

# СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С НАНОСТРУКТУРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Шевченко А.А.<sup>1</sup>, Ульянова Т.М.<sup>2</sup>, Овсенко Л.В.<sup>2</sup>, Кашаев Е.А.<sup>1</sup>, Жук Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГНУ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,  
[alexshev56@mail.ru](mailto:alexshev56@mail.ru)

<sup>2</sup>ГНУ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,  
[ulya@igic.bas-net.by](mailto:ulya@igic.bas-net.by)

## Введение

Порошковые керамические композиции на основе частично стабилизированного диоксида циркония являются перспективными для создания конструкционных материалов и огнеупоров, поскольку кроме высокой температуры плавления, стойкости к коррозии и износу, диоксид циркония обладает низкой теплопроводностью, высокой прочностью и вязкостью разрушения. Последнее обусловлено эффектом трансформационного упрочнения. Диоксид циркония, в зависимости от метода его синтеза, кристаллической структуры, природы стабилизирующей добавки, и способа консолидации может широко изменять свои свойства [1, 2]. Применение наноразмерных порошков диоксида циркония позволяет не только снизить температуру спекания материала, но организовать его новую микроструктуру и получать керамические изделия в условиях сверхпластической деформации.

В связи с вышесказанным цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния модифицирующих компонентов – наноструктурных волокнистых дисперсий диоксида циркония на фазовый состав, микроструктуру и прочностные свойства композиционных керамических материалов, полученных из промышленных порошков частично стабилизированного диоксида циркония.

## Экспериментальная часть

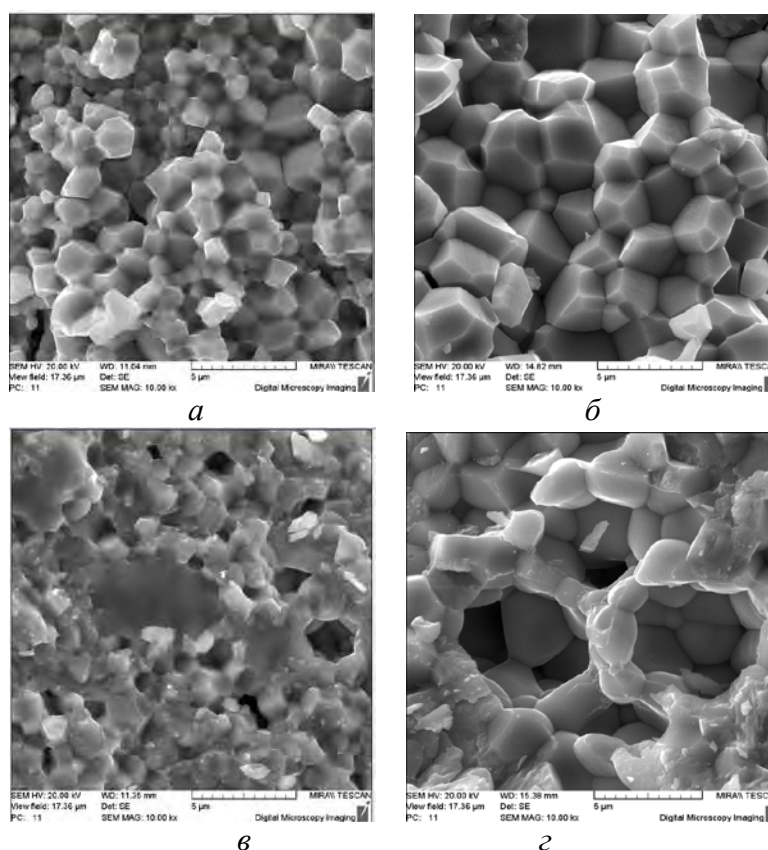
Для приготовления образцов микронные порошки  $ZrO_2(Y_2O_3)$  – наноструктурные дисперсии  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , в качестве матричного материала использовались микронные промышленные порошки диоксида циркония ДЦИ-5, а в качестве модифицирующих добавок – синтезированные по темплатной технологии наноструктурные волокнистые порошки частично стабилизированного диоксида циркония -  $ZrO_2$ -5 масс. %  $Y_2O_3$ , термообработанные при температурах 600 °С, 900 °С и 1100 °С (ЧСЦ - 600 °С; ЧСЦ - 900 °С; ЧСЦ - 1100 °С [3]. Размол сухих промышленных порошков диоксида циркония выполнялся в планетарной мельнице, а смешивание с наноструктурным наполнителем проводили в той же мельнице в спиртовой среде в течение 30 минут для лучшей гомогенизации. Проведено определение гранулометрического состава приготовленных смесей. Установлено, что после помола промышленного порошка ДЦИ-5 10 % частиц имели размер менее 0,1 мкм, 50 % частиц имели размер менее 0,2 мкм и 90 % частиц имели размер менее 0,3 мкм. На кривой распределения частиц четко определялись 2 пика: частицы размером 0,2 мкм и агломераты – 3 мкм.

Для исследования микроструктуры и прочностных свойств композиционной керамики из смесей порошков были получены методом одноосного двустороннего статического прессования заготовки в форме цилиндров диаметром 10 мм и высотой 15 мм, которые затем отжигали на воздухе в изотермическом режиме при 1600 и 1700°С. Структуру образцов изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (ДРОН 3) в  $CuK_\alpha$  монохроматизированном излучении, расчет размеров кристаллитов диоксида циркония выполнялся по формуле Шеррера [4]. Микроструктуру исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе "Mira"

фирмы "Tescan" (Чехия) в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Анализ дифрактограмм экспериментальных образцов показал, что температура спекания и введенные модификаторы существенно влияют на соотношение моноклинной и тетрагональной фаз полученной композиционной керамики на основе диоксида циркония. У образцов, приготовленных из промышленного порошка ДЦИ-5, увеличение температуры спекания от 1600 до 1700 °С снижало содержание тетрагональной фазы от 19,5 до 13 %. У керамических образцов с модифицирующими наноструктурными добавками 15 мас. % ЧСЦ - 900 °С и 15 масс. % ЧСЦ - 1100 °С повышение температуры спекания от 1600 до 1700 °С приводило к резкому возрастанию содержания тетрагональной фазы: в первом случае от 35,6 до 73 %, и от 23,6 до 93 % – во втором. Основываясь на выполненных ранее исследованиях [5], можно было предполагать повышение физико-механических свойств керамики у смешанных образцов, однако необходимо было также учитывать фактор образования микро- и макро-пористости у таких композитов.

Микроструктура керамики на основе промышленного порошка диоксида циркония ДЦИ-5, а также с модифицирующими наноструктурными добавками, спеченная при температурах 1600 и 1700 °С, после испытаний на сжатие представлена на рисунке 1.



**Рис. 1.** Микроструктура керамики на основе промышленного порошка диоксида циркония ДЦИ-5 – *а*) (1600 °С) и *б*) (1700 °С); смеси порошка ДЦИ-5 с 15 мас. % добавкой ЧСЦ 1100 °С – *в*) (1600 °С) и *г*) (1700 °С) после испытаний на сжатие

На изломе спеченная керамика была гомогенной. Как следует из фотографий на рисунке 1, после спекания при температурах 1600 и 1700 °С получались высокоплотные керамические материалы. В керамическом композите из промышленных порошков с помощью электронной сканирующей микроскопии было зафиксировано 2 типа частиц: более крупные кристаллы моноклинной фазы размером 3–5 мкм и масса мелких кристаллов размером 1–2 мкм тетрагональной фазы. С ростом температуры спекания от 1600 до 1700 °С размер кристаллов тетрагональной фазы возрастал от 1–2 мкм до 4–5 мкм. У экс-

периментальных образцов с наноструктурной добавкой 15 мас. % ЧСЦ (1100 °С) с ростом температуры отжига также наблюдался рост размера кристаллов, но в меньшей степени: от 1–1,5 мкм до 2–3 мкм. Следует отметить, что модифицирующая добавка обволакивала исходные крупные кристаллы диоксида циркония, образуя с ними каркасную структуру, и таким образом тормозила рост зерен при повышении температуры. Такая сложная структура керамики по нашему предположению обеспечивает более высокие физико-механические свойства за счет лучшей связности зерен, а также их небольшого размера. Исследования прочностных свойств полученных керамических материалов подтвердили это предположение.

Результаты испытаний при сжатии экспериментальных образцов приведены в таблице 1. Испытание проводилось на универсальной испытательной машине «Tinius Olsen» (Великобритания).

Максимальный предел прочности при сжатии был зафиксирован у экспериментальных образцов с 15 мас.% модификаторов ЧСЦ-900 °С и ЧСЦ-1100 °С, соответственно, 1229 МПа и 1135 МПа, что приблизительно в 4-5 раз больше, чем у керамического материала без добавок. Как отмечалось выше, с ростом температуры спекания от 1600 до 1700 °С, возрастало содержание тетрагональной фазы диоксида циркония и, соответственно, наблюдалось повышение физико-механических свойств керамических композитов: предела прочности при сжатии, предела текучести при деформации 0,2 % и модуля Юнга.

Таблица 1. Результаты испытаний при сжатии экспериментальных образцов на основе  $ZrO_2$  с наномодификаторами

Состав	Температура спекания, $T$ , °С	Предел прочности на сжатие $\sigma$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Модуль Юнга $E$ , МПа
(ДЦИ-5)исх.	1600	200	195	9580
(ДЦИ-5)мол.-15 масс. % ЧСЦ (600 °С)	1600	358	354	12700
(ДЦИ-5)исх.-15 масс. % ЧСЦ (900 °С)	1600	595	515	15600
(ДЦИ-5)мол.-15 масс. % ЧСЦ (1100 °С)	1600	527	522	11800
(ДЦИ-5)мол.	1700	380	364	9890
(ДЦИ-5)исх.-15 масс. % ЧСЦ (900 °С)	1700	1229	1050	19400
(ДЦИ-5)исх.-15 масс. % ЧСЦ (1100 °С)	1700	1135	371	16200

Следует отметить, что добавка наноструктурного модификатора изменяла характер деформации материала при нагружении от хрупкого к псевдопластичному. Величина деформации композиционной керамики увеличивалась при сжатии на 30-35 %, что является важной характеристикой материала при расчете конструкций.

### Заключение

Используя современные методы консолидации промышленных порошков тугоплавких оксидов в сочетании с наноструктурными активными модификаторами, можно создавать как плотные, так и пористые керамические композиционные материалы и прогнози-

ровать их свойства. Установлены оптимальные составы для получения композиционной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками.

*Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект T13ИНЗ-002) и ГПНИ НАН Беларуси (задание 1.03).*

### Список литературы

- 1 Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика.- 2000.- № 9. - С.2-8.
- 2 Antsiferov, V.N., Porozova S.E., Kulmetyeva V.B. Production of Ceramic Material on the Base of Nanocrystalline Zirconium Dioxide Stabilized with Yttrium Oxide // Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites: Topical meeting of the European Ceramic Society (27-29 June 2006, Saint-Petersburg, Russia). – St-Petersburg.- 2006. – P. 155-156.
- 3 Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Титова Л.В. Процессы формирования и твердофазного взаимодействия оксидов в наноструктурных волокнах и порошках // Сборник научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах» Минск: Издательский центр БГУ.- 2011.- С. 67-72.
- 4 Duwez, P., Odell F. Quantitative analysis of cubic and monoclinic zirconia by X-ray diffraction //J. Amer. Ceram. Soc. – 1949. - V. 32.- N1.- P. 180 - 183.
- 5 Ilyushchanka A.Ph., Shevchenok A.A, Ulyanova T.M., Titova L.V., Kulbitskaja L.V., Stepkin M.O. Alumina Ceramics Modified by Nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Whiskers// Proceedings of the European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes - Euro PM2013, ed. by Chalmers University of Technology, Gothenburg (Sweden) .- 2013.- pp. 225-230.

## ОСОБЕННОСТИ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ОСТАТОЧНЫХ ДЕФОРМАЦИОННЫХ КЛИНОВИДНЫХ ДВОЙНИКОВ

**Чикова Т. С., Ховатов П. А.**

*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь,  
[t.chikova@grsu.by](mailto:t.chikova@grsu.by)*

Деформационное двойникование, присущее многим технически важным металлам и сплавам, является одним из основных видов дислокационной пластичности кристаллов. Однако до настоящего времени не существует дислокационного теоретического описания всех стадий его развития. Подробно экспериментально изучена и исчерпывающе описана в рамках теории дислокаций только первая стадия – упругое двойникование [1]. В основу дислокационной теории упругого двойникования кристаллов положено экспериментальное изучение изменения формы и размеров двойника в зависимости от величины внешней нагрузки. Установлено, что упругий двойник остается очень тонким в течение всего процесса роста в кристалле, при этом отношение его толщины  $h$  к длине  $L$  составляет порядка  $h/L \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ . Двойничающие дислокации, реализующие перестройку кристаллической структуры, расположены по контуру двойниковой прослойки и их распределение вдоль упругого двойника определяется условием равновесия кристалла с двойником под нагрузкой. Плотность распределения дислокаций вдоль двойниковых границ является непрерывной функцией и связана с толщиной двойника  $h$ . Малость параметра  $h/L$  позволяет считать упругий двойник плоским, что дает основания сформулировать для него ряд допущений, упрощающих решение задачи о равновесии макроскопического скопления одноименных дислокаций, находящихся во внешнем упругом поле под действием сил сопротивления со стороны кристаллической решетки.