

PACS: 81.20.Lb

С.Ю. Саенко<sup>1</sup>, Н.Н. Белаш<sup>1</sup>, Э.С. Геворкян<sup>2</sup>, Т.Е. Константинова<sup>3</sup>,  
А.Е. Сурков<sup>1</sup>, В.А. Чишкала<sup>2</sup>, И.А. Даниленко<sup>3</sup>, Ф.В. Белкин<sup>1</sup>

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ВАКУУМНОГО ПРЕССОВАНИЯ

<sup>1</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

<sup>2</sup>ООО «Кермет-Украина»,  
наб. Нетеченская, 15, г. Харьков, 61125, Украина

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 1 августа 2007 года

*Изучены возможности изготовления керамики с мелкокристаллической структурой из наноразмерного порошка на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования. Установлено, что горячее прессование порошка состава  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  со средним размером частиц 21–28 нм при температуре 1050 °С, давлении 45 МПа и времени выдержки 120 с позволяет получить керамику плотностью 5.9–6.0 г/см<sup>3</sup> с равномерным распределением зерен величиной 250–300 нм. При всех исследуемых температурах в результате горячего вакуумного прессования сформирована тетрагональная объемно-центрированная структура.*

### Введение

Свойства керамических материалов в значительной степени зависят от морфологии и химического состава исходных порошковых композиций. Особый интерес представляют монодисперсные нанопорошки. Они являются важнейшим исходным материалом для изготовления керамики с улучшенными механическими, электрическими, термическими, оптическими, каталитическими свойствами, радиационной и коррозионной стойкостью [1–7].

К специфическим преимуществам нанопорошков можно отнести их фазовую однородность и возможность низкотемпературной спекаемости [1–5].

В последнее время все большее распространение получают изделия из тетрагональной поликристаллической диоксид-циркониевой керамики благодаря их высоким механическим свойствам. Частично или полностью стабилизированная керамика на основе диоксида циркония должна соответствовать конкретным требованиям: обладать высокой химической стойкостью к воздейст-

вию агрессивных сред, иметь механические свойства и ударную вязкость, достаточные для предотвращения разрушения изделий в процессе эксплуатации.

Керамика с малым размером зерна может быть интересна с точки зрения повышенной пластичности и устойчивости к ударным нагрузкам.

Обычные широко распространенные процессы прессования и спекания веществ практически не применимы к нанопорошкам. Даже формование (прессование при комнатной температуре) нанопорошков под высоким ( $> 1$  GPa) давлением не приводит к их значительному уплотнению, поскольку пресуемость существенно уменьшается вследствие развитой поверхности и наличия больших сил межчастичного трения [8,9]. Дальнейшее спекание обычно сопровождается интенсивным ростом зерен в силу протекающей при высоких температурах рекристаллизации, что приводит к исчезновению наноструктуры и, следовательно, к потере преимуществ по физико-химическим и механическим характеристикам. Использование высоких гидростатических давлений при комнатных температурах в сочетании с оптимальной температурой спекания дает достаточно хорошие результаты по плотности и механическим свойствам при незначительном росте зерна [7].

К настоящему времени разработано несколько способов консолидации порошковых нанообъектов при повышенных температурах, которые обеспечивают получение материалов с требуемой наноструктурой: спекание под давлением в сочетании с относительно невысокими температурами; неизотермическое спекание; реакционное горячее прессование; электроразрядное спекание; кратковременное жидкофазное спекание; спекание, активируемое фазовыми превращениями. В приведенных методах рекристаллизация при спекании и соответственно рост зерен предотвращаются за счет либо снижения температуры и длительности спекания в результате приложения высоких (до 2 GPa) давлений, либо оптимизации процессов усадки и рекристаллизации в разных температурных интервалах.

Представляет интерес опыт зарубежных специалистов, которые для получения образцов состава  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  с высокими механическими характеристиками применили трехступенчатый процесс: предварительное прессование нанопорошков при комнатной температуре, спекание приготовленных компактов на воздухе при температурах 1100–1300°C в течение 2–6 h и на завершающей стадии – горячее изостатическое прессование при температурах 1150–1350°C в течение 2–3 h в атмосфере аргона [10]. В настоящее время многие исследователи работают над созданием более простых и менее энергоемких технологических схем и методов получения наноструктурной керамики на основе  $ZrO_2$ . Одним из таких методов является процесс электроконсолидации, пилотная установка для реализации которого разработана и изготовлена в ННЦ ХФТИ. Данный метод дает возможность проводить квазиизостатическое горячее вакуумное прессование исследуемых порошковых композиций за минимально короткое время изотермической выдержки, позволяя тем самым получать материалы с высокими физико-механическими характеристиками [11,12].

Одним из способов имитации процесса электроконсолидации является метод горячего вакуумного прессования. Целью данной работы было изучение возможности получения керамики с мелкокристаллической структурой из наноразмерного порошка на основе частично стабилизированного диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования за минимально короткое время изотермической выдержки.

### Описание экспериментов и результаты

В качестве материала для экспериментов использовали нанопорошок состава  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ , изготовленный по технологии, разработанной в ДонФТИ НАН Украины. Данная технология основана на химическом методе совместного осаждения и дополнена физическими методами воздействия на порошковую систему. В качестве исходных продуктов использовали водные растворы солей  $ZrO(NO_3)_2$  и  $Y_2(NO_3)_3$ . Для осаждения применяли раствор аммиака. После промывки и фильтрации порошки гидроксидов подвергали обработке ультразвуком и импульсным магнитным полем, после чего проводили СВЧ-нагрев с последующим прокаливанием. Технология обеспечивала существенное уменьшение степени агломерации и заданный размер наночастиц [13,14]. Исследования, выполненные с помощью электронной микроскопии, показали, что полученный по данной технологии нанопорошок состоит из частиц, имеющих средний размер 21–28 нм (рис. 1).

Отработку режимов изготовления изделий из нанопорошка  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  проводили на лабораторной установке горячего вакуумного прессования при прямом пропускании тока через графитовую прессформу. Исследования выполняли в интервале температур 1600–1050°C при усилии прессования 45 МПа. Время выдержки при температуре прессования составляло 120 с.

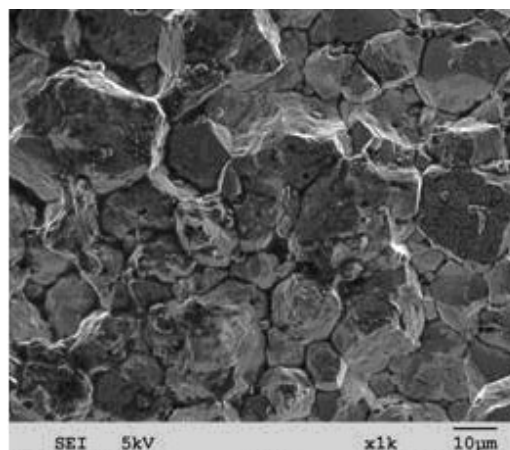
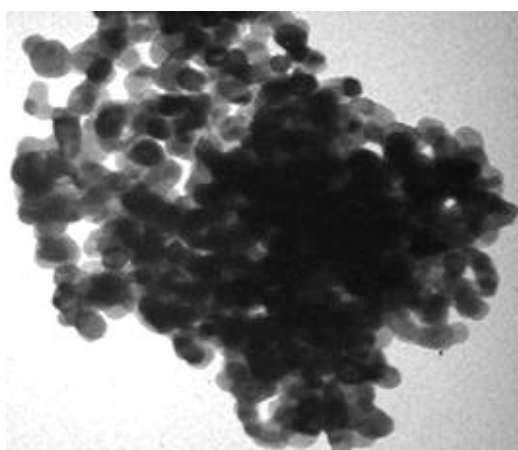


Рис. 1. Форма и размер частиц наноразмерного порошка  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ ,  $\times 140000$

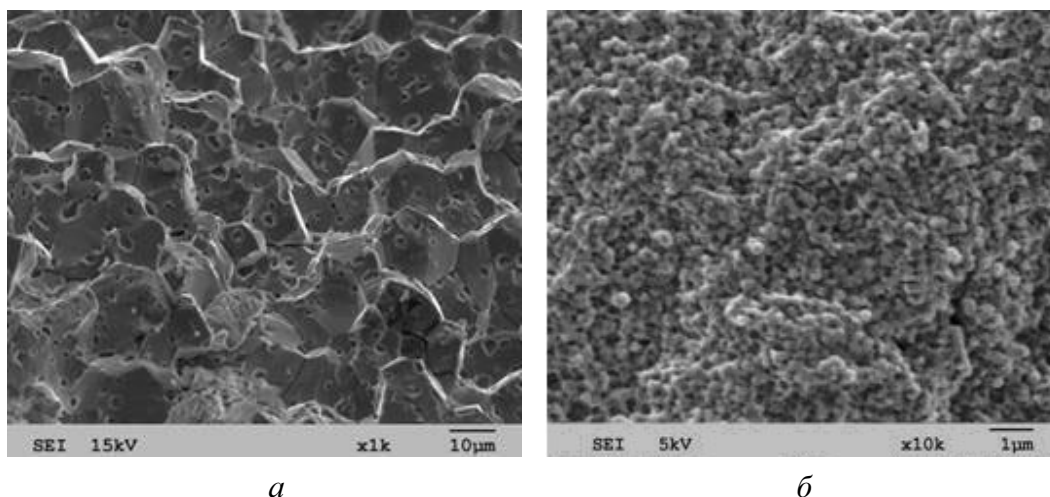
Рис. 2. Микроструктура образцов, изготовленных горячим вакуумным прессованием при температуре 1600°C из нанопорошка  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ ,  $\times 600$

По результатам электронно-микроскопических исследований структуры полученных образцов было установлено следующее. Снижение температуры горячего вакуумного прессования с 1600 до 1270°C при указанных значениях давления и времени выдержки обеспечивает получение плотного и прочного керамического материала, структура которого состоит из зерен кристаллической огранки размером 6–25  $\mu\text{m}$  (рис. 2).

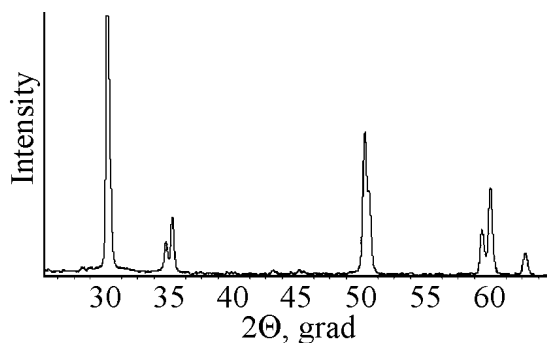
Плотность материала экспериментальных образцов составляла 5.67–5.74  $\text{g/cm}^3$ . Заметного уменьшения размера зерна при снижении температуры в указанном диапазоне не наблюдали.

Дальнейшее снижение температуры горячего прессования с 1270 до 1050°C приводило к уменьшению размера зерна от 6–25  $\mu\text{m}$  (рис. 3,а) до 250–300  $\text{nm}$  (рис. 3,б). Плотность материала образцов увеличивалась при этом до 5.92–6.08  $\text{g/cm}^3$  (пористость 3.1–0.2%).

Рентгенодифрактометрические исследования показали, что при всех температурах в результате горячего прессования формируется тетрагональная объемно-центрированная структура с параметрами элементарной ячейки:  $a = 0.3608 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5172 \text{ nm}$  (рис. 4).



**Рис 3.** Структура керамических материалов состава  $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , изготовленных горячим вакуумным прессованием при давлении 45 МПа и времени выдержки 120 с при температурах 1270°C,  $\times 600$  (а) и 1050°C,  $\times 6000$  (б)



**Рис. 4.** Дифрактограмма образца керамики состава  $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , изготовленного горячим вакуумным прессованием при температуре 1050°C. Дифрактограмма получена в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении с применением Ni-фильтра

### Выводы

Методом горячего вакуумного прессования при нагреве с помощью прямого пропускания тока через графитовую пресс-форму был получен плотный (плотность  $\sim 5.92\text{--}6.08 \text{ g/cm}^3$ , пористость  $\sim 3.1\text{--}0.2\%$ ) керамический материал из нанопорошков состава  $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  при температуре  $1050^\circ\text{C}$ , давлении 45 МПа и времени выдержки 120 с с равномерным распределением зерен величиной 250–300 нм.

Результаты проведенных исследований показали возможность использования процесса электроконсолидации для получения керамического материала на основе частично стабилизированного диоксида циркония, который может найти применение, например, в медицине для изготовления имплантантов и других областях техники.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта УНТЦ Р-154.

1. *F.F. Lange*, J. Amer. Ceram. Soc. **72**, 3 (1989).
2. *A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, M.J. Ruhle*, J. Amer. Ceram. Soc. **65**, 642 (1982).
3. *W.H. Rhodes*, J. Amer. Ceram. Soc. **64**, 19 (1981).
4. *M. Van de Graaf, J. Ter Maat, A. Burggraaf*, J. Mater. Sci. **20**, 1407 (1985).
5. *P. Duran, M. Villegas, F. Capel, C. Moure*, J. Mater. Sci. **15**, 741 (1996).
6. *S. Lawson*, J. Eur. Ceram. Soc. **15**, 485 (1995).
7. *И.А. Даниленко, В.А. Фомченко, Т.Е. Константинова*, Функциональные материалы №1, 14 (2007).
8. *Р.А. Андриевский, А.Н. Вухрев, В.В. Иванов*, ФММ **81**, 137 (1996).
9. *Р.А. Андриевский*, Порошковое материаловедение, Металлургия, Москва (1991).
10. *R. Chaim, M. Hefet*, J. Mater. Res. **13**, 1875 (1998).
11. *E.S. Gevorkyan, V.Yu. Kodash*, in: Cutting and Instrument in technological systems Collection of International scientific works, NTU «KhPI», Kharkov (2005), 68, p. 123–128.
12. *W.M. Goldberger, B.D. Merkle, D. Boss*, Advanced Processing Techniques – Particulate Materials, Vol. 6, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ (1994), p. 91.
13. *T. Konstantinova, I. Danilenko, N. Pilipenko, A. Dobricov*, Advances in science and technology, 16 Ceramics: Getting into the 2000'S Proceeding of Word Ceramic Congress 9<sup>th</sup> CIMTEK Faenza, Nechna, Part A, 305 (1999).
14. *Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, Академпериодика, Киев, т. 2, вып. 2, 609 (2004).

*S.Yu. Sayenko, N.N. Byelash, E.S. Gevorkyan, T.E. Konstantinova, A.E. Surkov, V.A. Chishkala, I.A. Danylenko, F.V. Belkin*

### ZIRCONIA-BASED NANOCERAMICS PRODUCED BY HOT VACUUM PRESSING

Possibilities have been studied for preparing fine-grain ceramics from zirconia-based nanosize powder by using the method of hot vacuum pressing. The hot pressing of

ZrO<sub>2</sub>-3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, with the average particle size of 21–28 nm, at a temperature of 1050°C and a pressure of 45 MPa and holding time of 120 s makes it possible to prepare ceramics of 5.9–6.0 g/cm<sup>3</sup> density with uniform distribution of grains 250–300 nm in size. For all the temperatures, the hot vacuum pressing has resulted in a tetragonal bcc structure.

**Fig. 1.** Particle shape and size for nanodimensional ZrO<sub>2</sub>-3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, ×140000

**Fig. 2.** Microstructure of samples prepared by hot vacuum pressing ( $T = 1600^\circ\text{C}$ ) from ZrO<sub>2</sub>-3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder, ×600

**Fig. 3.** Structure of ceramic materials of ZrO<sub>2</sub>-3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition produced by hot vacuum pressing at a pressure of 45 MPa and holding time of 120 s at temperatures of 1270°C, ×600 (*a*) and 1050°C, ×6000 (*b*)

**Fig. 4.** Diffraction pattern for ceramic sample of ZrO<sub>2</sub>-3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition prepared by hot vacuum pressing at 1050°C. The diffraction pattern was obtained in the Cu  $K_\alpha$ -radiation by using a Ni-filter