

Трансформационно-упрочнённая $ZrO_2 - CeO_2$ керамика на основе порошков синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза

В. И. Антипов, А. В. Галахов, Л. В. Виноградов, А. Г. Колмаков,
Е. Е. Баранов, Э. М. Лазарев, Н. А. Аладьев, Ю. Э. Мухина

Исследована возможность получения субмикронных керамических порошков состава $ZrO_2 + 12$ мол. % CeO_2 методом ультразвукового распылительного пиролиза. Изучено влияние технологических параметров процесса на характеристики синтезированных порошковых частиц, а также исследована их спекаемость. Структура и механические характеристики поликристаллической керамики из аэрозольных порошков свидетельствуют о достаточно высоком уровне свойств данного материала, которые сопоставимы с аналогичными характеристиками трансформационно-упрочнённой керамики из стандартных ультрадисперсных порошков. Однако при получении новой керамики не требуется предварительная подготовка порошкового сырья, а также нет необходимости в применении специальных дорогостоящих методов компактирования порошков.

Ключевые слова: трансформационно-упрочнённая $ZrO_2 - CeO_2$ керамика, ультразвуковой распылительный пиролиз, аэрозольные порошки.

The opportunity of receiving of submicron ceramic powders with the composition of $ZrO_2 - 12$ mole % CeO_2 has been investigated with using ultrasonic spray pyrolysis. The influence of technological parameters of process on characteristics of synthesized power particles, and their inclination to sintering have been studied. Analysis of structure and mechanical properties of polycrystalline ceramic from a new aerosol powders has been testified to rather high level of this material properties, which was comparable with analogical characteristics of transformation strengthened ceramics from typical ultra-dispersed powders. However, during manufacturing of new ceramic the preliminary treatment of powder raw material is not necessary, also the using of special expensive methods of powder compacting is not required.

Key words: transformation strengthened $ZrO_2 - CeO_2$ ceramic, ultra sonic spray pyrolysis, aerosol submicron powders.

Введение

Известно, что трансформационно-упрочнённая керамика конструкционного назначения помимо высокой прочности обладает также и повышенной трещиностойкостью, что объясняется торможением трещины на включениях метастабильной фазы. Наиболее распространённым материалом такого типа является керамика состава $ZrO_2 + 3$ мол.% Y_2O_3 [1]. Эта керамика при прочности 1000 – 1200 МПа обладает трещиностойкостью порядка $K_{Ic} = 5 - 8$ МПа·м^{1/2} [2, 3]. Однако в условиях влажной

атмосферы при температуре 200 – 300°C или при работе в горячих водных растворах наблюдается понижение ее механических свойств и деградация материала [4, 5]. Этому недостатка лишена циркониевая керамика, стабилизированная CeO_2 [6, 7], которая, одновременно, обладает и более высокой трещиностойкостью, достигающей 10 – 12 МПа·м^{1/2} [8].

Традиционным сырьём для получения керамики $ZrO_2 + 12$ мол.% CeO_2 служат порошки, получаемые соосаждением из водных растворов минеральных солей [8, 9], состоящие из наноразмерных частиц

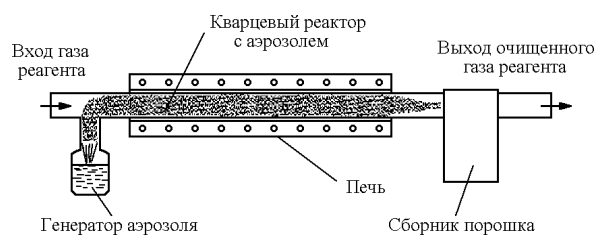


Рис. 1. Схема установки для получения порошков методом ультразвукового распылительного пиролиза.

(30 – 50 нм), которые, как правило, образуют прочные агломераты [10]. Такие порошки перед формованием требуют проведения деагломерационной обработки, заключающейся в механическом измельчении с последующей сушкой в органических жидкостях. Операции подготовки деагломерированного сырья требуют тщательной проверки характеристик исходного порошка и прецизионного контроля над технологическими параметрами, что существенно удорожает производство керамики.

В последнее время заметный интерес у ряда исследователей вызывает технология получения субмикронных керамических порошков методом ультразвукового распылительного пиролиза [11 – 14]. Использование этой технологии исключает формирование агломератов в получаемом продукте. Принципиальная схема процесса представлена на рис. 1.

Рабочий раствор, содержащий необходимые компоненты соединения в требуемом соотношении, с помощью ультразвукового генератора преобразуется в аэрозоль, состоящий из капель микронного размера. Размер капель контролируется вязкостью рабочего раствора и частотными характеристиками генератора. С потоком газа-реагента аэрозоль поступает в горячую зону кварцевого реактора, помещённого внутри проходной печи. В реакторе, в каждой отдельной капле аэрозоля при взаимодействии с газом-реагентом протекает синтез продукта. На выходе реактора установлен сборник, где происходит осаждение и сбор синтезированных порошковых частиц. При этом в процессе синтеза полностью исключается контакт между индивидуальными частицами соединения, а, следовательно, не происходит межчастичного «спекания» с образованием прочных агломератов. Этот метод был успешно применен для синтеза порошков состава $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ [12], а полученный на их основе компактный материал показал хорошие механические свойства.

В настоящей работе рассмотрена возможность осуществления синтеза субмикронных керамических порошков состава $ZrO_2 + 12 \text{ мол. \% } CeO_2$ методом

ультразвукового распылительного пиролиза, и изучено влияние технологических параметров процесса на характеристики получаемых порошковых частиц. Исследована спекаемость порошков и проведена оценка механических свойств получаемых из них компактных керамических образцов.

Материалы и методика эксперимента

Для получения экспериментальных порошков была использована опытная лабораторная установка ультразвукового распылительного пиролиза, принцип функционирования которой соответствует схеме, представленной на рис. 1. В установке в качестве генератора аэрозоля использовали ультразвуковой ингалятор «Альбедо» ИИ-72 с резонансной частотой 2,6 МГц и производительностью 4 мл/мин. Для приготовления рабочих растворов использовали водорастворимые смеси неорганических солей: кристаллогидратов хлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ и нитрата церия $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O)$ квалификации ЧДА. Соли растворяли в дистиллированной воде в заданной пропорции. Концентрация рабочих растворов составляла 1 М. Синтез порошка осуществляли в потоке воздуха в трубчатом кварцевом реакторе с длиной активной рабочей зоны 1 м при температуре 1100°C. Скорость потока аэрозоля поддерживали на уровне 8 л/мин, что соответствует времени нахождения аэрозольной капли в горячей зоне (продолжительность синтеза) 12 с. Из полученных порошков, минуя предварительную обработку (механическое измельчение, грануляция) приготавливали экспериментальные образцы. Образцы материала формовали одноосным прессованием с использованием органического связующего на основе поливинилового спирта. Давление прессования составляло 100 МПа. Для металлографических исследований прессовали таблетки Ø16 мм, для механических испытаний на трехточечный изгиб образцы приготавливали в форме брусков размером 4 × 3 × 60 мм. Спекание отформованных образцов осуществляли на воздухе в высокотемпературной печи с программным контролем термического режима. Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 7025–91). Фазовый состав порошка и спеченного материала исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа. Морфологию частиц, их распределение по размерам изучали по снимкам, полученным на сканирующем электронном микроскопе. С помощью электронной микроскопии изучали также микроструктуру спеченного материала, и оценивали средний размер зерна. Прочность определяли по

результатам механических испытаний образцов на трехточечный изгиб из расчёта 12 образцов на точку. Трещиностойкость оценивали, определяя K_{Ic} на полированных шлифах методом индентирования [15].

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены электронномикроскопические снимки синтезированных порошков. Видно, что частицы обладают сферической морфологией и не образуют друг с другом многочастичных агломератов. Визуально наблюдается заметный разброс частиц по диаметру. Такой разброс обусловлен особенностями применяемой схемы направления потоков аэрозольных капель в реакционную зону. Капли рабочего раствора поступают в кварцевый реактор из патрубков от 4-х отдельно работающих генераторов аэрозолей. Такая схема подачи аэрозоля принята с целью повышения производительности процесса. Смешивание этих потоков в нижней части реактора нарушает ламинарный характер движения аэрозоля, приводя к столкновению отдельных микрокапель и последующей их коагуляции в капли большего размера.

Результаты анализа распределения частиц по размерам показаны на рис. 3. Средний размер частиц

составил 0,84 мкм при стандартном отклонении (величине, характеризующей разброс частиц по размерам) — 0,39 мкм.

Рентгеноструктурный анализ порошков (рис. 4) показал 100%-ное содержание тетрагональной модификации твердого раствора двуокиси циркония и церия.

Для оценки способности аэрозольного порошка к спеканию были проведены серии 2-х часовых обжигов отпрессованных образцов при различных температурах — 1450, 1500 и 1550°C. На рис. 5а представлены данные по плотности спечённого материала в зависимости от температуры спекания. В качестве эталонной величины взято значение теоретической плотности, равное — 6,29 г/см³ [16]. С ростом температуры спекания плотность материала повышается и при 1550°C достигает 99,6%. Одновременно с возрастанием плотности наблюдается и рост среднего размера зерна с 0,63 мкм при 1450°C до 2,14 мкм при 1550°C (рис. 5б). Важно отметить, что

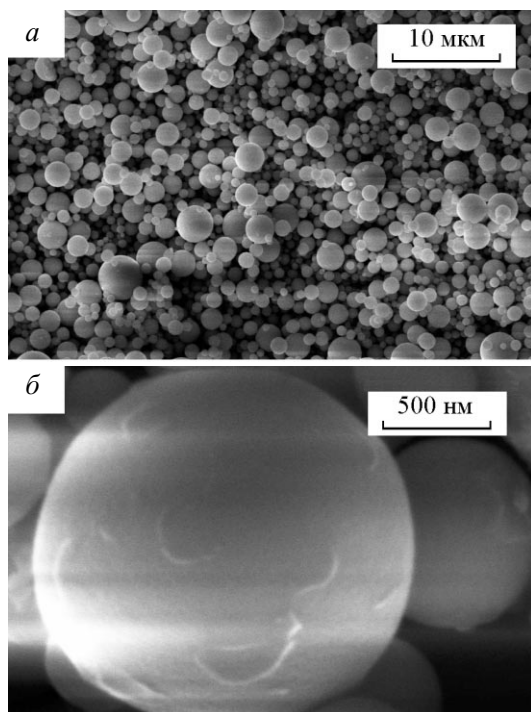


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки аэрозольных порошков $ZrO_2 + 12$ мол.% CeO_2 , полученных из 1 М раствора.

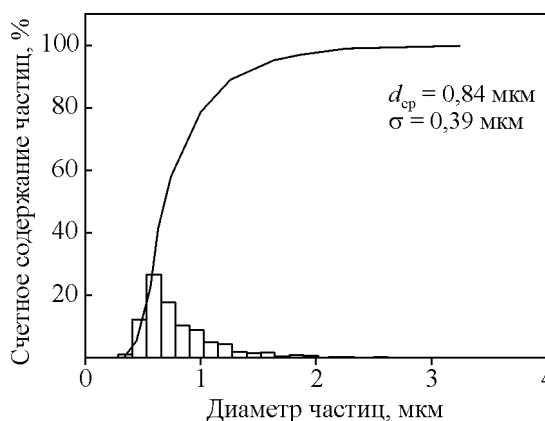


Рис. 3. Интегральное (линейный график) и дифференциальное (диаграмма) распределение частиц по размерам в аэрозольных порошках $ZrO_2 + 12$ мол.% CeO_2 из 1 М раствора.

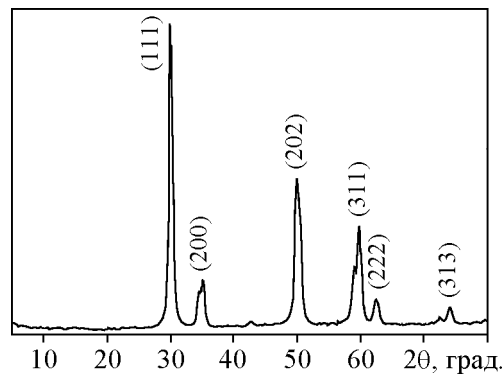


Рис. 4. Рентгенограмма порошка $ZrO_2 + 12$ мол.% CeO_2 из 1 М раствора.

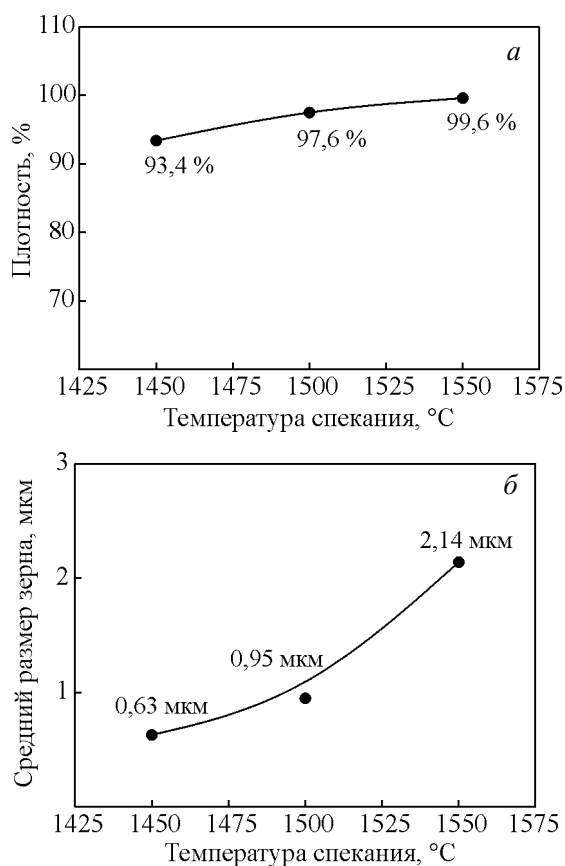


Рис. 5. Зависимость плотности керамических образцов, полученных из $ZrO_2 + 12$ мол.% CeO_2 аэрозольных порошков после 2-х часового спекания.

при низкой температуре спекания ($1450^\circ C$), когда процессы рекристаллизационного роста зерен еще не столь ощутимы, средний размер зерна в структуре компакта ($0,63$ мкм) оказался меньше размера частиц аэрозольных порошков ($0,84$ мкм). Это косвенно указывает на наличие в исходных порошинках нанофрагментарной полиструктуры, в которой при последующем спекании происходит первичная рекристаллизация, и размер внутренних субзерен “наследуется” структурой уже компактного материала. Подобное явление наблюдали и в микроструктуре керамики $ZrO_2 + 3$ мол.% Y_2O_3 , также полученной из аэрозольных порошков [8]. На рис. 6 представлены микрофотографии структуры спеченных образцов керамики $ZrO_2 + 12$ мол.% CeO_2 из аэрозольных порошков. Она характеризуется однородным распределением равноосных зерен с невысоким разбросом их по размерам. В образце, спеченном при $1450^\circ C$, наблюдается наличие остаточных пор.

Об этом свидетельствует и сравнительно невысокая плотность материала (рис. 5а). Наилучшие

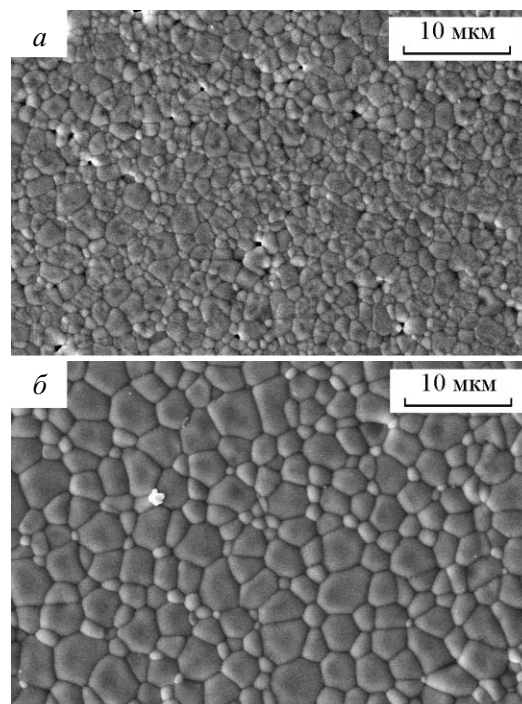


Рис. 6. Микроструктура спеченных образцов керамики $ZrO_2 + 12$ мол.% CeO_2 при температурах спекания: а – $1450^\circ C$, б – $1550^\circ C$.

механические свойства продемонстрировали образцы керамики, спеченные при $1550^\circ C$. Их средний предел прочности составил 683 МПа, а трещиностойкость — $K_{Ic} = 13,7$ МПа·м^{1/2}.

Выводы

Полученные данные о технологических особенностях, структуре и механических характеристиках керамики состава $ZrO_2 + 12$ мол.% CeO_2 , спеченной на основе порошков, синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза, свидетельствуют о достаточно высоком уровне свойств материала, сопоставимом с аналогичными характеристиками у керамик, получаемых из ультрадисперсного сырья. В то же время, получение керамики из аэрозольных порошков не требует применения специальных дорогостоящих методов компактирования, позволяя ограничиться традиционными способами порошковой технологии. Кроме того, из технологической цепочки полностью исключаются дорогостоящие операции предварительной подготовки порошкового сырья. Недостатком технологии синтеза аэрозольных порошков пока является его низкая производительность. Так производительность используемой в исследовании лабо-

раторной установки составляла 120 г порошка за один час. Однако следует учитывать, что лабораторная установка, предназначенная исключительно для исследовательских целей, оснащена бытовым генератором аэрозолей и не рассчитана на наработку порошка в коммерчески значимых объёмах. Решение проблемы повышения производительности технологического оборудования является чисто инженерной задачей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-01063_a) и программы РАН П-07.

Литература

1. Lange F.F. Transformation Toughening. Mat.Sci., 1982, v. 17, no. 1, p. 225 – 263.
2. Anthony G.E., Perspective on the development of high-toughness ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1990, v. 73, p. 187 – 206.
3. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C., Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 2000, v. 83, p. 461 – 487.
4. Lin J.D., Duh J.G. Crystallite size and microstrain of thermally aged low-ceria and low-yttria-doped zirconia. J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 81, p. 853 – 860.
5. Hirano M., Inada H. Hydrothermal stability of yttria- and ceria-doped tetragonal zirconia–alumina composites. J. Mater. Sci., 1991, v. 26, p. 5047 – 5052.
6. Wang J., Zheng X.H., Stevens R. Fabrication and microstructure–mechanical property relationships in Ce-TZPs. J. Mater. Sci., 1992, v. 27, p. 5348 – 5356.
7. Tsukuma K., Shimada M., Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO_2 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals (Ce-TZP). J. Mater. Sci., 1985, v. 20, p. 1178 – 1184.
8. Tsukuma K. Mechanical Properties and Thermal Stability of CeO_2 Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals. Amer.Ceram.Soc. Bull., 1986, v. 65, no. 10, p. 1386 – 1389.
9. Галахов А.В., Фомина Г.А., Ильичева А.А., Михайлина Н.А. Механические свойства керамики $ZrO_2 + 12$ мол.% CeO_2 с добавками CaO , Y_2O_3 , Nd_2O_5 . Огнеупоры, 1994, № 2, с. 7 – 10.
10. Галахов А.В. Агломераты в нанопорошках и технология керамики. Новые огнеупоры, 2009, № 9, с. 20 – 25.
11. Messing G.L., Zhang S.C., Jayanthi G.V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. J. Am. Ceram. Soc., 1993, v. 76, no. 11, p. 2707 – 2726.
12. Галахов А.В., Цибайло Е.В.. Неагломерированные порошки для трансформационно-упрочнённой конструкционной керамики. Огнеупоры и техническая керамика, 1997, № 6, с. 5 – 8.
13. Антипов В.И., Виноградов Л.В., Галахов А.В., Гончарова Л.С., Колмаков А.Г., Новая технология получения наноструктурных микросферических порошков Доклады Второй международной конференции “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов”, Москва 8 – 11 октября 2007 г., М.: Интерконтакт Наука, с. 252.
14. Song Y.L., Tsai S.C., Chen C.Y., et al. Ultrasonic Spray Pyrolysis for Synthesis of Spherical Zirconia Particles. J. Am. Ceram. Soc., 2004, v. 87, no. 10, p. 864 – 1871.
15. Новиков Н.В., Дуб С.Н., Булычев С.И. Методы микроиспытаний на трещиностойкость. Заводская лаборатория, 1988, т. 54, № 7, с. 60 – 67.
16. Muccillo E.N.S., Avila D.M. Synthesis and characterization of submicron zirconia-12mol% ceria ceramics. Cer.Int., 1999, v. 25, p. 345 – 351.

Антипов Валерий Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии, покрытий и композиционных материалов.

Галахов Александр Викторович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области конструкционной керамики, композиционных материалов.

Виноградов Леонид Викторович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии, покрытий и композиционных материалов.

Колмаков Алексей Георгиевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, доктор технических наук, заведующий лабораторией, заместитель директора института. Специалист в области композиционных и наноматериалов, мультифрактального анализа, синергетики. E-mail: kolmakov@imet.ac.ru.

Баранов Евгений Евгеньевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, научный сотрудник. Специалист в области структурного анализа, мультифрактального анализа, синергетики.

Лазарев Эдуард Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области структурного анализа, Оже-спектроскопии и покрытий.

Аладьев Николай Андреанович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области технической керамики и электронномикроскопического анализа.

Мухина Юлия Эдуардовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области структурного анализа и физикохимии неорганических материалов.