

УДК 621.793, 621.357.7, 539.25

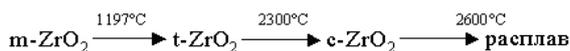
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ПРИРОДНОГО БАДДЕЛЕИТА

© Ю.И. Головин, Б.Я. Фарбер, В.В. Коренков,
А.И. Тюрин, А.В. Шуклинов, Р.А. Столяров, А.О. Жигачев

Ключевые слова: диоксид циркония; циркон; бадделеит; наноструктурированная керамика; трансформационное упрочнение; углеродные нанотрубки; сканирующая электронная микроскопия; наномеханические испытания. Впервые синтезирована технологическая керамика со стабилизированной тетрагональной поликристаллической структурой из природного диоксида циркония – бадделеита. Приведены результаты исследования структуры, фазового состава, механических и трибологических свойств синтезированной керамики. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования отечественного бадделеита для производства высококачественной керамики конструкционного и функционального назначения.

Трансформационное упрочнение циркониевых керамик было открыто более 35 лет назад, однако практический интерес к этому материалу появился лишь к концу прошлого столетия [1]. В последние 15–20 лет частично стабилизированные (PSZ – partial stabilized zirconia), тетрагональные поликристаллические (TZP – tetragonal zirconia polycrystal) и полностью стабилизированные циркониевые (FSZ – full stabilized zirconia) оксидные керамики, а также керамические композиты на их основе начали активно завоевывать рынок инженерных и функциональных материалов. Их высокая биосовместимость, химическая и коррозионная стойкость, высокая износостойчивость в сочетании с уникальными прочностными характеристиками определяют их применимость в медицине, металлургии, машиностроении, добывающей, перерабатывающей, электротехнической и легкой промышленности [2].

Природным сырьем для получения диоксида циркония являются минералы *циркон* ($ZrSiO_4$) и *бадделеит* (до 97 % чистого ZrO_2). Однако для изготовления технологических керамик до настоящего времени применяется только синтетический циркон, а бадделеит используется лишь для производства огнеупоров [3]. Но даже для использования в качестве огнеупоров чистый бадделеит не годится. Дело в структурном полиморфизме диоксида циркония. Для чистого ZrO_2 имеет место следующая последовательность температурных структурных полиморфных изменений при нагреве:



Из них только кубическая фаза (*c*) имеет идеальную структуру флюорита, тогда как тетрагональную (*t*) и моноклинную (*m*) фазы можно рассматривать как искаженную структуру флюорита.

Переход тетрагональной фазы в моноклинную является обратимым атермальным мартенситным превращением, связанным с большим температурным гистерезисом (~200 °C), изменением объема (~4–5 %) и

большой сдвиговой деформацией (~14–15 %). Бадделеит имеет чисто моноклинную сингонию, и такое значительное расширение материала при охлаждении, сопровождающееся растрескиванием, не позволяет получать из него компактные изделия. По этой причине практическое значение имеют только твердые растворы различных оксидов на основе ZrO_2 либо механические смеси с жесткой матрицей, способной стабилизировать высокотемпературные фазы ZrO_2 при низкой температуре.

Избавляются от температурного гистерезиса и делают $t \rightarrow m$ переход необратимым легированием диоксида циркония оксидами других металлов (Y_2O_3 , SeO_2 , CaO , MgO и др.), ионный радиус которых близок к соответствующему значению для ZrO_2 , в количестве 3...20 % в зависимости от типа примеси [4]. Наличие примеси стабилизирует температуру полиморфных превращений и позволяет предотвращать спонтанный $t \rightarrow m$ переход. Метастабильность тетрагональной фазы открывает дополнительный путь для таких структурных изменений – действие механических напряжений. По существу, трансформационное упрочнение обусловлено индуцированием механическими напряжениями в вершине развивающейся трещины фазового перехода t -фазы в m -фазу, который сопровождается увеличением объема зоны деформации, вследствие чего понижается напряжение в острие трещины, и ее рост прекращается. Уникальность керамик из диоксида циркония в том и заключается, что, варьируя соотношение полиморфных состояний, концентрацию и состав стабилизирующих примесей, технологию синтеза исходных компонент и условия консолидации, можно получать материалы с широким спектром физико-химических свойств при неизменном химическом составе. Реализующийся эффект упрочнения позволяет достигать в керамических материалах прочностных характеристик, сопоставимых с лучшими конструкционными сплавами.

Однако присутствующий в бадделеите диоксид кремния, локализуясь в межзеренных границах, ос-

лабляет стабилизирующий эффект легирующих примесей и способствует низкому сопротивлению разрушению и быстрому «старению» керамики. Это ведет к чрезмерному охрупчиванию керамик, синтезируемых из природного сырья, даже после его химической очистки [5].

Между тем важным для России является расширение ассортимента продукции, которую можно изготавливать из бадделеита. Природный диоксид циркония добывается только в нашей стране, тогда как синтетический циркон полностью импортируется. Поэтому исследование возможности нейтрализации включений кремния в бадделеите и получение на этой основе высокотехнологичных керамик различного функционального назначения является *основной целью* данной работы.

Образцы керамик синтезировались следующим образом. Бадделеитовый концентрат, производства Ковдорского горно-обогатительного комбината, был предварительно измельчен в атриторе (S1, Union Process) с шарами из диоксида циркония диаметром 5 мм. Помол производился в жидкой среде при содержании твердого вещества 50 %. Размер частиц после помола $d_{50} \% = 0,7$ мкм, $d_{90} \% = 2,6$ мкм.

Измельченный в атриторе бадделеит был смешан с дистиллированной водой, диспергирующим реагентом (1 % от веса твердой фазы), нанопорошковым легирующим элементом Y_2O_3 (2,5 % от веса твердой фазы). Содержание твердой фазы в растворе составляло 25 %.

Полученную смесь измельчали в мельнице Miniatur производства Netzsch Inc. Germany при использовании бисера диаметром 0,3 мм. Мельница работала на частоте 3800 оборотов в минуту. После помола в течение 10 часов средний размер частиц, определяемый на лазерном анализаторе Horiba LA950V2, составлял 79 нм.

Образцы изготовляли в форме сферического бисера по золь-гель технологии [6]. В измельченную керамику

добавляли наполнитель – золь на основе аммония NH_4Cl . Полученную смесь экструдировали через набор игл диаметром 1,5 мм в 10 %-ный раствор $CaCl_2$. Образовавшийся бисер был промыт дистиллированной водой и высушен в вакууме при температуре 105 °С. Финальное спекание проводилось в трубчатой печи производства компании Lindberg в атмосфере аргона и/или на воздухе. Температура спекания варьировалась от 1200 до 1400 °С с целью определения оптимального режима.

На этапе тонкого помола в исходную смесь импрегировали углеродные нанотрубки. Использовали два типа многослойных УНТ марок («таунит» и «таунит М»), синтезированных в ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения». Непосредственно перед диспергированием в раствор МУНТ подвергали интенсивному энергетическому воздействию в шаровой мельнице, затем смешивали с этанолом в присутствии диспергирующего агента Liquid-Nox. Использование поверхностно-активных веществ в сочетании с тонким помолом в шаровой мельнице вело к сокращению числа агломератов МУНТ и уменьшению их размеров. Концентрация нанотрубок во всех синтезированных керамиках составляла 0,5 % от веса твердой фазы.

Проведенный после сушки в вакуумном шкафу фазовый анализ «сырых» образцов на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker с программой бесстандартного количественного фазового и структурного анализа TOPAS показал наличие 100 % моноклинной сингонии (рис. 1). Дифрактограммы спеченной керамики показывают существенное перераспределение фаз: доля моноклинной фазы уменьшилась до 30 %, и более 60 % фазового состава составляла тетрагональная сингония (рис. 2).

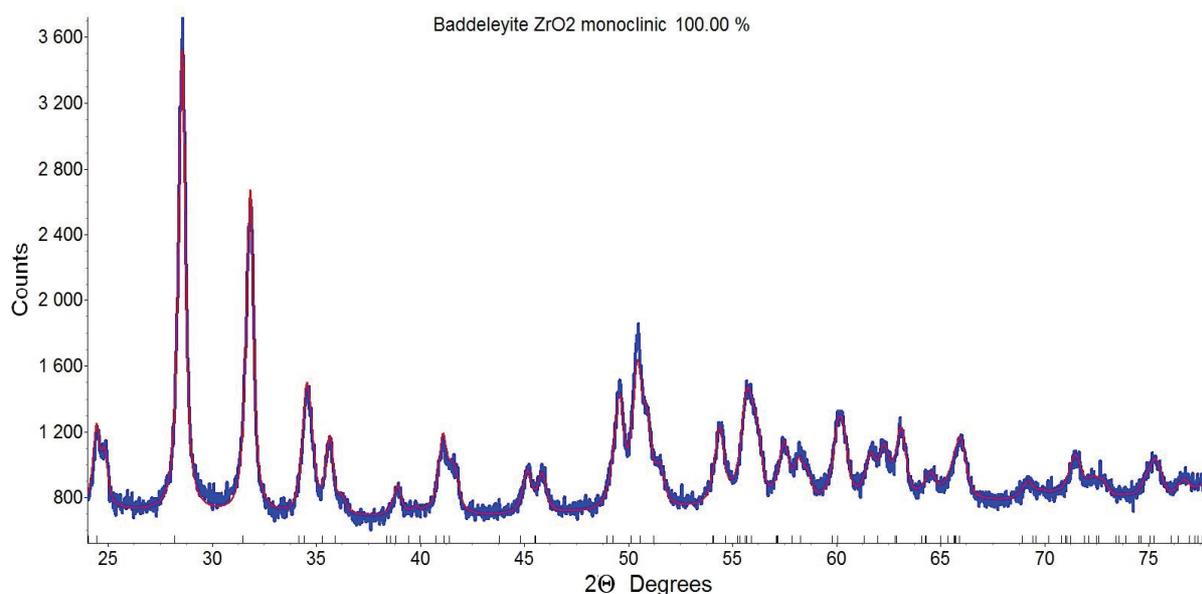


Рис 1. Рентгеновская дифрактограмма образца керамики из бадделеита: а – пики тетрагональной и кубической фаз в «сырой» керамике отсутствуют

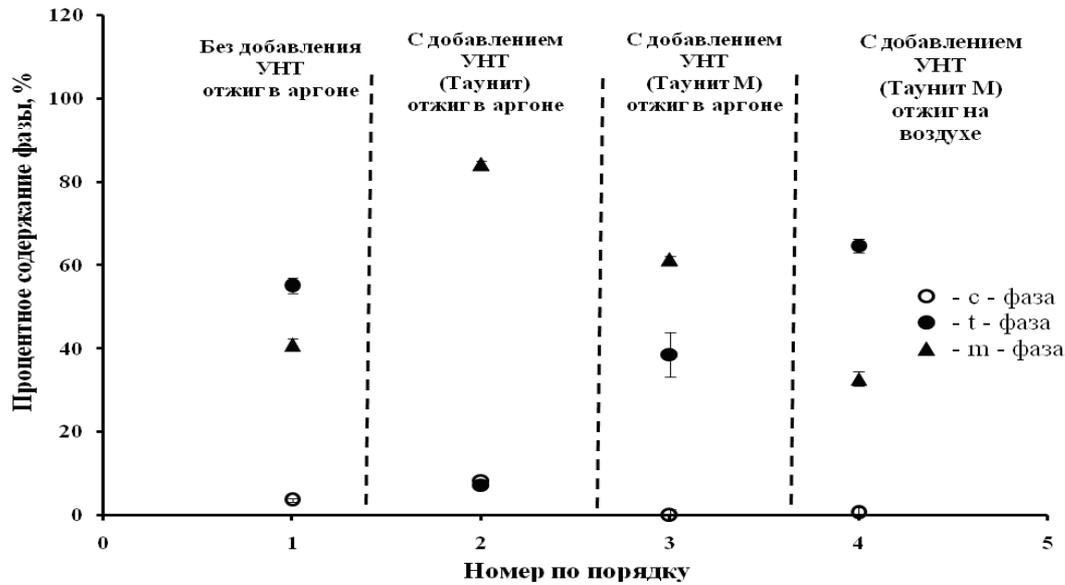


Рис. 2. Процентное содержание фаз в зависимости от типа модифицирующего УНТ, при постоянной температуре отжига ($T = 1350$ °С): 1 – контрольный образец (не модифицированный УНТ, отжиг в атмосфере аргона); 2 – образец модифицирован УНТ «Таунит», отжиг в атмосфере аргона; 3 – образец модифицирован УНТ «Таунит М», отжиг в атмосфере аргона; 4 – образец модифицирован УНТ «Таунит М», отжиг в воздухе

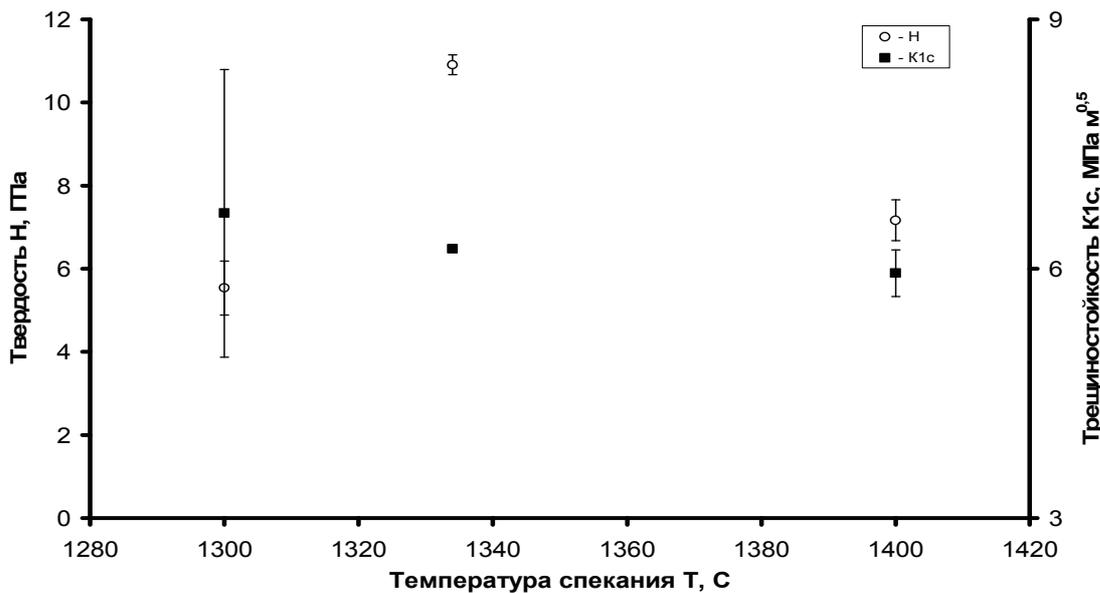


Рис. 3. Влияние температуры спекания на прочность и пластичность керамики, модифицированной МУНТ «Таунит»

Наличие тетрагональной фазы означает возможность трансформационного упрочнения в синтезированных образцах. Эффективность трансформационного упрочнения проверяли механическими испытаниями образцов в макро- и наномасштабе. Твердость H и динамическую вязкость разрушения K_{Ic} измеряли методом индентирования на автоматическом твердомере Dugamip A350 фирмы Struers, а в наномасштабе – с помощью наноиндентометра G200 фирмы MTS. На рис. 3 показано, как изменяется твердость и трещиностойкость керамики из бадделеита в зависимости от температуры спекания.

Из рис. 3 следует, что температуры спекания для получения максимальных значений твердости и сопротивления разрушению не совпадают, а различаются на 40 °С. В то же время численные значения твердости $H = 10,91 \pm 0,24$ ГПа и вязкости разрушения $K_{Ic} = 6,67 \pm 0,73$ МПа·м^{0.5} соответствуют требованиям, предъявляемым к высококачественным керамикам, синтезированным из синтетического циркона [7].

Нанотвердость бадделеитовой керамики оказалась выше, чем макротвердость вследствие размерного эффекта, что показано на рис. 4. При сопоставлении данных по макро- и нанотвердости следует иметь в виду,

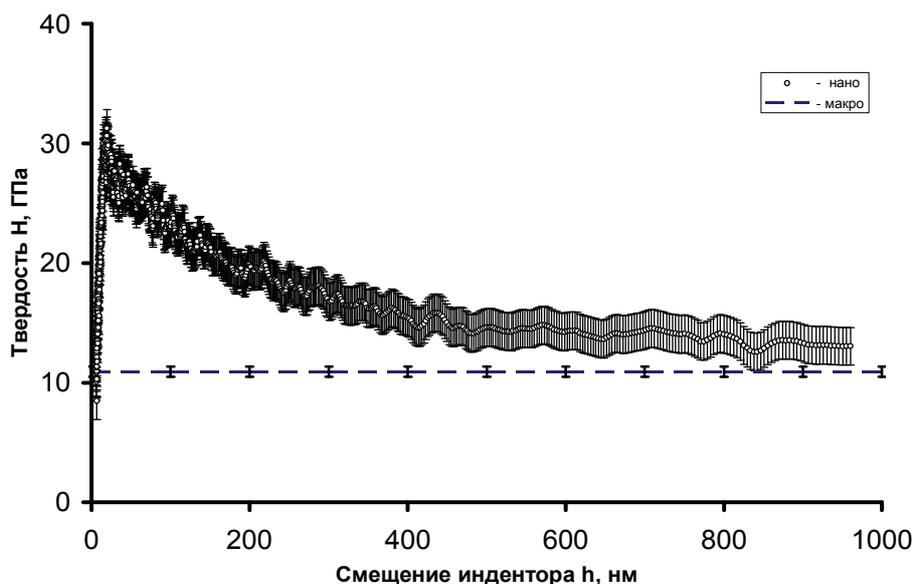


Рис. 4. Распределение твердости по глубине в нанoshкале (пунктирная линия соответствует уровню макротвердости)

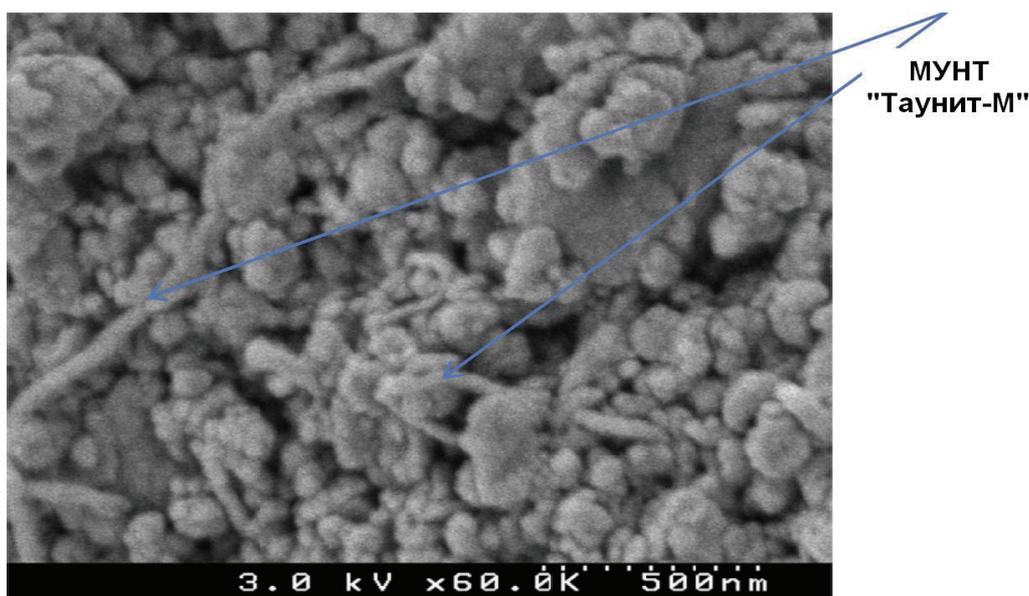


Рис. 5. Армирование нанотрубками керамик из бадделита

что размер зерен в спеченных керамиках, по данным электронной микроскопии, лежит в пределах 200... 300 нм, а диагональ отпечатка при измерениях макротвердости составляет несколько десятков микрометров. Это означает, что в макротвердости интегрируется как влияние зерен, так и межзеренных границ, тогда как в наномеханических испытаниях зона деформирования укладывается в пределах единичного зерна.

Электронная микроскопия образцов показывает, что углеродные нанотрубки сохраняются в керамике после воздействия высоких температур спекания, что показано на рис. 5.

На рис. 5 также видно, что УНТ (помечены стрелками) сохранили удлиненную форму в процессе помола и закреплены концами в зернах, а не в межзеренных

границах. Вследствие этого УНТ не могут эффективно нейтрализовать деструктивное влияние кремния в межзеренных границах, однако они добавляют дополнительные механизмы упрочнения в бадделитовую матрицу: бриджинг, отклонение и отражение трещин [8].

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность синтеза высококачественной конструкционной керамики из отечественного природного диоксида циркония – бадделита и получены образцы бадделитовой керамики, модифицированной углеродными нанотрубками, с высокими эксплуатационными характеристиками, соответствующими требованиям, предъявляемым к высококачественным керамикам, синтезированным из традиционного импортного сырья – синтетического циркона.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C.* Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 461-487.
2. *Boch P., Niepce J.C.* Ceramic materials: processes, properties and applications. L.: ISTE Ltd, 2006. 573 p.
3. *Stevens R.* Engineering Properties of Zirconia // *Engineered Materials Handbook, ASM International, Ceramics and Glasses.* 1991. V. 4. P. 775-786.
4. *Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T.* Ceramic Steel // *Nature.* 1975. V. 258. P. 703-705.
5. *Воскобойников Н.Б., Скиба Г.С.* Получение высокочистого циркония из бадделеита // *Журнал прикладной химии.* 1996. Вып. 69 (5). С. 723-726.
6. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006. 309 с.
7. *Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R.* The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 9. P. 1901-1920.
8. *Tjong S.C.* Carbon Nanotube Reinforced Composites. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA, 2009. 228 p.

БЛАГОДАРНОСТИ: Авторы благодарят профессора А.Г. Качева за предоставленные многостенные углеродные нанотрубки.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Поступила в редакцию 21 мая 2012 г.

Golovin Yu.I., Farber B.Ya., Korenkov V.V., Tyurin A.I., Shuklinov A.V., Stolyarov R.A., Zhigachev A.O. SYNTHESIS AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF STABILIZED ZIRCONIA CERAMICS PREPARED FROM BADDELEYITE

Advanced ceramics with a stabilized polycrystalline structure was synthesized for the first time from a natural zirconia – baddeleyite. The results of studies of the structure, phase composition, mechanical and tribological properties were provided. These received data suggest the possibility of using domestic baddeleyite to produce of high quality constructional and functional ceramics.

Key words: zirconia; zircon; baddeleyite; nanostructured ceramics; transformation toughening; carbon nanotubes; scanning electron microscopy; nanomechanical testing.