

PACS: 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Cv

Д.Р. Беличко, И.К. Носолев, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 3 мая 2017 года

Исследовано влияние высокого гидростатического давления (ВГД) компактирования и температуры спекания нанопорошков $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ на упругие свойства керамики на их основе. Ультразвуковым методом составного вибратора определены модули Юнга в керамических образцах и проведен рентгенофазовый анализ. Получены немонотонные зависимости модуля Юнга от давления компактирования, установлено образование кубической фазы в спеченных образцах с ростом давления компактирования и температуры спекания.

Ключевые слова: диоксид циркония, керамика, модуль Юнга, давление компактирования, температура спекания

Введение

В связи с развитием керамических технологий возрастает необходимость изучения и описания различных свойств керамических материалов. Большое значение имеют упругие свойства, в частности модуль Юнга, который характеризует природу сил межатомного сцепления.

Важность этого направления исследований в общефизическом плане возросла после открытия нового класса высокотехнологичных перспективных материалов – наноструктурной керамики.

Анализ публикаций по данной тематике показал наличие работ, посвященных исследованию различных свойств керамики на основе монокарбида вольфрама, кремния, оксида алюминия и т.д. [1,2]. Однако вопрос о модулях Юнга в керамике на основе диоксида циркония изучен не в полной мере, и представляет интерес дополнение картины в этой области.

Цель работы – исследование влияния ВГД и температуры спекания на модуль Юнга керамики на основе нанопорошков диоксида циркония, легированного иттрием.

Методика эксперимента

Нанопорошки состава $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ получены усовершенствованным методом совместного химического осаждения, разработанным в отделе физического материаловедения ДонФТИ им. А.А. Галкина. Порошки синтезировали при температуре 1000°C , размер их частиц составил $\sim 40 \text{ nm}$. Затем порошки компактировали обжатием в условиях ВГД в диапазоне от 0.1 до 700 МПа и спекали при температурах 1400, 1500, 1600°C в течение 3 h. Полученные образцы имели вид брусков с размерами $3 \times 3 \times 35 \text{ mm}$.

В эксперименте использовали несколько методов исследования, в частности рентгенофазовый анализ, ультразвуковой метод составного вибратора и метод гидростатического взвешивания.

Съемку дифрактограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении с получением рентгенограмм в оцифрованном виде.

Модуль Юнга определяли резонансным методом составного вибратора на частоте продольных колебаний $\sim 91 \text{ kHz}$. Вибратор состоял из двух частей: пьезокварцевого резонатора, служащего для возбуждения и приема механических колебаний, и исследуемого образца. Резонатор представлял собой прямоугольный параллелепипед $XYS/18.5^\circ$ -среза с размерами $3 \times 3 \times 34 \text{ mm}$.

Результаты и обсуждение

Для определения модуля Юнга были проведены измерения резонансных частот продольных колебаний в керамических образцах, полученных из нанопорошков $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$. Собственная частота образца ν связана с модулем Юнга E уравнением [3]:

$$E = \frac{4\rho l^2 \nu^2}{\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) n^2}, \quad (1)$$

где ρ – плотность образца, l – длина образца, $\Delta l/l$ – изменение размеров образца в результате изменения температуры, n – номер гармоники.

Ввиду того, что измерения проводились на первой гармонике и $\Delta l/l = 0$, формула (1) принимает вид

$$E = 4\rho l^2 \nu^2. \quad (2)$$

Так как $l = \lambda / 2 = c / 2\nu$, формулу (2) преобразуем к виду

$$E = \rho c^2,$$

где c – скорость звука в образце, $c = \nu \lambda$; λ – длина волны в образце, $\lambda = 2l$.

Собственная частота образца определяется по формуле [3]:

$$v = f_1 + \frac{m_1}{m_2}(f_1 - f_2).$$

Здесь f_1, f_2 – резонансные частоты соответственно составного вибратора и пьезокварцевого резонатора; m_1, m_2 – массы соответственно пьезокварцевого резонатора и образца.

Основные результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерений резонансных свойств исследуемых образцов

$T, ^\circ\text{C}$	P, MPa	l, mm	f, Hz	$\rho, \text{g/cm}^3$	$c, \text{m/s}$	E, GPa
1400	0.1	31.2	90968	5.57	5628	176.43
	200	32.35	91375	5.97	5885	203.76
	300	32.5	91450	6.0	5934	211.27
	400	32.6	91417	6.01	5952	212.91
	500	32.5	91082	5.92	5905	206.42
	700	31.9	91176	5.75	5817	194.57
1500	0.1	31.2	91364	5.67	5707	184.7
	200	32.3	91787	6.033	5944	210.2
	300	32.6	91043	6.056	5931	213.1
	400	32.5	91160	6.089	5924	213.8
	500	32.5	91121	5.99	5921	210.1
	700	31.9	91496	5.85	5847	200.1
1600	0.1	–	–	–	–	–
	200	32.5	91208	5.94	5929	208.8
	300	32.5	91214	5.99	5931	210.7
	400	32.4	91405	5.96	5930	207.6
	500	32.3	91120	5.75	5884	198.1
	700	31.6	91060	5.67	5751	187.5

Проведенный рентгенофазовый анализ (табл. 2) свидетельствует о том, что фазовый состав исследуемой керамики зависит от приложенного ВГД и температуры спекания. Наличие однофазного диоксида циркония в материале наблюдается при температуре спекания $T = 1400^\circ\text{C}$ и давлениях $P = 400\text{--}700 \text{MPa}$. При этой же температуре и давлениях $P = 0\text{--}300 \text{MPa}$ в керамике присутствует небольшое количество моноклинного диоксида циркония. Спекание при более высоких температурах сопровождается появлением в структуре керамики кубического диоксида циркония.

Как видно из табл. 2, количество кубической фазы при $P = 400\text{--}700$ МПа и $T = 1500^\circ\text{C}$ почти в два раза больше, чем при меньших давлениях при этой же температуре спекания. Максимальное количество кубического диоксида циркония наблюдается в керамике, спеченной при $T = 1600^\circ\text{C}$ при всех величинах давления прессования. Структура этой керамики трехфазная, состоящая из тетрагонального, кубического и моноклинного диоксида циркония. Таким образом, варьируя давление прессования и температуру спекания, можно получать разнофазный состав и, соответственно, разную плотность керамики.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа

Фазовый состав исследованной керамики				
T, °C	P, МПа			
	0	300	400	700
1400	5М + 95Т	1М + 99Т	100Т	100Т
1500	2М + 92Т + + 6К	1.5М + 91.5Т + + 7К	88Т + 12К	87Т + 12.5К
1600	–	0.5М + 86.5Т + + 13К	1М + 85.5Т + + 13.5К	1.5М + 85.5Т + + 13К

Примечание. М, Т, К – соответственно моноклинный, тетрагональный и кубический диоксид циркония, %.

На рис. 1 приведены зависимости плотности керамики от указанных параметров. Видно, что при всех величинах давления максимальная плотность наблюдается в керамике, спеченной при 1500°C , минимальная – в керамике, спеченной при 1600°C . Анализируя поведение кривой плотности, можно сделать вывод, что величина ВГД $P = 400$ МПа является оптимальной для всех использованных температур спекания. Кроме того, на всех кривых плотности точка максимума разделяет восходящий и нисходящий участки. Плотность является одним из основных параметров керамики и указывает на правильность выбранного режима спекания, так как при этом одновременно идут два обратных процесса: уплотнение материала и уменьшение пористости (а при высоких температурах – еще и рекристаллизация) [4]. Суммарное воздействие этих двух процессов (где на восходящем участке превалирует уплотнение материала, а на нисходящем, наоборот, преобладает уменьшение пористости) и приводит к полученной зависимости плотности от величины давления и температуры спекания.

Плотность керамики также коррелирует с ее фазовым составом: наибольшая ее величина наблюдается в образцах, состоящих из 88% тетрагональной фазы ($\rho = 6.1 \text{ g/cm}^3$) и 12% более плотной кубической фазы ($\rho = 6.2 \text{ g/cm}^3$) [5]. Использование недоуплотненных прессовок, равно как

и перепрессованных, в которых давление вызывает деструкцию структуры агломератов, приводит к неомогенности структуры и появлению неплотной моноклинной фазы ($\rho = 5.68 \text{ g/cm}^3$). Можно предположить, что наиболее плотная кубическая фаза компенсирует менее плотную моноклинную, а основной вклад в плотность спеченной керамики все же вносит тетрагональная фаза.

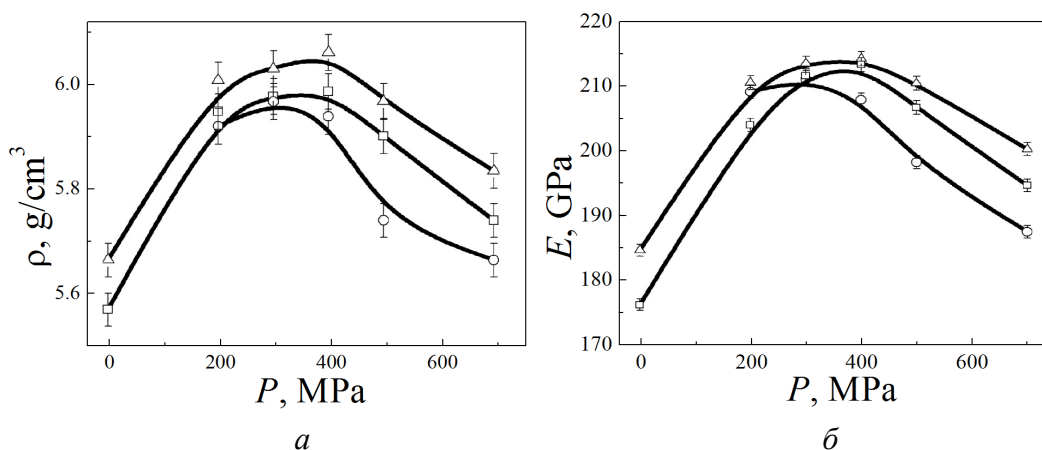


Рис. 1. Зависимости плотности ρ (а) и модуля Юнга E (б) образцов от давления компактирования P и температуры спекания T , °C: \square – 1400, \triangle – 1500, \circ – 1600

В работе получена зависимость модуля Юнга E от величины ВГД и температуры спекания (рис. 1, б). Эта кривая также имеет немонотонный характер с максимумом, соответствующим давлению компактирования $P = 400$ МПа. Подобное поведение кривой можно объяснить зависимостью модуля Юнга от плотности исследуемых образцов и скоростью распространения в них звука. Зависимость скорости звука от давления компактирования также является немонотонной. Это объясняется тем, что с ростом давления компактирования до 400 МПа происходит уплотнение агломератов, что влечет за собой увеличение скорости распространения звука. Однако последующее воздействие ВГД приводит к деструкции структуры, что является причиной уменьшения скорости.

Выводы

В результате проведенных исследований были измерены резонансные частоты керамических образцов и определены модули Юнга.

Установлена немонотонная зависимость модуля Юнга и плотности керамических образцов от роста давления компактирования и температуры спекания. Максимальное значение модуля Юнга наблюдается при $T = 1500^\circ\text{C}$ и $P = 300\text{--}400$ МПа.

Отмечено, что с повышением температуры спекания до 1400–1500°C наблюдается увеличение модуля Юнга, обусловленное монолитизацией керамики с ростом давления компактирования в диапазоне 0.1–400 МПа.

Установлено, что дальнейшее увеличение давления компактирования до 500–700 МПа приводит к уменьшению модуля Юнга в керамике, так как идет замедление процесса уменьшения пористости, снижается доля тетрагональной фазы в 3-фазном материале, а также происходит деструкция агломератов в порошках.

Показано появление кубической фазы в образцах, спеченных при температуре 1500 и 1600°C, и увеличение доли этой фазы с ростом давления компактирования.

1. А.А. Ботаки, Э.В. Поздеева, Известия Томского политехнического университета **311**, № 2, 106 (2007).
2. В.В. Акимов, М.В. Акимов, М.С. Корытов, М.В. Пластинина, Прикладная механика и техническая физика **50**, № 4, 136 (2009).
3. С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев, Упругость и дислокационная неупругость кристаллов, Наука, Москва (1985).
4. Я.Е. Гегузин, Физика спекания, Наука, Москва (1967).
5. Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин, Дисперсноупрочненные волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы, А.А. Ильин (ред.), Изд-во МГИУ, Москва (2010).

D.R. Belichko, I.K. Nosolev, I.A. Danilenko, G.K. Volkova

THE EFFECT OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE AND TEMPERATURE ON THE ELASTIC PROPERTIES OF THE ZrO₂ - BASED CERAMICS

The influence of high hydrostatic compaction pressure (HHP) and sintering temperature of the ZrO₂-3 mol% Y₂O₃ nanopowders on the elastic properties of the related ceramics is studied. The Young's moduli in ceramic samples are measured by an US method of a multi-part vibrator and X-ray phase analysis is performed. Nonmonotonic compaction pressure dependences of Young's modulus are registered and formation of the cubic phase in the sintered samples is found when the compaction pressure and the sintering temperature is increased.

Keywords: zirconia, ceramics, Young's modulus, compaction pressure, sintering temperature

Fig. 1. Density ρ (a) and Young's modulus E (b) of the samples vs compaction pressure P and sintering temperature T , °C: \square – 1400, \triangle – 1500, \circ – 1600