

Перспективность применения керамики обуславливают следующие факторы:

- возможность обеспечивать различные свойства деталей в соответствии с требованиями условий эксплуатации благодаря способности работать в условиях высоких давлений, температур, агрессивных сред;
- низкий коэффициент трения, пониженный удельный вес и, соответственно, меньшая масса изделий;
- меньшая энергоемкость и более высокая экологичность процесса получения керамики по сравнению с металлическими материалами;

В таблице 1.1 приведены конструкционные керамические материалы применяемые в горной промышленности.

Таблица 1.1

Детали машин из конструкционной керамики

Детали	Керамика
Детали двигателя: выхлопной клапан, гильза, головки поршней, гильза цилиндра, рычаг, ротор турбокомпрессора	Si ₃ N ₄ SiC
Детали насосов: клапана и уплотнения	SiC
Подшипники высокоскоростных машин (компрессоров, обрабатывающих центров), работающие при повышенной температуре и недостатке смазки	SiC Si ₃ N ₄
Торцевые уплотнения погружных насосов и мешалок	ZrO ₂
Детали дизельного двигателя: цилиндры (облицовка) и др.	ZrO ₂
Торцевые уплотнения центробежных насосов для перекачки абразивосодержащих жидкостей горнодобывающих производств	Si ₃ N ₄ , SiC Самосвязанный SiC, ZrO ₂ частично стабилизированный
Подшипники скольжения и подпятники центробежных насосов горнодобывающих производств	SiC Si ₃ N ₄
Шаровые краны, вентили, заслонки	Al ₂ O ₃ Б6 (96% Al ₂ O ₃)
Детали поршневых двигателей: накладки поршня, вставки гильзы цилиндра, детали клапанного механизма	ZrO ₂ SiC, Si ₃ N ₄ , Горячепрессованный Si ₃ N ₄ с уплотняющими оксидами
Насадки для промывочных узлов буровых долот, горловины насосов	MB-2 (30%WC, 40%TiC, связка Ni, Mo)
Фильтры	Композиты на основе Al ₂ O ₃ , SiC
Плунжеры и кольца для шахтных насосов, торцевые уплотнения, подшипники скольжения Si ₃ N ₄ .	Al ₂ O ₃ , SiC; Композиты, содержащие MoO ₃ , Si ₃ N ₄
Плунжеры маслостанции	ZrO ₂ + 3% Y ₂ O ₃
В горнодобывающей промышленности в конвейерах, подшипниках, ножах скре-	90% ZrO ₂ , 10% Y ₂ O ₃

Высокие показатели хрупкости и пониженные характеристики трещиностойкости ограничивают применение конструкционную керамику.

Образованию трещин и их распространению в керамики способствуют поверхностные дефекты и неоднородность структуры.

В таблице 1.2 приведены сравнительные данные характеристик прочности, трещиностойкости и размера зерна, в значительной мере определяющие износостойкость существующих и полученных по современным технологиям изготовления и обработки конструкционных керамик.

Таблица 1.2

Механические свойства конструкционной керамики

Материал	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
Si ₃ N ₄	450-600	3 - 5
Реакционносвязанный Si ₃ N ₄	200	2,5
Уплотненный Si ₃ N ₄	500	5,5
Горячепрессованный Si ₃ N ₄	830	7,9
Si ₃ N ₄ модифицированный MgO	690	6,5
Композиционный материал (КМ) на основе Si ₃ N ₄ армированный SiC (35%)	600-1200	9 - 11
SiC	250	4
Спеченный SiC	370	5,4
Самосвязанный SiC	500	4
SiC, полученный горячим изостатическим прессованием	800	5,5 - 7
КМ на основе SiC, армированный волокнами SiC	450	10
КМ на основе SiC модифицированный Si ₃ N ₄	260	2,5
Al ₂ O ₃	450	1 - 2,5
КМ на основе Al ₂ O ₃ упрочненный дисперсными частицами ZrO ₂ (до 30 %)	1500	До 15
Наноккомпозит на основе Al ₂ O ₃ / SiC	1520	4,8
ZrO ₂	450	5
Нанокристаллический ZrO ₂ стабилизированный 5% Y ₂ O ₃	900	14
КМ трансформационно упрочненный на основе ZrO ₂ частично стабилизированный MgO	До 690	7 - 15
КМ на основе ZrO ₂ + 30% ZrO ₂ (дисперсная фаза)	До 1500	15
ZrO ₂ частично стабилизированный Y ₂ O ₃ с размером зерна 100мкм	500 - 700	8 - 10
ZrO ₂ стабилизированный Y ₂ O ₃ , с размером зерна 15 нм	900 - 1500	15 - 20

В горном машиностроении проблема повышения износостойкости пар трения весьма актуальна. На простой забоев из-за отказов гидросистем оборудования приходится более 30% потерь рабочего времени [20]. Наиболее изнашиваемыми сборочными единицами, лимитирующими ресурс всего насоса, является плунжерная пара и подшипниковые опоры скольжения кривошипно-шатунного механизма.

На рис 1.12 представлены результаты испытаний на износ подшипников скольжения погружных насосов изготовленных из различных материалов.

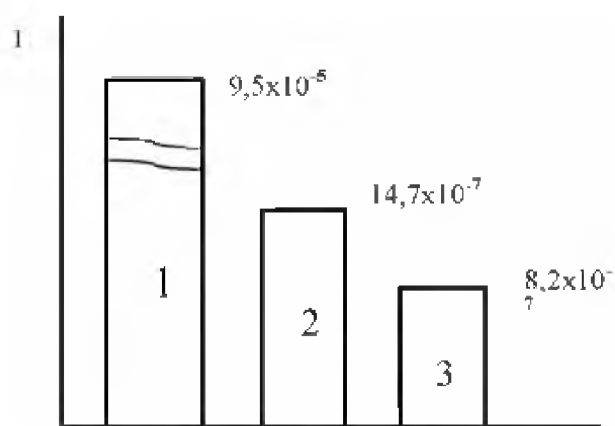


Рис. 1.12. Интенсивность изнашивания: 1 - стали 95X18, 2 - керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$, 3 - керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$

Долговечность изготовленных и испытанных плунжеров с керамическими поверхностями в 50 раз выше, чем у плунжеров, изготовленных из высоколегированной стали 95X18.

1.6 Постановка задачи исследования

Опираясь на литературный обзор, циркониевая керамика является одной из наиболее важных конструкционных керамик из-за ее высокой вязкости разрушения, возникающей в результате фазового превращения. Однако превосходные свойства проявляются только при температуре окружающей среды и демонстрируют серьезное ухудшение с повышением температуры, что ограничивает высокотемпературное применение материала. Получение прочной наноструктурной керамики на основе ZrO_2 с высокими механическими свойствами, может быть реализовано на пути создания материала с однородной структурой. Метод совместного осаждения позволяет достичь на молекулярном уровне высокой степени гомогенности исходных смесей, а высокотемпературный гидролиз способствует образованию слабоагломерированных первичных нанокристаллических частиц ZrO_2 .

Spark plasma sintering, по сравнению с другими методами спекания позволяет уплотнить керамику при значительно более низкой температуре спекания и в более короткий промежуток времени.

Следовательно, цель работы получить наноструктурную композиционную керамику на основе ZrO_2 стабилизированную оксидом иттрия, с равномерным распределением армирующего элемента (SiCw) по объёму матрице плотной керамики, с высокими механическими и эксплуатационными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Провести литературный обзор.
- 2) Провести химическую реакцию разложения оксинитрата циркония ($ZrO(NO_3)_2 \times 15,309H_2O$) на аморфную гидроксид ZrO(OH)₂ в присутствии SiCw в ультразвуковой ванне.

- 3) Выполнить гидротермальное разложение $ZrO(OH)_2$ в сверхкритических условиях.
- 4) Подготовить полученный композиционный порошок для исследований.
- 5) Исследовать морфологию композиционного порошка ZrO_2-SiC_w .
- 6) Изготовить экспериментальные образцы композиционной керамики методом Spark Plasma Sintering.
- 7) Провести испытания экспериментальных образцов.
- 8) Сбор данных для анализа структуры и механических свойств.

2 ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Описание материала

В таблице 2.1 представлены основные материалы, которые были использованы при выполнении научно исследовательской работы.

Таблица 2.1

Перечень использованных материалов

Химическая формула	Номенклатура	Количество, г
$ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	Оксинитрат циркония	40
$Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	Ацетат иттрия	1,32
SiC	Волокна карбида кремния	2,7
NH_4OH	Гидроокись аммония	35
H_2O	Дистиллированная вода	62350
ПАВ	оксиэтилированный нонилфенол	0,3

Нитрат циркония - неорганическое соединение, соль металла циркония и азотной кислоты с формулой $Zr(NO_3)_4$. Оксинитрат циркония образует бесцветные гигроскопические кристаллы состава $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. Отношение массовой доли циркония к массе навеске не менее 18%. Суммарное содержание примесей не более 0.05%.

Ацетат иттрия четырех водный - неорганическое соединение, соль иттрия и уксусной кислоты с формулой $Y(CH_3COO)_3$. Образует кристаллогидрат состава $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ – бесцветные кристаллы. Ацетат иттрия выбран в качестве стабилизации диоксида циркония, хорошо растворим в воде.

Оксиэтилированный нонилфенол - поверхностно активное вещество из групп синтетических химических веществ. При стабилизации диоксида

циркония качественно сопутствует иттрию внедрится в кристаллическую структуру ZrO_2 , создавая твердый раствор типа замещения.

Гидрат аммиака – соединение образованное в результате взаимодействия аммиака с водой до образования катионов аммония и гидроксид анионов. В водных растворах гидрат аммония находится в равновесии с аммиаком, отсюда и резкий запах. Является главным реагентом разложения соли оксинитрата циркония до гидроксид циркония.

Карбид кремния (вискерс) –конструкционное волокно, состоящее из нанокристаллического карбида кремния. Волокна этого типа, как правило, применяются в композитах, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах.

Основные физико-механические свойства карбида кремния приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Основные физико-механические свойства SiC

Плотность, $\cdot 10^{-3}$, кг/м ³	3,3
Модуль упругости при растяжении вдоль волокна, ГПа	400÷500
Модуль сдвига, ГПа	170
Средняя прочность при растяжении, ГПа	2÷4
Предельная деформация, %	0,3÷0,5
Температурный коэффициент линейного расширения, $\cdot 10^6$, K ⁻¹ (300÷600 K)	3,3

Более дешевые карбидокремниевые волокна имеют мелкозернистое строение (величина зерен 0,5÷10 мкм), углеродный сердечник слабо связан со слоем карбида кремния (в связи с отсутствием зоны диффузионного взаимодействия).

В поверхностном слое волокон обнаружены остаточные напряжения сжатия, но их величина меньше, чем в борных и карбидокремниевых волокнах на вольфрамовой подложке.

Перечисленные факторы обуславливают пониженные прочностные характеристики карбидокремниевых волокон, кроме того, они характеризуются повышенной чувствительностью к поверхностным дефектам.

2.2 Методика получения порошка ZrO_2 -SiCw

Получение композиционного материала на основе ZrO_2 с SiC вискерсами осуществлялось методом совместного соосаждения соли оксинитрата циркония $ZrO(NO_3)_2$ в ультразвуковой ванне в присутствии армирующего компонента.

Для проведения химического осаждения оксинитрат циркония $ZrO(NO_3)_2 \times nH_2O$, которое является главным начальным процессом, находили количество кристаллогидрированной воды в исходном компоненте. При известном отношении массовой доли чистого циркония к массе навеске оксинитрата циркония равной не менее 18%(W), находили количество кристаллогидрированной воды:

Где $M(Zr)$ – молярная масса циркония; $M(ZrO(NO_3)_2 \times nH_2O)$ – молярная масса оксинитрата циркония.

$$W = \frac{M(Zr)}{M(ZrO(NO_3)_2 \times nH_2O)} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

$$0,18 = \frac{91,22}{91,22 + 16 \cdot (14 + 48) \cdot 2 + n \cdot 18}, \quad (2.2)$$

$$0,18 = \frac{91,22}{231,219 + n \cdot 18}, \quad (2.3)$$

$$3,24 \cdot n = 49,6 \quad (2.4)$$

$$n = 15,309.$$

Молярная масса циркония - $M(Zr)$

Молярная масса оксинитрата циркония – $M(ZrO(NO_3)_2 \times nH_2O)$

Химическая формула соли циркония записывается следующим образом:



Для стабилизации ZrO_2 рассчитывали массу выхода после гидротермального синтеза из реактора.



Молярная масса соли циркония = 506,781 г/моль;

Молярная масса циркония = 123,218 г/моль.

Массу соли циркония выбрали в количестве 40 грамм.

$$\frac{40}{506,781} = \frac{x}{123,218} \quad (2.7)$$

$$506,781x = 123,218 \cdot 40, \quad (2.8)$$

$x = 9,72$ грамм.

По расчетам масса ZrO_2 составила 9,72 грамм

В качестве стабилизатора был выбран оксид иттрия, в количестве 6 мол.%. Расчет выполняли по следующей технологии, где:

Количество вещества у оксида иттрия моль – $v(\text{Y}_2\text{O}_3)$;

Количество вещества диоксида циркония в моль - $v(\text{ZrO}_2)$

Молярная масса диоксида циркония в грамм/моль - $M(\text{ZrO}_2)$

Масса диоксида циркония в грамм - $m(\text{ZrO}_2)$

Молярная масса оксида иттрия в грамм/моль - $M(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Масса оксида иттрия в граммах - $m(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Мольная доля оксида иттрия в диоксиде циркония в %.– X

$$X = \frac{v(\text{Y}_2\text{O}_3)}{v(\text{Y}_2\text{O}_3) + v(\text{ZrO}_2)}, \quad (2.9)$$

$$X = \frac{\frac{m(\text{Y}_2\text{O}_3)}{M(\text{Y}_2\text{O}_3)}}{\frac{m(\text{Y}_2\text{O}_3)}{M(\text{Y}_2\text{O}_3)} + \frac{m(\text{ZrO}_2)}{M(\text{ZrO}_2)}}, \quad (2.10)$$

$$0,06 = \frac{\frac{m(\text{Y}_2\text{O}_3)}{266,04}}{\frac{m(\text{Y}_2\text{O}_3)}{266,04} + \frac{9,72}{123,218}}, \quad (2.11)$$

$$m(\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot 0,00023 + 0,00468 = m(\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot 0,00376 \quad (2.12)$$

$$m(\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot 0,00353 = 0,00468, \quad (2.13)$$

$$m(\text{Y}_2\text{O}_3) = 1,32$$

Для стабилизации диоксида циркония 6мол.% оксида иттрия требуется 1.32 грамма оксида иттрия.

Количество SiC вискерсов определялся экспериментальным способом. Было изготовлено 5 экспериментальных образцов с разным содержанием SiC волокон по объему матрице ZrO₂. После проведения испытаний, которые записаны в таблице 2.3, образец с 1.5% SiC имеет максимальные значения характеристик.

Таблица 2.3

Свойства композитов ZrO₂-nSiC

	Количество n по объему в %	Плотность, г/см ³	Твердость HV	Предел прочности, МПа
ZrO ₂ -nSiC	0.5	5,89	800	1557
ZrO ₂ -nSiC	1.0	5,95	1000	1771
ZrO ₂ -nSiC	1.5	6,08	1400	2586
ZrO ₂ -nSiC	2.0	5,85	1350	2130
ZrO ₂ -nSiC	2.5	5,43	1150	1836

При растворения оксинатрата циркония ZrO(NO₃)₂×15,309H₂O в дистиллированной воде пользовались вытяжным шкафом, т.к. пары концентрированной азотной кислоты вызывают раздражение дыхательных путей. Добавляли ПАВ в соотношении 0.01% на литр растворенного вещества.

Для равномерного распределения армирующего компонента по объёму матрицы использовали метод совместного соосаждения гидроксиси циркония в присутствии SiC волокон в ультразвуковой ванне.

Во время растворения оксинитрата циркония по каплям добавляли раствор гидроокиси аммония для осаждения осадка гидроксида циркония в ультразвуковой ванне. Раствор доводили до нейтральной среды (pH = 7-7,5). Затем образовавшийся осадок, состоящий из гидроокиси циркония и

армирующего компонента SiC, промывали от нитратов. Концентрация нитратов после промывки не должна превышать значения 10 мг/л. Образовавшуюся взвесь бело-молочного цвета подвергали центрифугированию со скоростью 3 тыс. об/мин.

Полученный гель загружался в сверхкритический реактор R-401, производства Ю. Кореи, объемом 5л (рис. 2.1), где и осуществлялось гидротермальное разложение при температуре 420°C и 170 атм. Время реакции 52 минуты.



Рис. 2.1 Сверхкритический реактор R-401

Контроль внутреннего давления реактора осуществляется изменением температуры нагревателя и системой водяного охлаждения камеры реактора (рис. 2.2). Полученный порошок сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C в течение двух часов, затем прокаливали в муфельной печи

при температуре 300°C на воздухе в течение 1 часа, для удаления остатков воды.

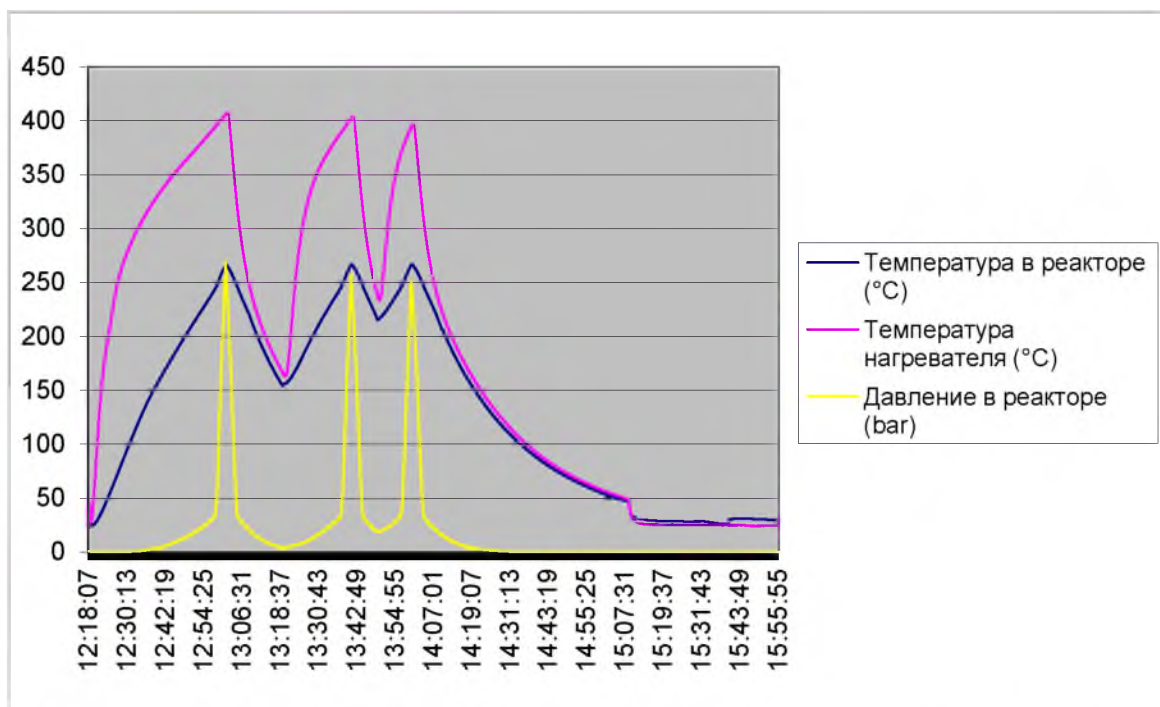


Рис. 2.2 График зависимости температуры и давления в реакторе от времени протекания реакции

2.3 Методика проведения компактирования композиционного порошка

Компактирование осуществлялось методом Spark Plasma Sintering, которая также известна под названием «Технология спекания в электрическом поле» (FAST – Field Assisted Sintering Technology). Процесс исполнялся на оборудовании SPS10-3 ЦКП: Технологии и материалы НИУ «БелГУ» производства Thermal Technology 2013 года выпуска (рис. 3.3).



Рис. 2.3 Оборудование SPS10-3 для Spark Plasma Sintering

В комплекте оборудования имелось две таблеточные пресс-формы с разными размерами диаметров: 20мм и 40мм. Для данной работы была выбрана пресс-форма с диаметром 40мм. Масса навески составила 50гр исходного композиционного порошка ZrO_2-SiC_w , с разным соотношением армирующего компонента (SiC) по объему матрицы. Была изготовлена партия образцов, количество которых представлена в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Количество образцов

% SiC	0,5	1	1,5	2	2,5
Кол-во образцов	1	1	2	2	1
Общее кол-во	7				

Опираясь на литературный обзор использовали следующие режимы компактирования:

$P = 50 \text{ МПа}$ (давление)

$T = 1000^\circ\text{C}$ (температура)

$t = 10 \text{ мин}$ (время выдержки)

На рис.2.4 изображается режим компактирования порошка на оборудовании SPS10-3.



Рис. 2.4 Режим компактирования порошка на оборудовании SPS10-3

После спекания образец охлаждали до комнатной температуры и отправляли на резку для дальнейших механических испытаний.

2.4 Методика исследования структуры $\text{ZrO}_2\text{-SiC}_w$

Элементный состав порошка ZrO_2 выполнялся на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D (рис 2.5). Рентгеноспектральный анализ осуществлялся на спеченном заранее подготовленном образце. Подготовку образцов для исследования структуры керамики выполняли на шлифовально-полировальном станке TegraPol-15 производства компании Struers A/S (Дания). Образцы шлифовали до зеркального блеска. Затем

полученный шлиф подвергали напылению поверхностного слоя углеродом на напылительной установке Q150T ES Quorum Technologies.



Рис. 2.5 Растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D

Фазовый состав синтезированного порошка диоксида циркония, стабилизированного иттрием, после прокаливания определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku Ultima IV, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

2.5 Методика исследования механических свойств $\text{ZrO}_2\text{-SiCw}$

Для оценки плотности горячепрессованного образца применяли гелиевый пикнометр Ассурис II 1340 (рис 2.6).



Рис. 2.6 Гелиевый пикнометр AccuPyc II 1340

Пикнометр состоит из двух соединенных между собой камер, эталонной и измерительной, оснащенных датчиками температуры и давления. Первоначально гелием заполняется эталонная камера известного объема, обозначенная на схеме $V_{\text{эт}}$, затем, при открытии соединительного клапана, газ перемещается в измерительную камеру известного объема, обозначенную $V_{\text{изм}}$, в которую помещен образец твердого материала, плотность которого требуется измерить. В ходе эксперимента снимаются показания датчика давления, составляются уравнения материального баланса, из которых рассчитывается объем исследуемого материала. А зная массу и объем образца, получаем его истинную плотность (рис 2.7).

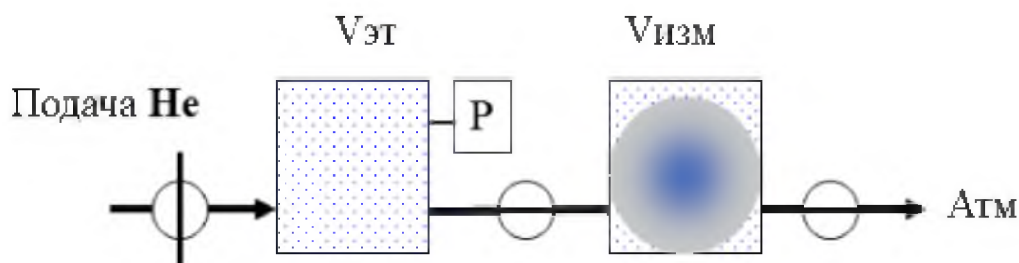


Рис. 2.7 Принципиальная схема работы гелиевого пикнометра

Температуру и характер спекания определяли с использованием высокотемпературного дилатометра Netzsch L75HX1550. Нагрев осуществляли в диапазоне температур от 20 °С до 1550 °С со скоростью 20 °С/мин с выдержкой 120 минут при максимальной температуре.

Микротвердость образцов керамики определяли с помощью автоматического микротвердомера AFFRI DM8 (рис. 2.8) методом Виккерса с применением 1 кг нагрузки в течение 15 секунд. Одноосные испытания на сжатие проводились при комнатной температуре на воздухе с помощью испытательной машины Instron 300LX. Скорость деформирования – 0,2 мм в минуту.



Рис.2.8 Автоматический микротвердомер AFFRI DM8

3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основные этапы производства композиционной керамики на основе стабилизированного диоксида циркония ZrO_2 , армированную нитевидным волокнами карбида кремния SiC являются:

- 1) Растворение исходных солевых компонентов
- 2) Совместное осаждение
- 3) Промывка гидроокиси
- 4) Гидротермальный синтез
- 5) Сушка
- 6) Компактирование методом Spark Plasma Sintering
- 7) Механическая обработка

Схема технологического процесса производства керамики изображена на рис. 3.1.

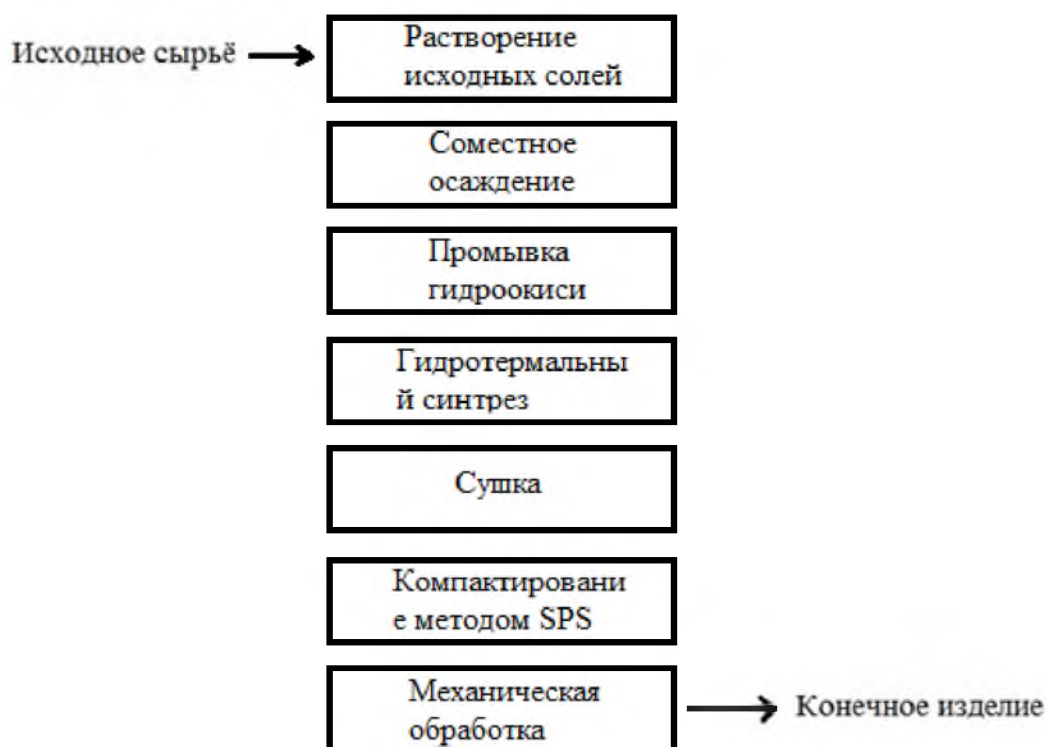


Рис. 3.1 Технологическая схема производства композиционных керамических изделий

Сырьё для получения наноразмерного диоксида циркония является оксинитрат циркония $ZrO(NO_3)_2 \times 15H_2O$, который поставляют на производительный участок в пластиковых контейнерах массой 20 кг. Проводится растворение соли в дистиллированной воде с добавлением ПАВ, в комнате оборудованной вытяжкой. Далее осаждают раствор циркония гидратом аммиака, до выпадения студенистого белого осадка ($ZrO(OH)_2$). Получение диоксида циркония осуществлялось в сверхкритическом реакторе R-401 производства Южной Кореи. Полученный порошок сушили в сушильном шкафу при температуре $80^\circ C$ в течение двух часов, затем прокаливали в муфельной печи при температуре $300^\circ C$ на воздухе в течение 1 часа, для удаления остатков воды. Изготовление керамических изделий осуществлялось методом Spark Plasma Sintering.

Параметры прессования:

$P = 50 \text{ МПа}$ (давление)

$T = 1000^\circ C$ (температура)

$t = 10 \text{ мин}$ (время выдержки)

Конечная стадии технологического процесса включает в себя дополнительную механическую доработку изделия, т.к. спеченные изделия получают с шероховатой поверхностью из – за науглероживания прессуемой массы графитовым пуансоном.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1 Результаты структуры и морфологии порошка

Установлено, что процесс гидротермального разложения гидроксидов циркония осуществляется в широком интервале температур и давлений, начиная с субкритического состояния паров воды 180 °С – 50 бар, до сверхкритического состояния, когда температуры и давление в реакторе достигают значений 400 °С – 250 бар. Продолжительность реакции 45 мин при достижении рабочих параметров.

Порошок ZrO_2 по данным картотеки ICDD является однофазным твердым раствором замещения $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$ (рис. 4.1) и имеет тетрагональную кристаллическую решетку с пространственной группой $P42/nmc$ и параметрами решетки:

- a (Å): 3.5020
- b (Å): 3.5020
- c (Å): 5.1150
- α (°): 90.0000
- β (°): 90.0000
- γ (°): 90.0000

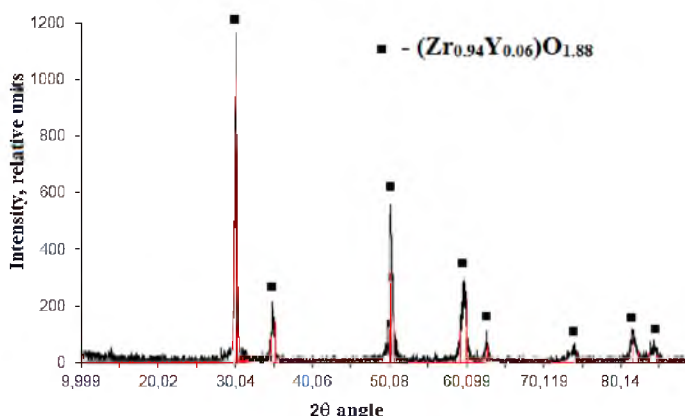


Рис. 4.1 Рентгенограмма синтезированного порошка $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$ после гидротермального разложения

Рентгеноспектральный анализ выполненный на растровом ионно-электронном микроскопе Quanta 200 3D установил, что элементный состав ZrO_2 соответствует требуемому составу $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$. (рис. 4.2)

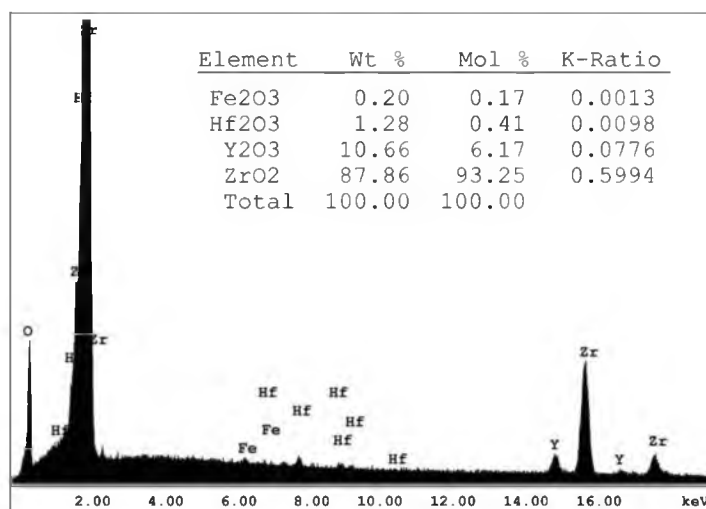


Рис. 4.2 EDAX анализ порошка $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$ после гидротермального разложения совместно осажденных гидроксидов иттрия и циркония

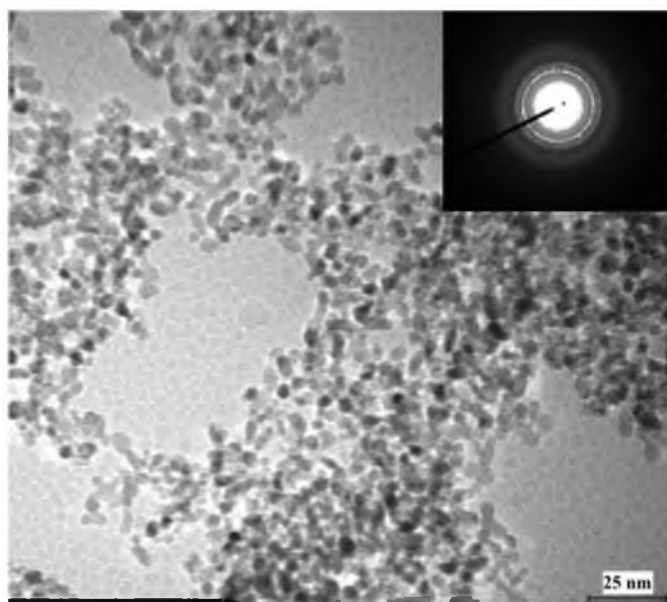
В таблице 4.1 представлен количественный состав композиционного порошка ZrO_2 -SiC после гидротермального синтеза.

Таблица 4.1

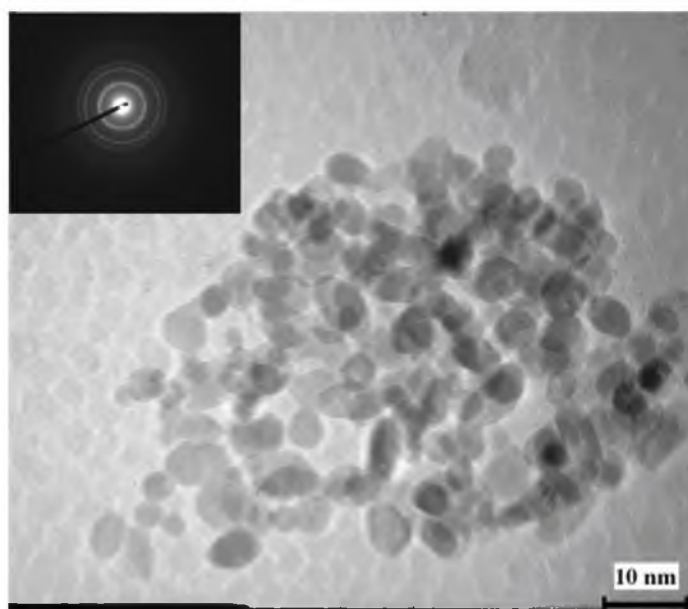
Количественный состав порошка ZrO_2 -SiCw

Компонент	Содержание, %
$(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$	75,35
SiC	24,65
аморфная составляющая	-

Исследование порошка $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$ с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп JEM-2100), показало, что порошок состоит из частиц сферической формы со средним размером 3-15 нм (рис. 4.3), а размер слабосвязанных агломератов не превышает 500 нм.



a)

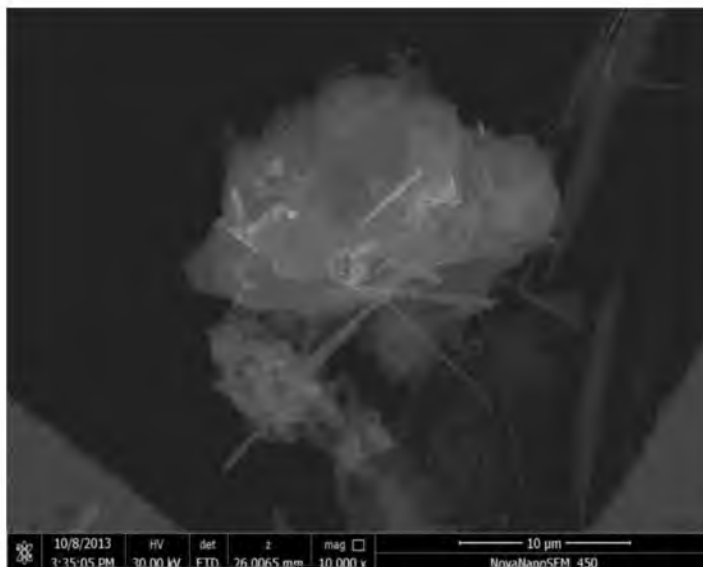


б)

Рис. 4.3 ПЭМ изображение синтезированных наночастиц порошка $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$: а) 350°C; б) 215°C

В результате проведенных исследований с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ, NOVA NanoSEM 450) наноразмерного порошка системы « $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}/SiC$ вискерсы» после гидротермального разложения гидроксидов в сверхкритических условиях. Установили, что волокна карбида кремния являются центрами кристаллизации

наноразмерного порошка диоксида циркония и кроме того являются центрами агломератов, что позволяет говорить о равномерном распределении усов карбида кремния в наноразмерном порошке диоксида циркония (рис 4.4).



а)



б)

Рис. 4.4 а) РЭМ изображение $ZrO(OH)_2-SiC_w$ после осаждения;
б) РЭМ изображение агломерата порошка системы
 $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}/SiC_w$

4.2 Дилатометрический анализ спекания нанокристаллического порошка $(\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})\text{O}_{1.88}$

Характер спекания синтезированного наноразмерного порошка $(\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})\text{O}_{1.88}$ иллюстрирует рис. 4.5.

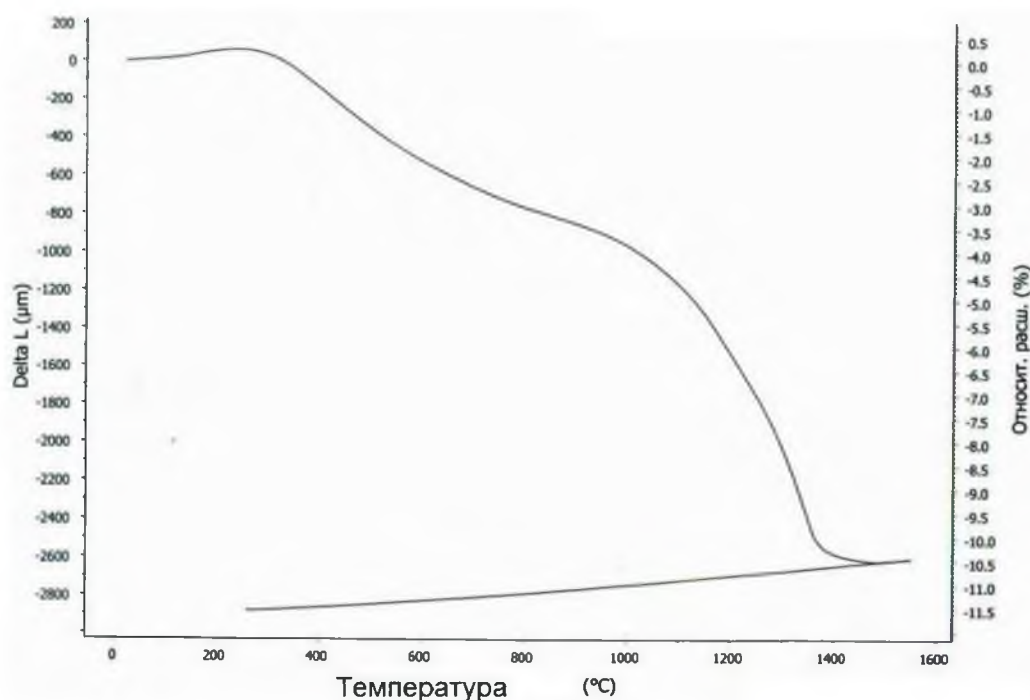


Рис. 4.5 Изменение геометрических размеров нанопорошка $(\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})\text{O}_{1.88}$ от температуры

Анализ результатов дилатометрии показал, что температура 1500°C является максимальной, при которой происходит усадка образца. При этом усадка от 1400°C до 1500°C составила всего 2%. На основании полученных результатов было принято решение использовать следующие параметры Spark Plasma Sintering – температура 1000°C и время выдержки при этой температуре 10 мин.

4.3 Фазовый состав композиционной керамики ZrO_2 -SiCw

На рис. 4.6 изображена рентгеновская диаграмма композиционной керамики ZrO_2 -SiCw полученной методом Spark Plasma Sintering. Согласно рентгенограмме, нитевидный кристалл SiC является чистым β -SiC, в то время как порошок ZrO_2 содержит незначительную фазу m- ZrO_2 и основную фазу t ZrO_2 . Модель композиционного материала, полученного спеканием в электрическом поле, показывает, что материал содержит все эти три фазы без какой-либо другой обнаруживаемой фазы, что указывает на то, что процесс SPS не повредил какую-либо фазу. Следовательно, спекание в электрическом поле может привести к получению чистого композита ZrO_2 -SiCw, который трудно получить обычным спеканием без давления в воздухе. Это, вероятно, связано с очень коротким временем компактирования при спекании в электрическом поле. Довольно широкие пики и некоторое количество фона свидетельствует о дефектах структуры в общем объеме синтезируемых кристаллитов.

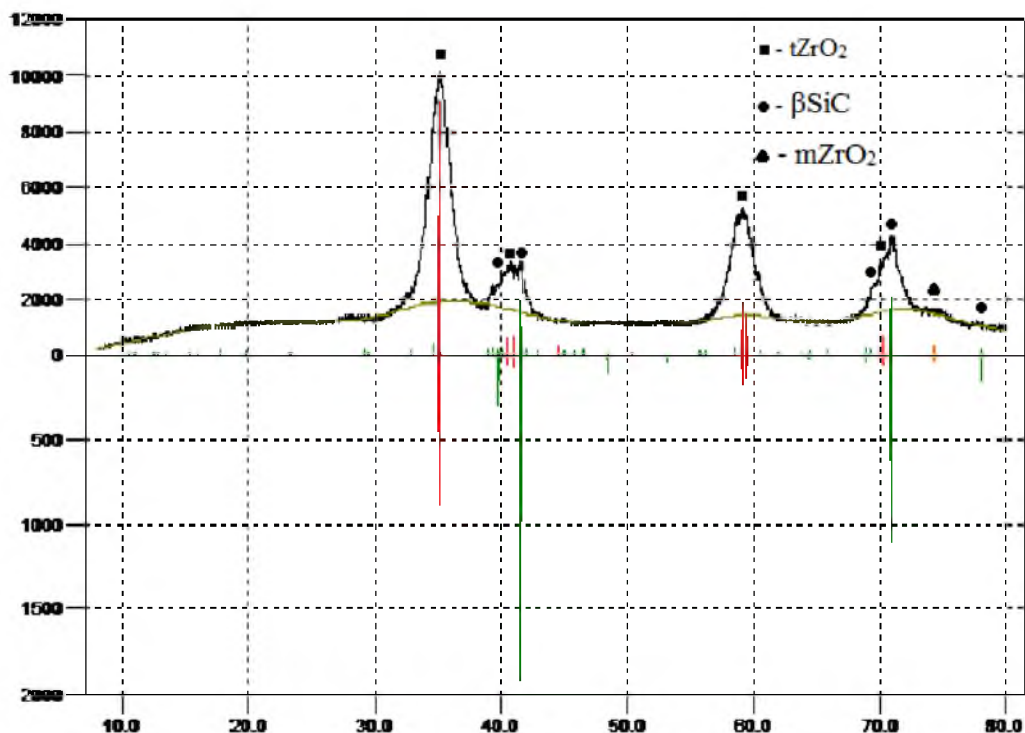
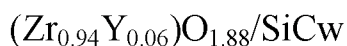


Рис. 4.6 Рентгенограмма композиционной керамики



4.4 Структура керамики $(\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})\text{O}_{1.88}/\text{SiCw}$

На рис 4.7 приведены изображения структуры спеченной горячепрессованной керамики $(\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})\text{O}_{1.88}/\text{SiCw}$ при температуре 1000°C , время выдержки 5 мин., полученные с помощью сканирующего атомносилового микроскопа Ntegra Aura, где отчетливо можно выделить наличие сформировавшейся плотной наноразмерной структуры.

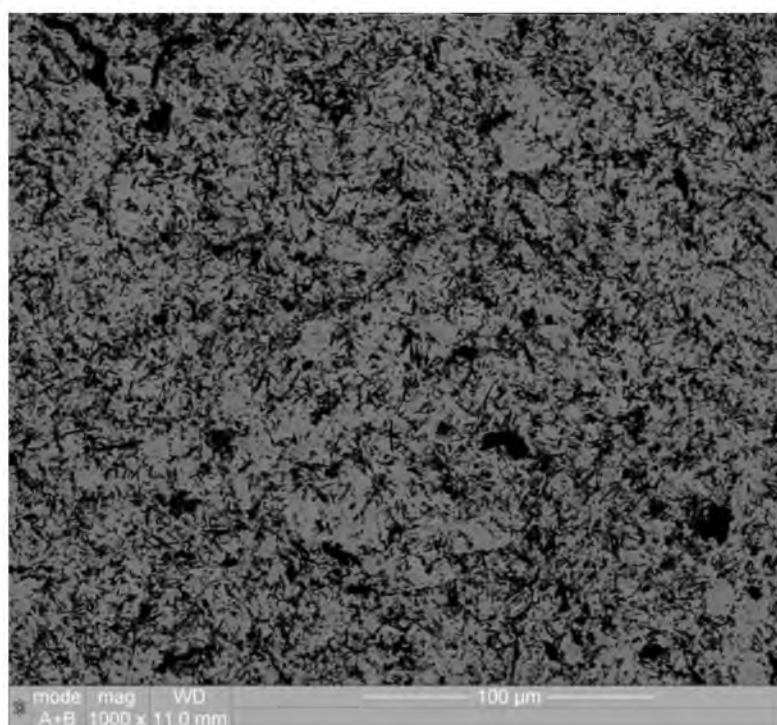


Рис. 4.7 РЭМ изображение композиционной керамики $\text{ZrO}_2\text{-SiCw}$ при 1000°C

4.4 Результаты механических свойств $\text{ZrO}_2\text{-SiCw}$ керамики

Исследование истинной плотности полученных экспериментальных образцов проходило на испытательной машине Ассурус II 1340 методом гелиевой пикнометрии. Образец помещали в специальную камеру, и в течение 20 циклов измерялась плотность полученной керамики (рис 4.8).

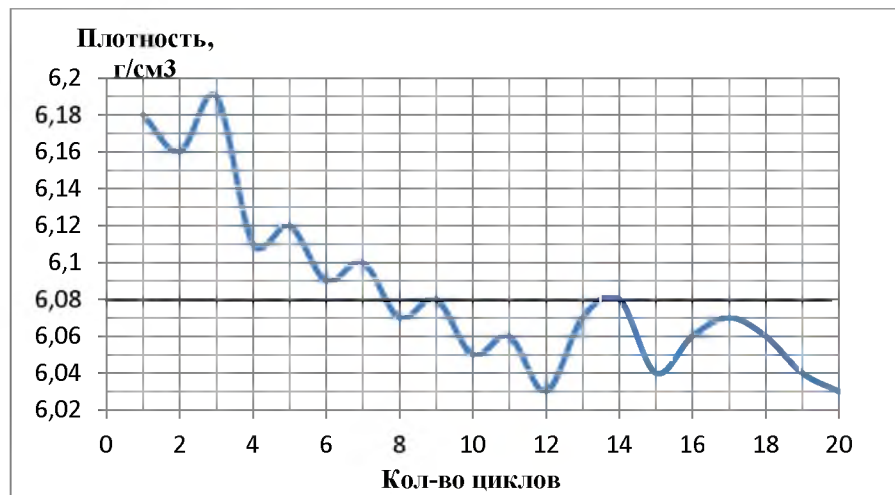


Рис. 4.8. Кривая измерений плотности образца, полученная испытательной машиной Ассурус II 1340

Для вычисления пористости спеченного образца использовали метод пропорций. Где $6,2 \text{ г/см}^3$ - теоретическая плотность и её принимали за 100%, а $6,08 \text{ г/см}^3$ – плотность спеченного образца, измеренная гелиевым пикнометром, её принимали за $x\%$. Составляли и решали пропорцию.

$$6,2/6,08=100/x \quad (4.1)$$

$$x = 100 \cdot 6.08/6.2; \quad (4.2)$$

$$x = 98; \quad (4.3)$$

$$100-98=2 \quad (4.4)$$

Отсюда следует, что пористость образца составляет 2%. Это свидетельствует о наличии воды в закрытых порах, которая остается даже после полного высушивания порошка.

Микротвердость экспериментальных образцов определяли методом Виккерса. В таблице 4.2 приведены полученные данные микротвердости испытуемого материала.

Таблица 4.2

Данные микротвердости

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HV	1510	1430	1415	1397	1381	1453	1359	1377	1391	1367

Композиционная керамика на основе стабилизированного диоксида циркония, полученная методом SPS прессования, имеет хорошие показатели твердости поверхности, среднее значение микротвердости 1408 HV.

Предел прочности определяли на испытательной машине Instron 300LX, с заданной скоростью деформирования 0,2 мм в минуту по схеме одноосного сжатия при комнатной температуре. На рис представлен график зависимости напряжения от деформации. Предел прочности составил 2586МПа. Разрешение – хрупкое. На рис. 4.9 представлен график зависимости напряжения при сжатии от деформации.

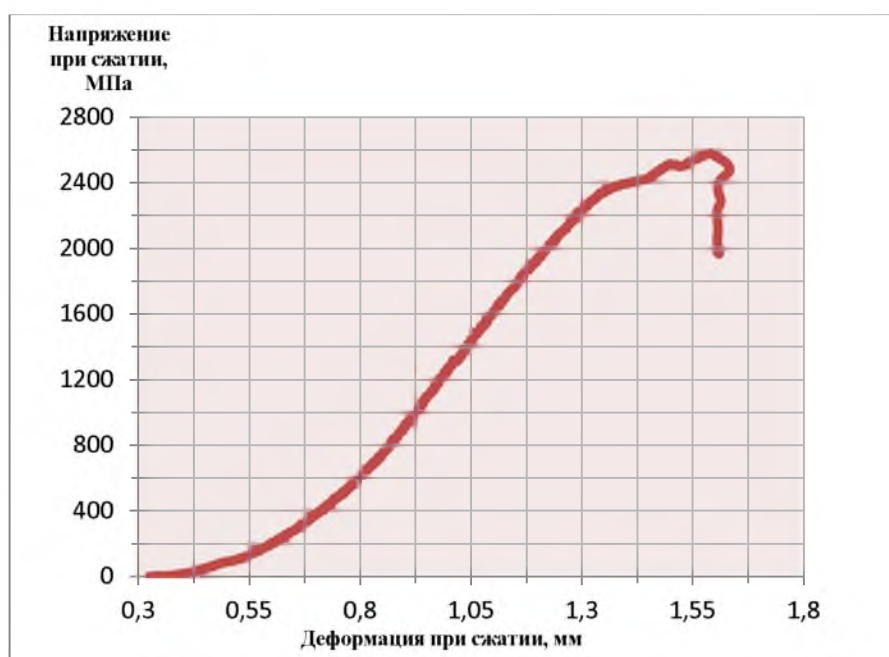


Рис 4.9. График зависимости напряжение при сжатии от деформации

В таблице 4.3 приведены средние значения механических характеристик горячепрессованной керамики $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$.

Таблица 4.3

Микротвердость, HV	Прочность на сжатие, МПа	Истинная плотность, г/см ³	Истинная пористость, %
1408	2586	6,08	2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применяя комбинированный метод совместного соосаждения, метод гидротермального синтеза разложения гидроксидов и компактирование порошка методом Spark Plasma Sintering достигается следующий технический результат:

1) Порошок ZrO_2 является однофазным твердым раствором $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$ и имеет тетрагональную кристаллическую решетку с пространственной группой $P42/nmc$. Средний размер частиц 3 – 15 нм.

2) Композиционная керамика ZrO_2-SiC_w после спекания в электрическом поле имеет три фазы $tZrO_2$, βSiC и незначительное количество $mZrO_2$, что указывает на то, что процесс SPS не повредил какую-либо фазу.

3) Композиционный материал ZrO_2-SiC_w имеет высокие показатели плотности $6,08 \text{ г/см}^3$, (98% от теоретической).

4) Микротвердость по методу Виккерса составляет 1408 HV.

5) Предел прочности на сжатие составляет 2586 МПа.

Высокие механические характеристики данного материала, делают возможным его применение для изготовления ответственных деталей, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, в основном в горнодобывающей промышленности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.В.Сирота, В.В.Петренко, Н. А. Глухарева, И. А. Павленко. Особенности гидротермального синтеза наноразмерного порошка $(Zr_{1-x}Y_x)O_y$ // Стекло и керамика. -2014.-№2.-8с.
2. Ю. Д. Тырлышкина, А. С. Вячеславов, А. А. Екимов. Физические методы синтеза наноматериалов. // Методы получения и анализа неорганических материалов. Москва. 2009. №3. С. 8-13.
3. Свиридов В. К., Кондратенко В. М., Малых И. А., Муткова А. Л., Ометов А. П., Крылышкин Э. М., Сенников Ю. Н., Веретенков И. А., Иванов Ю. Ф. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано-) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2003. № 4. С. 61-65.
4. Л. М. Рудковская, Р.Н. Горохов, А. М. Павлюченко, Р. Ф. Кремков, Журн. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии 2011, т.10, №1, С. 356-380.
5. L. Hamaru, F. Ni, and D. Yong, Nanotechnology, 20: 1(2007)
6. Ханченко П. А., Колымов Э. Н., Хлебков Н. П., Гусаров В. В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2004. Т. 38. № 4. С. 458 – 462.
7. Huan X. W., Bluegols Y. I., Van Der Wiel. Preparation of Y_2O_3 -coated ZrO_2 powder by suspension drying // J. Mater. Scien. Let. 2003. V. 17. № 4. P. 341 – 352.
8. Карпович Я. М., Снегова М.И., Рановом И.А., Насков В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журн. общей химии. 2003. Т. 35. № 5. С. 805 – 810.
9. Schmid A., Sabaizer A. Ultrasonic homogenization of equivolumetric Al_2O_3/ZrO_2 suspensions // J. Mater. Scien. 2010. V. 28. P. 1313 – 1315.

10. У. В. Блюменталь, Химия циркония (Москва: Издательство иностранной литературы: 1963).

11. Калинович Д.Ф., Кузнецова Л.И., Денисенко Э.Т. Диоксид циркония: свойства и применение // Порошковая металлургия.-1987.-№1.-с.98-102.

12. Абраменко Н. И. Введение в техническую керамику. – М.: Наука, 1995.– 121 с.

13. Кадзанибу Ямада. Отличительные свойства керамических каркасов из диоксида циркония и способ их облицовки керамикой ZrO_2 с воспроизведением индивидуальных особенностей окраски зубов пациента. // Мастер – класс.- 2013.-№4.-с59-65.

14. А. И. Ефимов, М.Б. Мишанин, В.Ю.Каменева. Эволюция фазового состава и физико-механических свойств керамики ZrO_2+4 мол.% Y_2O_3 .//Физика твердого тела.-2006.-том 54.-вып.2.-с243-247.

15. О. Л.Хасанов, Э.С.Двилис, А. А.Качаев. Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков.// Учебное пособие томского политехнического университета.-2008.-с22-29.

16. А. И. Бекешук, Р. Н. Макаров, О.Г. Недрыгайлов, С.Б. Соболевский, А.И. Климов. Создание градиентных плазменных покрытий на основе диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия. // Металлургия. Металлообработка. Машиностроение. ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси.- 2009.-№6 с8-9.

17. A. Laghi, D.R. Clacke. High temperature aging of YSZ coatings and subsequent transformation at low temperature // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 231, № 4-5. P. 1354-1358.

18. F. A. Mommeekang, F. E. Evens, Mechanics of transformation-toughening in brittle materials, J. Am. Ceram. Soc. 65 (5) (1983) 242–246.

19. E. H. Evans, S. R. Hankok, Overview No. 48-toughening of brittle solids by martensitic transformations, Acta Metall. 35 (6) (1991) 801–810.

20. Барышников В. Н., Галюнина А. М. Керамические материалы: получение, свойства, применение. Пермь. 2014. –с 210 - 215.