

Верещагин В.И., Хабас Т.А.

Томский политехнический университет
Химико-технологический факультет,
Кафедра технологии силикатов и наноматериалов



**Новые тенденции
материаловедения в области
керамики на основе оксидов
системы $ZrO_2 - Al_2O_3$**

- Высокопрочные керамические материалы на основе ZrO_2 рекомендуется использовать в тех случаях, когда необходимо обеспечить: высокую твердость или стойкость к абразивному износу; высокую вязкость; низкую пористость; чрезвычайно высокую прочность; низкий удельный вес; высокую устойчивость к резким изменениям температуры; высокий модуль упругости.

Основные классы перспективных материалы на основе оксидов циркония и алюминия

1. Плотная керамика с применением высокодисперсных исходных компонентов и имеющая однородно мелкозернистое строение

2. Плотные материалы из микронных порошков с применением добавок для снижения температуры спекания.

3. Пористые материалы для фильтров и мембран из керамики на основе оксида алюминия с добавлением ZrO_2

4. Материалы медицинского назначения, - имплантаты кости и стоматологическая керамика

Особенности и материалов в каждой из групп

В группе 1 самый высокий уровень достигаемых свойств:

- с использованием обычного спекания можно достичь прочности керамики из $ZrO_2(Y_2O_3)$ - 800–1000 МПа,
- методом горячего изостатического прессования - (2000–2500 МПа).
- С применением высокодисперсных порошков Al_2O_3 и спекании в газостате или методом ГП - 700– 750 МПа.

Но это самый сложный и затратный способ производства, так как

- для изготовления керамики необходимо производство ультратонких исходных порошковых материалов (например, получаемые осаждением из растворов солей или плазмохимией) и сохранение размеров зерен при спекании на уровне ниже микрона (0,7-0,8 мкм). Т.е. применение горячего одноосного прессования и изостатического прессования (ХИП и ГИП).

- Во **второй** группе уровень достигаемых свойств самый разный в зависимости от дисперсности сырьевых материалов и метода термической обработки. Обычно - предел прочности при изгибе 300 – 450 МПа для Al_2O_3 и до 650 для $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.
- Применяются порошки как ультрадисперсные, так и микронные. Наиболее интересным в данной группе материалов является **применение эвтектических добавок для снижения температуры спекания**. Такие добавки имеют относительно низкую собственную температуру плавления (температуру эвтектики), а при охлаждении кристаллизуются, поэтому керамика не содержит стеклофазы.

- **Группа 3. Пористые материалы** для фильтров и мембран из керамики на основе оксида алюминия с добавлением ZrO_2 ($\sigma_{изг} = 50-100$ МПа). Для них характерна высокая прочность, химическая инертность, возможность использования при высоких температурах.
- Области использования: очистка и озонирование питьевой воды, фильтрация жидких пищевых продуктов, очистка нефтепродуктов и газов, в медицине – разделение крови, носители катализаторов.
- Пористые керамические материалы на основе диоксида циркония могут применяться для решения важнейших экологических проблем.

Группа 4. Материалы медицинского назначения:

- Циркониевая керамика представляет значительный интерес **в стоматологии** для изготовления на его основе различных видов цельнокерамических безметалловых реставраций, удовлетворяющих всем самым современным функциональным, биологическим и эстетическим требованиям, а, кроме того, отличающийся оптимальным соотношением цена-качество.
- имплантаты кости.
Здесь особенно актуальна задача **сохранения геометрических размеров изделий**, т.е. минимальная (нулевую) усадка при оптимальной плотности материала после термической обработки.

В целом можно сделать вывод, что в разработке методов получения современных оксидных материалов имеется две тенденции:

1. Снижение размера зерна материалов, т.е. разработка микро и наноструктурированных материалов;
- 2. Разработка методов активирования синтеза и спекания введением добавок, в том числе эвтектических. Сюда же можно отнести метод реакционного спекания.

- Перспективы активирования процессов синтеза керамических оксидных материалов просматривается в совмещении в шихтах для синтеза и спекания традиционно применяемых оксидных порошков микронного размера и металлических нано- или ультрадисперсных порошков.
- Применение порошков оксидов традиционной гранулометрии приемлемо с экономической точки зрения для многих видов огнеупорной и установочной керамики.
- В то же время активирование синтеза и спекания металлами, дающими при окислении оксид того же химического состава, что и активлируемый компонент реакции, позволит получить продукт, не содержащий инородных примесей.

Применение металлов в технологии керамических материалов

Получение безметалловой керамики

Получение композиционных керамико-металлических материалов

Оксидная керамика

Оксидно-углеродистая

слоистые

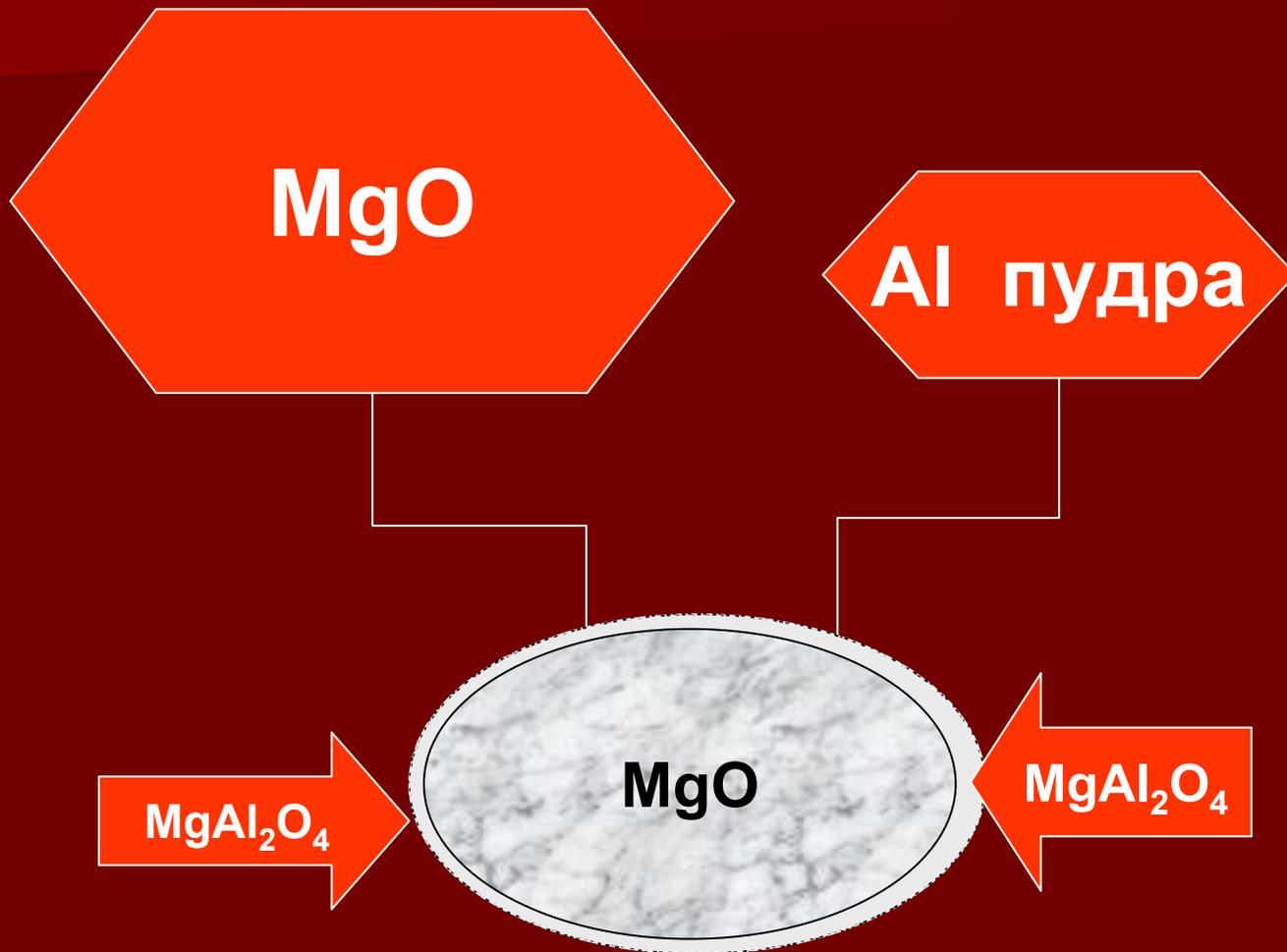
дисперсно-упрочненные

Оксидно-нитридная

Керамика сложного состава, в том числе силикатная

- Разработка керамики на основе оксидов циркония и алюминия с применением порошков металлов в ТПУ развивается по двум направлениям:
 - 1. применение порошков алюминия, титана и циркония нано- и микронного размера при непосредственном введении их в шихты.
 - 2. применение в качестве компонента шихты порошков, полученных сжиганием металлов на воздухе, т.е оксидно-нитридного продукта (около 50мас.% Al_2O_3 и 50% AlN).

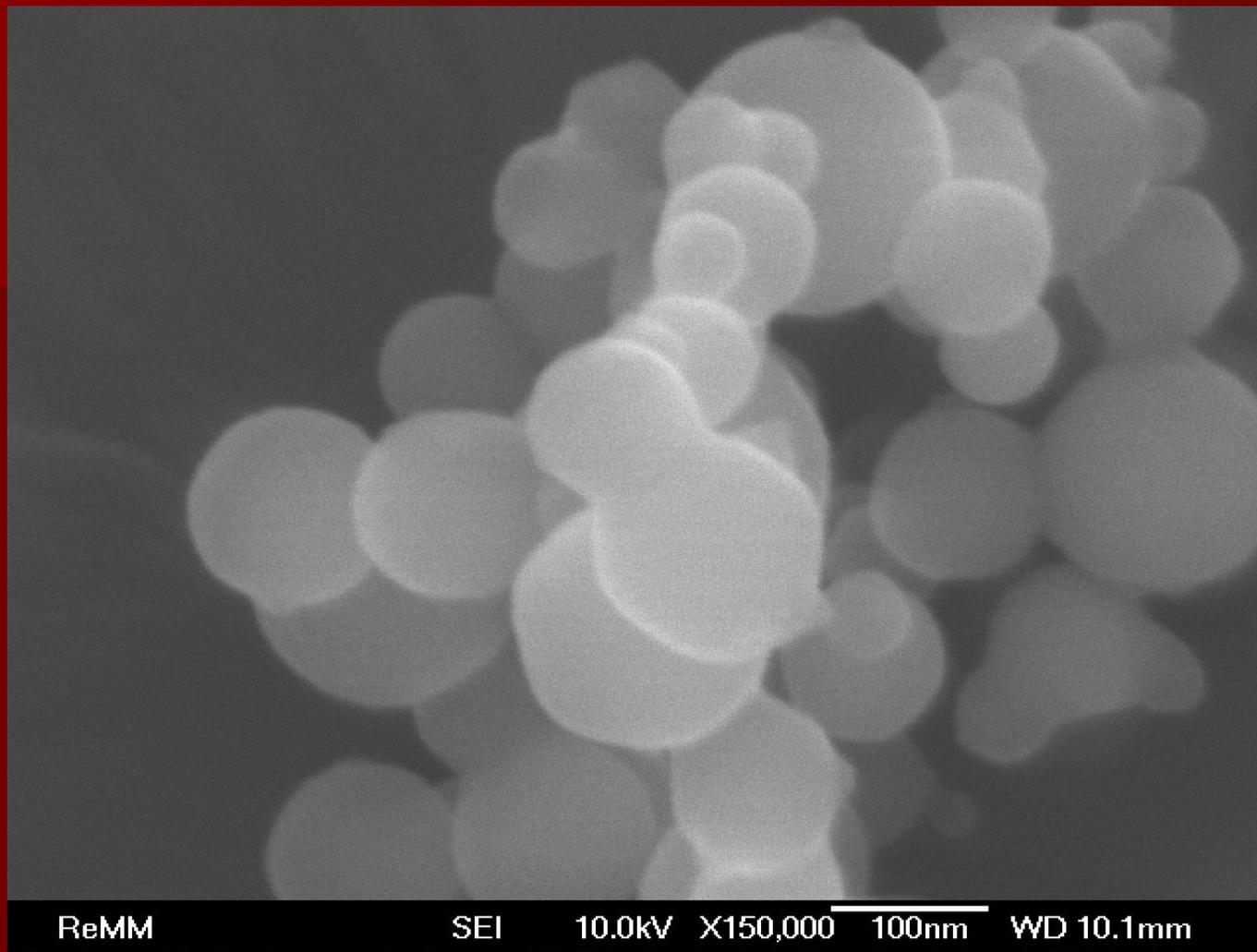
Пример использования алюминиевой пудры в технологии огнеупоров



Достигаемые результаты при обжиге оксидно-металлической смеси в окислительной атмосфере

- получают безметалловую керамику (безусадочную или с малой усадкой);
- растет прочность, микротвердость и трещиностойкость изделий.

- **Наиболее перспективным для увеличения плотности и прочностных характеристик керамики является реакционное спекание, в том числе реакционный синтез оксида алюминия (метода RBAO – reaction-bonding of aluminum oxide).**



Порошок алюминия электровзрывного
происхождения

**Опробованные в ТПУ возможные направления
применения сверхтонких порошков металлов
в технологии керамических материалов**

**Активирование
процесса спекания
керамики
различного состава
в окислительной и
восстановительной
средах**

**Стабилизация
фазового
состава
некоторых
оксидных
материалов
(ZrO_2 , TiO_2)**

**Получение
керметов
методом
горячего
прессования**

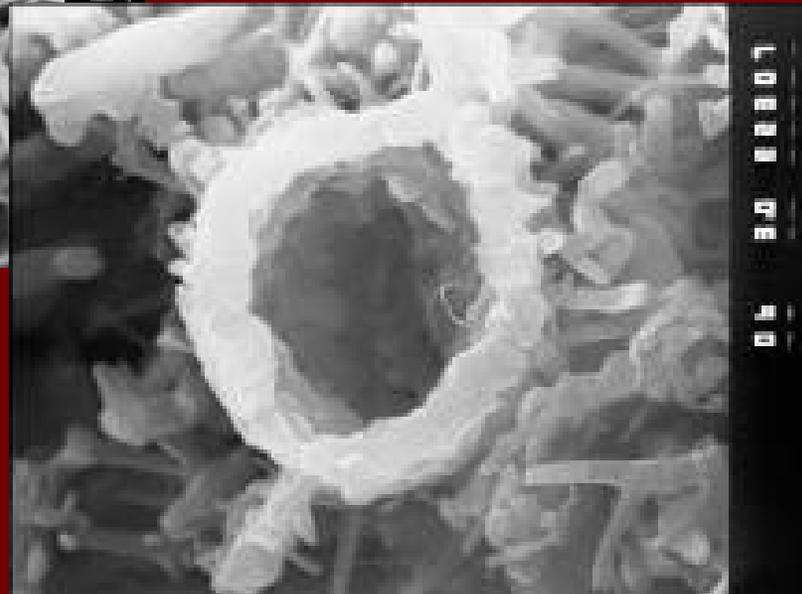
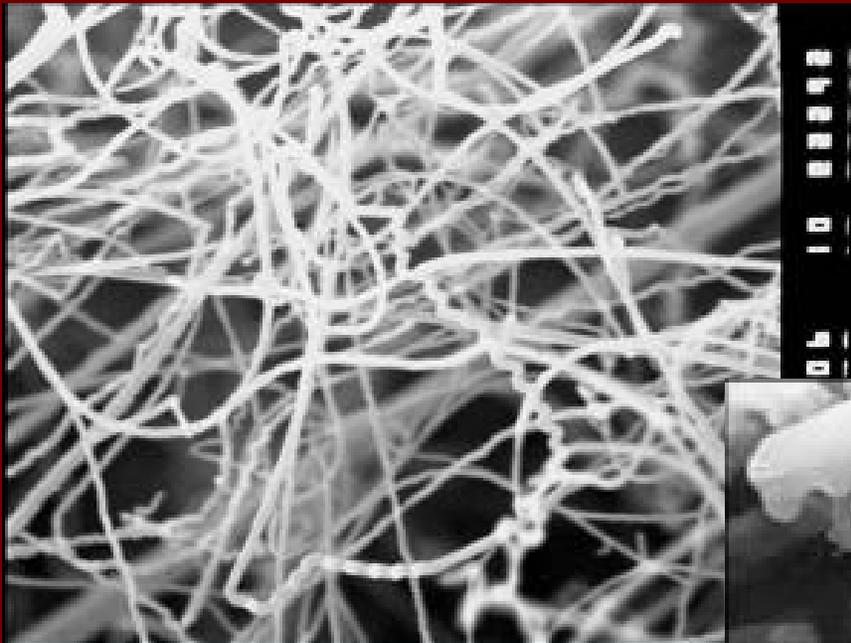
**Активирование
твердофазового
синтеза
сложных оксидов
добавками
нанопорошка
алюминия**

**Синтез новых полифазных
сырьевых материалов для
керамических технологий в
режиме горения (в том числе
содержащих нитриды)**

Композиционные материалы на основе ZrO_2 с добавками $AlN-Al_2O_3$

- При совместном введении временной связки с порошком оксидно-нитридной смеси обеспечивается эффективное порообразование при сохранении достаточного уровня механической прочности.
- Такие материалы могут применяться в качестве различных фильтрующих материалов, в том числе имеют перспективу применения как прочная матрица для иммобилизации радиоактивных отходов.

Продукты горения НП Al и его смеси с промышленным порошком, введение которых в состав керамического материала обеспечивает пористость с размером пор менее 1 мкм



- Добавка, полученная сжиганием наноразмерного порошка металла, при нагревании на воздухе частично (фаза AlN) окисляется с превращением нитрида алюминия в оксид и выделением газообразного азота. Образование мелкодисперсного или даже аморфного оксида обусловлена её высокая активность в процессе спекания. Сожженная смесь в процессе термообработки способствует образованию пористости в материале.

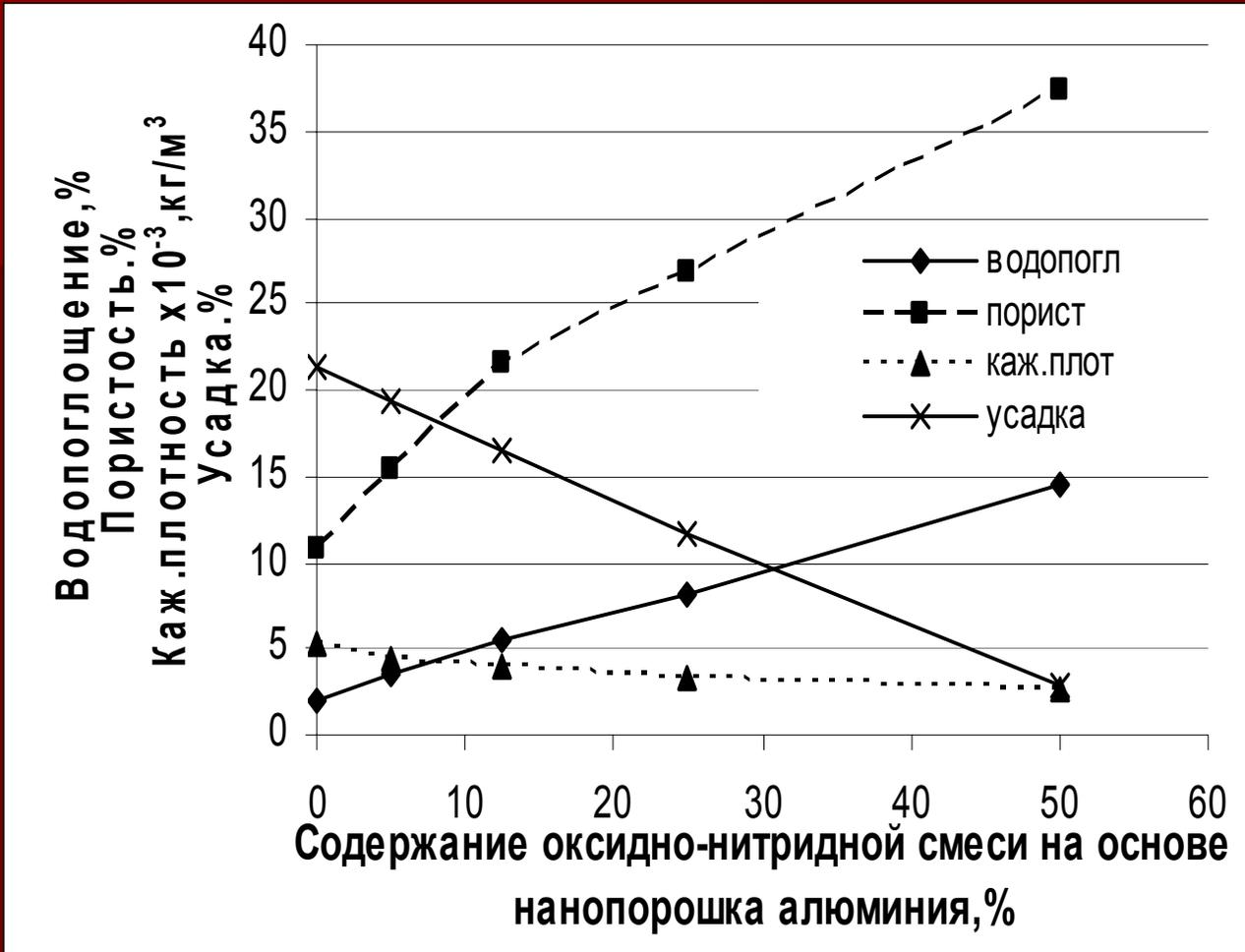


Рис.1. Зависимость свойств спеченной при 1450°С композиции $ZrO_2-Al_2O_3$ от содержания оксидно-нитридной смеси

Выщелачивание церия из образцов, содержащих алюминий сожженный снижается. Это вызвано закреплением ионов церия в оксидной матрице во время реакционного спекания.

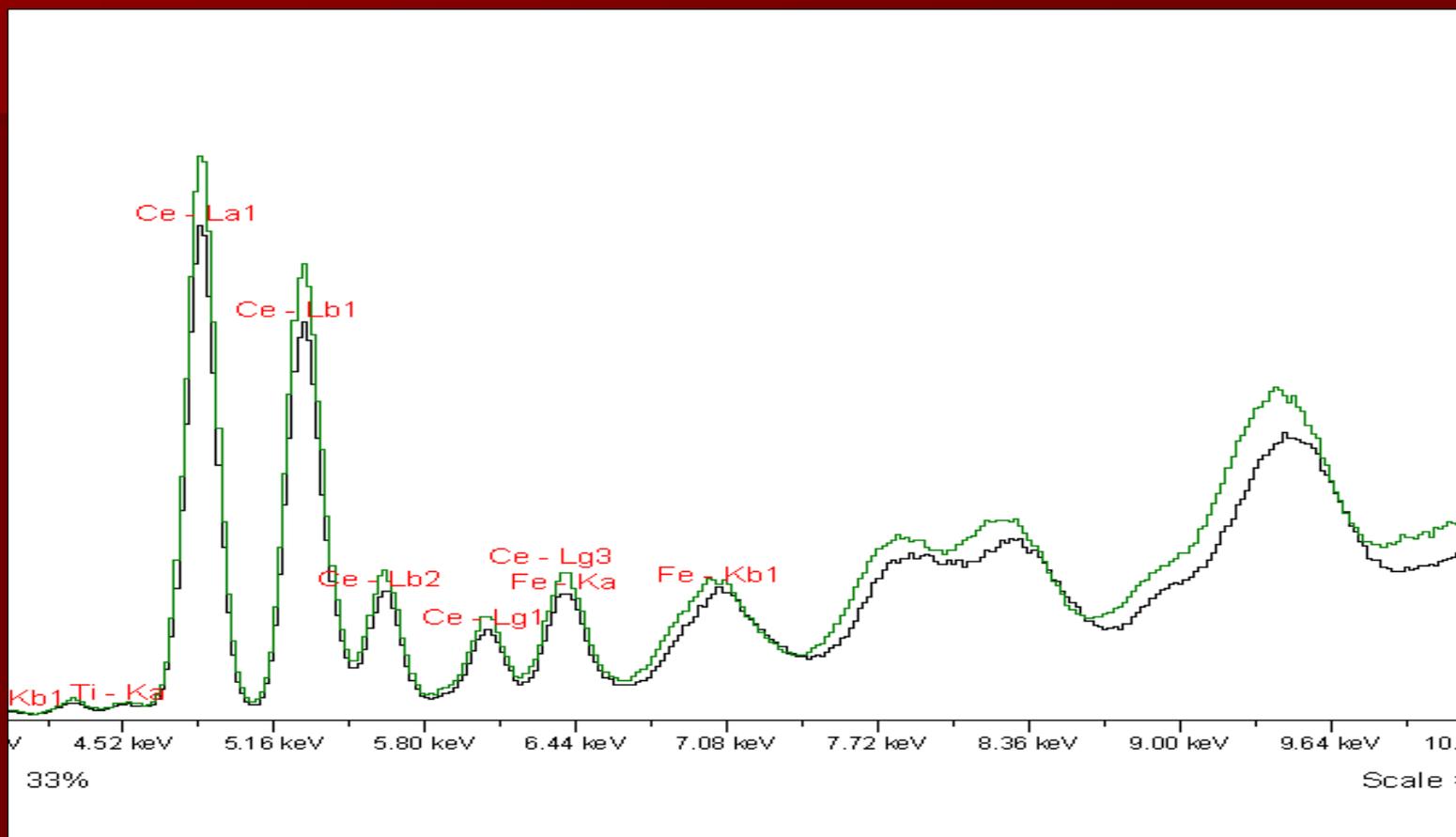
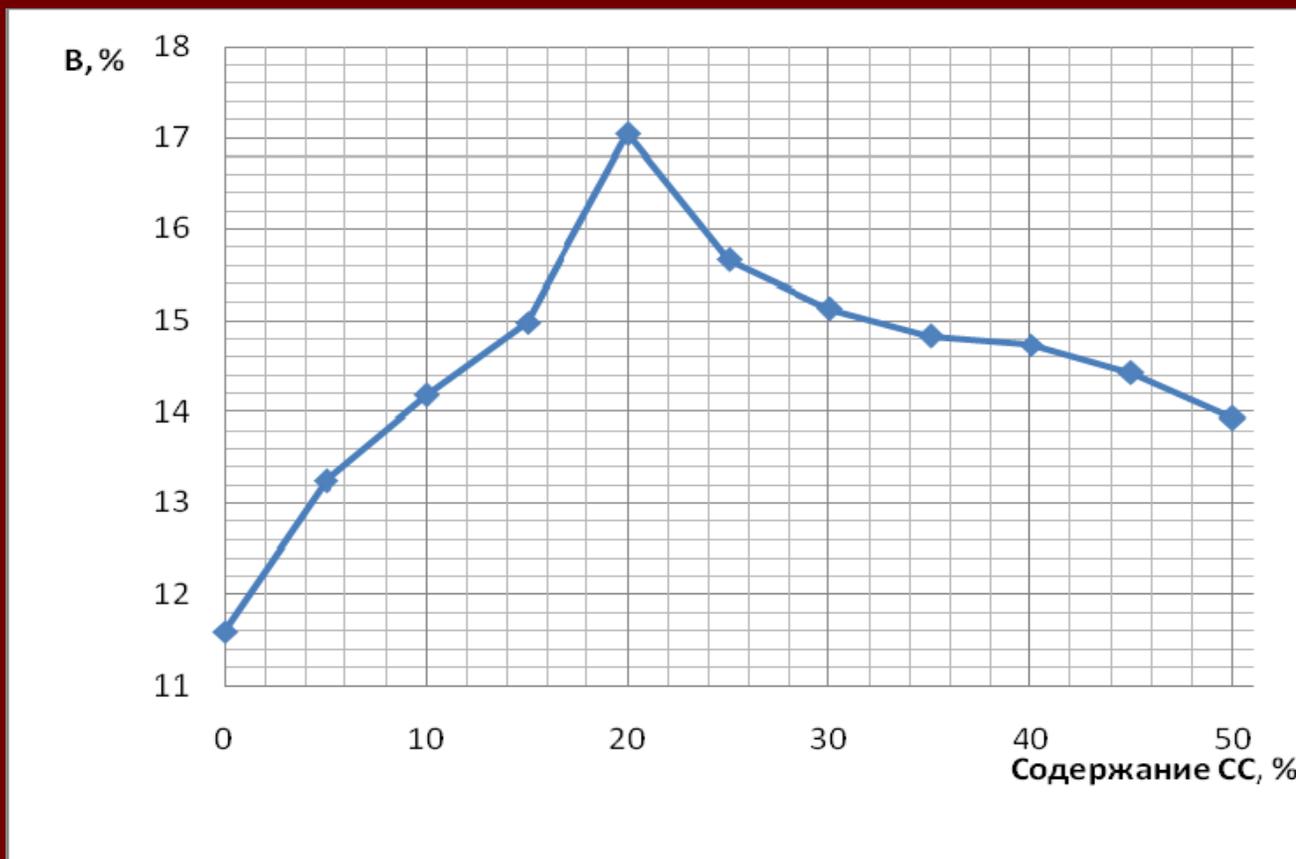


Рис. Пример спектра РФА образца до (верхняя кривая) и после (нижняя кривая) обработки кипячением

Общая тенденция изменения пористости материалов при введении сожженной смеси (нитридно-оксидного компонента): при увеличении содержания добавки до 20-25% пористость увеличивается за счет окисления вискеров нитрида алюминия и выделения азота, при более высоком содержании добавки каналы «закрываются» вновь образованным мелкодисперсным оксидом.



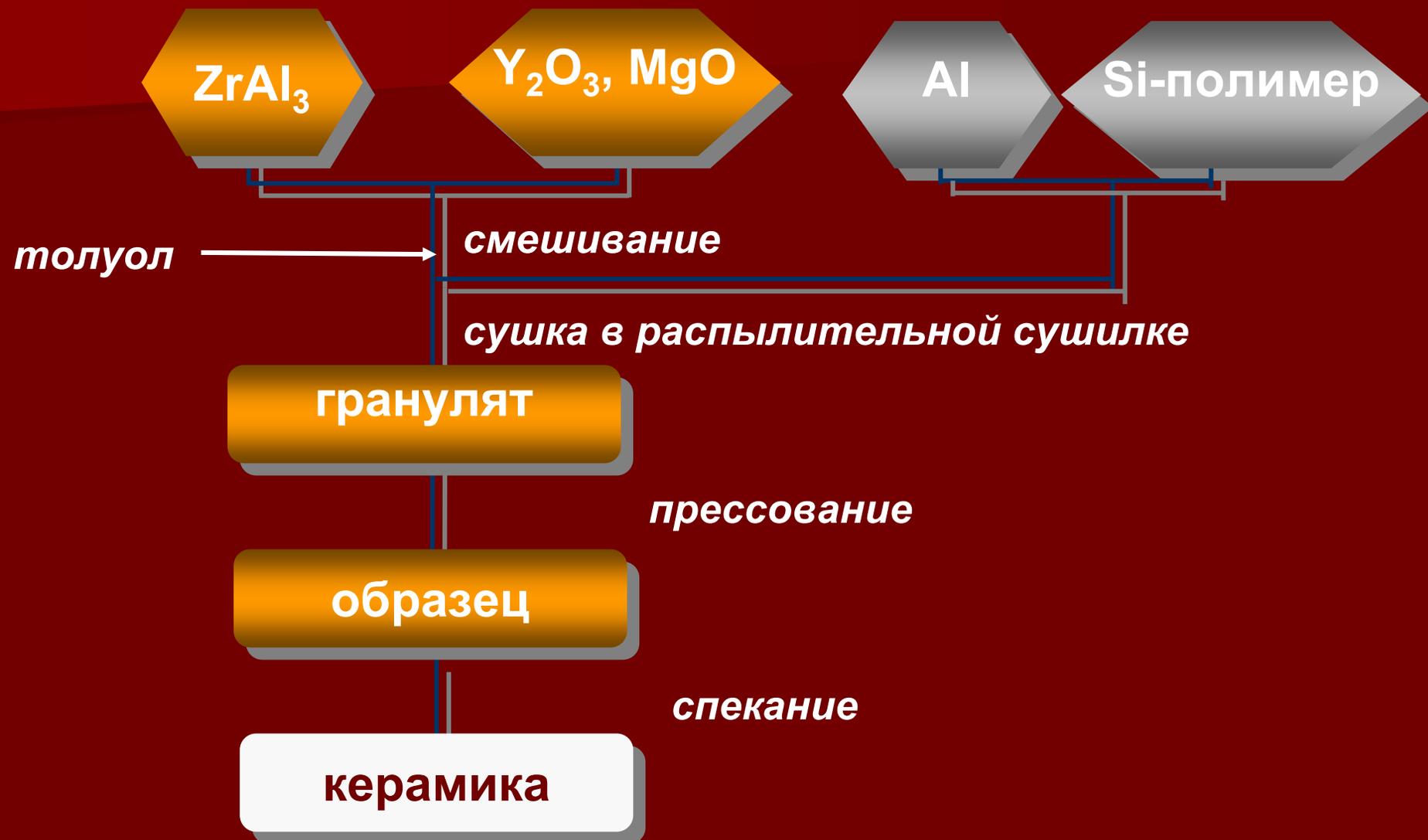
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СПЕКАНИЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Спекаемые оксиды	Вид термообработки	Добавка металла	$K_{1/с}$, МПа/м ^{3/2}
Плазмохимический ZrO_2 (CaO)	Обжиг на воздухе до 1550°C	без добавки Cu Ni	1,97 3,62 5,52
Плазмохимический ZrO_2 (Y_2O_3)	Обжиг в среде водорода до 1680°C	без добавки Al Fe	4,72 6,30 7,35
Технический Al_2O_3	Горячее прессование, 1550°C	без добавки Cu	3,20 5,21
Технический нестабилизированный ZrO_2	Горячее прессование, 1550°C	без добавки Комплексная добавка (Al, MgO, TiO ₂)	3,62 6,55
Технический нестабилизир. ZrO_2	Обжиг в среде водорода до 1550°C	без добавки Комплексная добавка (Al, MgO, TiO ₂ , Cu)	- 9,43

Составы на основе ЧСДО для медицинского применения (безметалловая керамика).

- совместно с учеными из Карлсруэ (Германия) проведены эксперименты по получению плотной безусадочной керамики на основе диоксида циркония – реакционным спеканием с применением в качестве прекурсоров смесей состава $ZrAl_3$ - $ZrSi_2$ и $ZrAl_3$ - Zr_2Si с добавлением нанопорошка алюминия
- - Композиты спекаются до высокой плотности при температурах 1450-1500°C.
- - структура такой керамики мелкозернистая, что обуславливает её высокую прочность при двухосном изгиб: не ниже 650 МПа.

Схема изготовления реакционно-связанной керамики



Микрофотографии гранулята

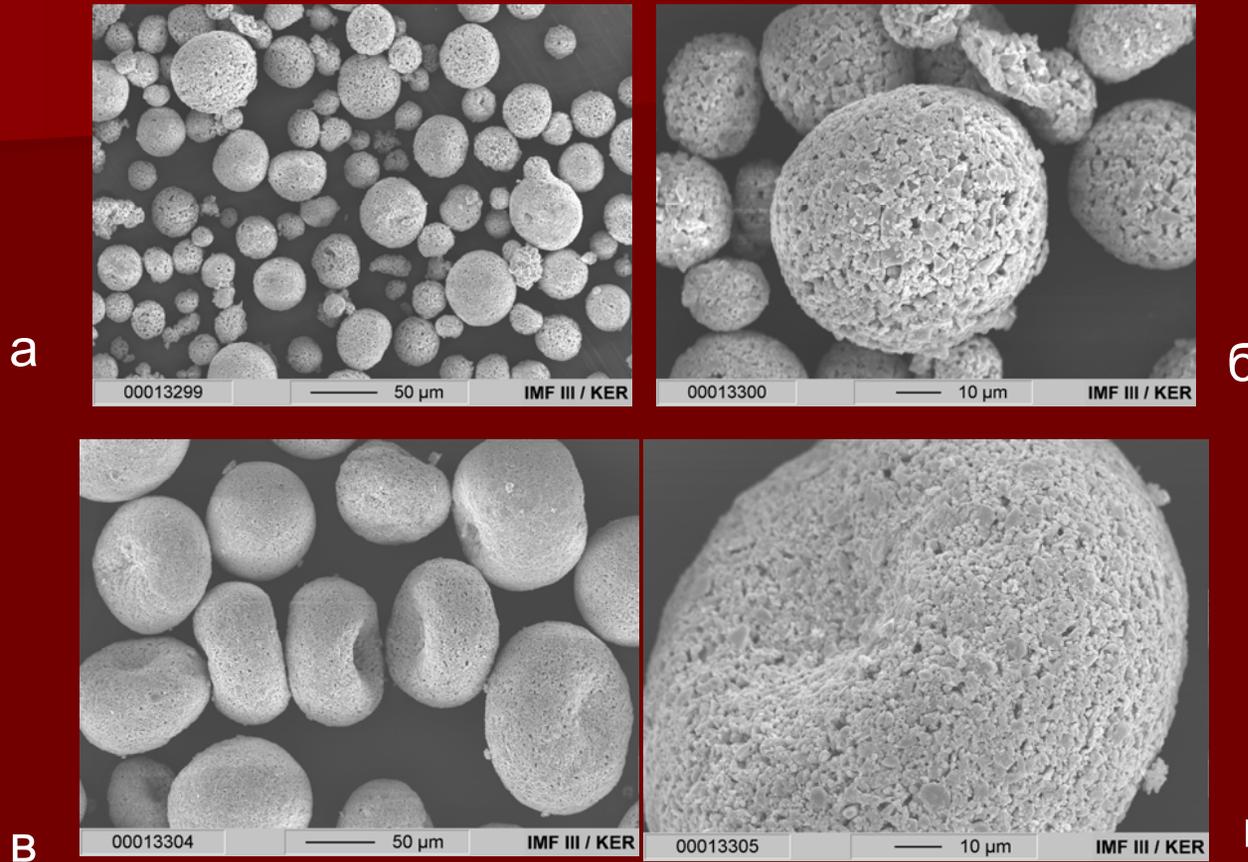
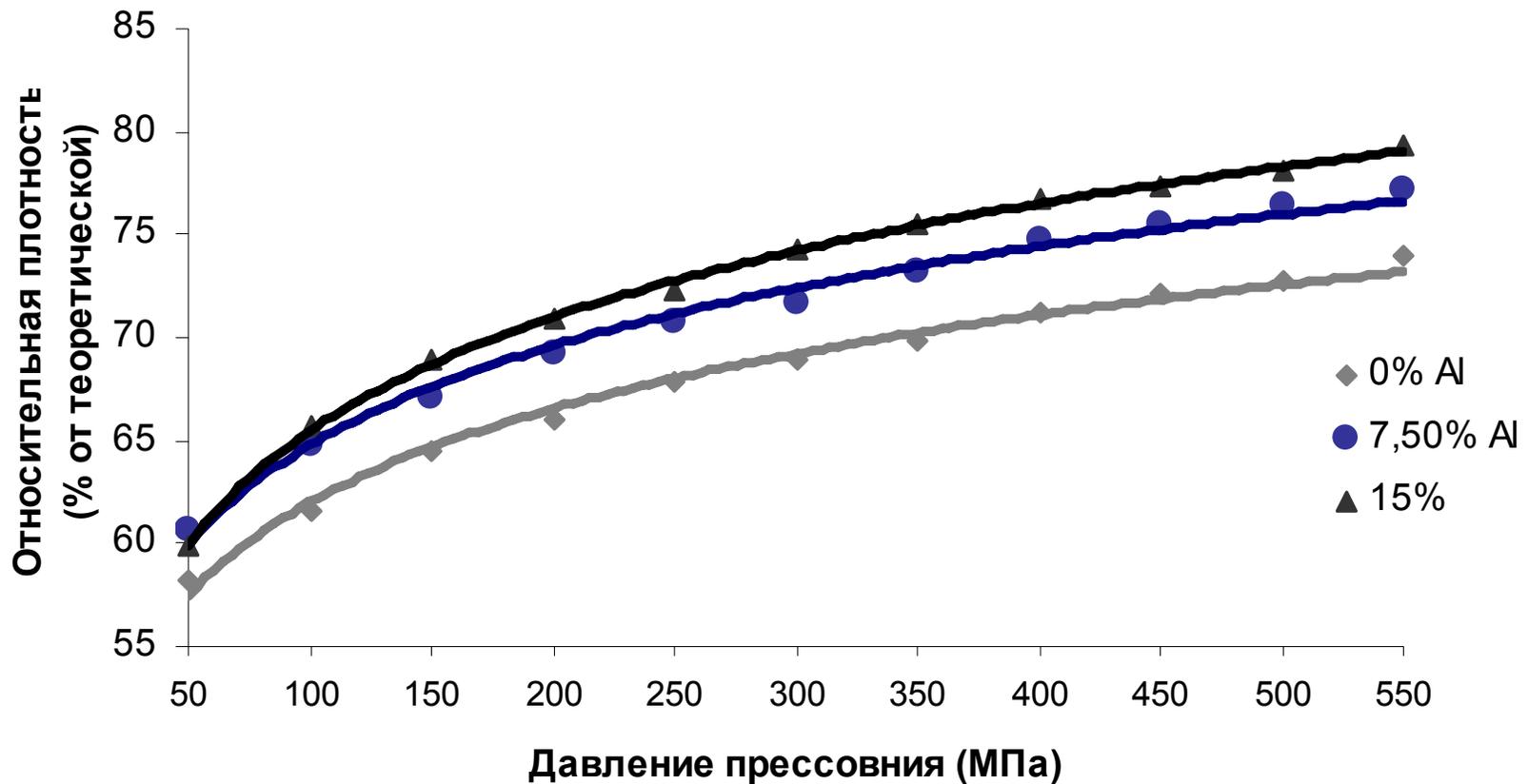


Рисунок – Электронные микрофотографии гранулята смесей:
(а)-(б) – без добавок нанопорошка алюминия;
(в)-(г) – с добавкой 7,5 мас. % нанопорошка алюминия;

Достигается увеличение плотности прессовок за счет введения пластичной составляющей НПАИ

- По данным ртутной порометрии основной объем пор в гранулах с нанопорошком алюминия лежит в пределах 100 нм и менее. Образцы, не допированные добавкой металла, характеризуются более узким распределением пор по размерам, радиус которых составляет 150-200 нм.

Влияние добавок НП алюминия на прессуемость гранулята



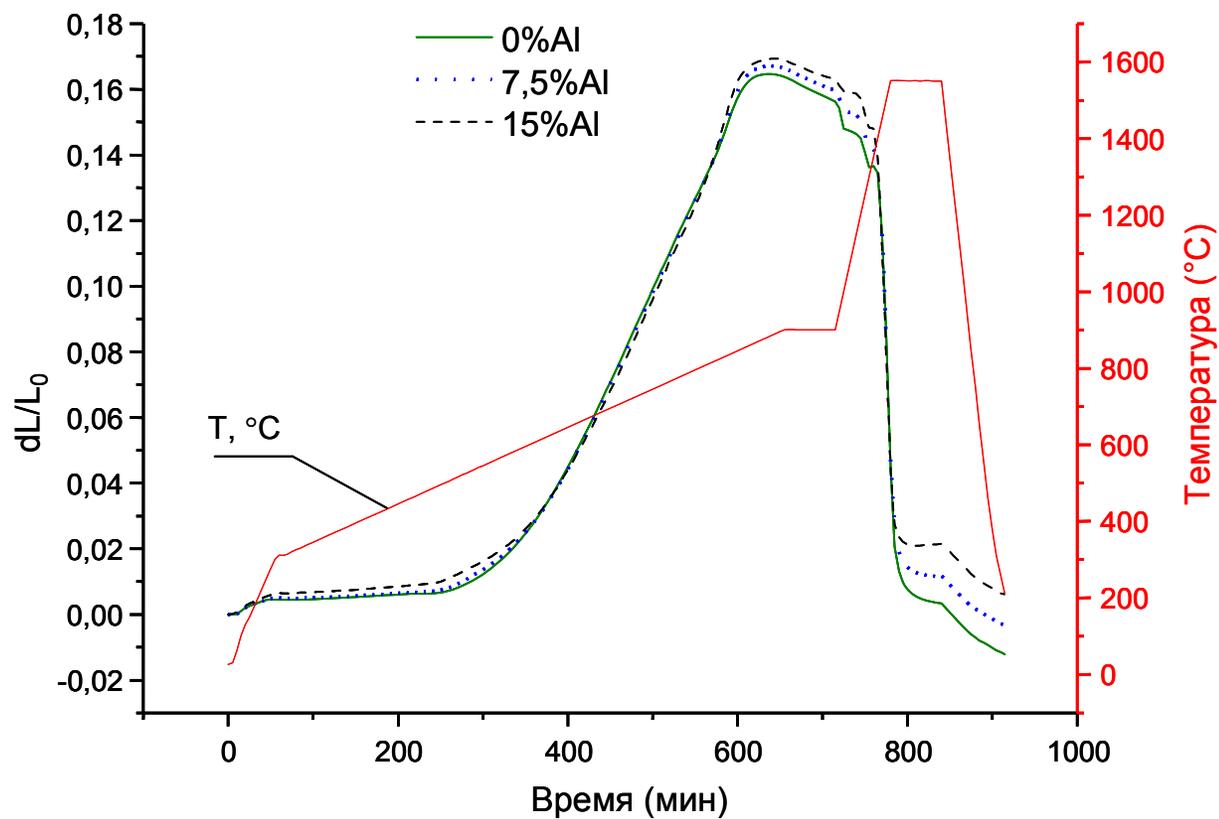


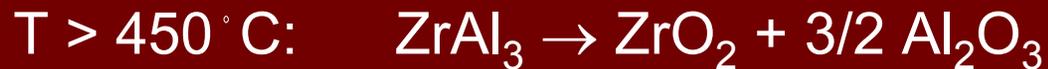
Рис.– Дилатометрические кривые шихт без добавок; с 7,5 % и 15 % нанодисперсного порошка алюминия
Усадка в процессе спекания компенсируется увеличением объема при оксидировании и реакции образования муллита

Процессы, протекающие при реакционном спекании

➤ Пиролиз полимерной связки до SiO_2



➤ Окисление интерметаллических соединений



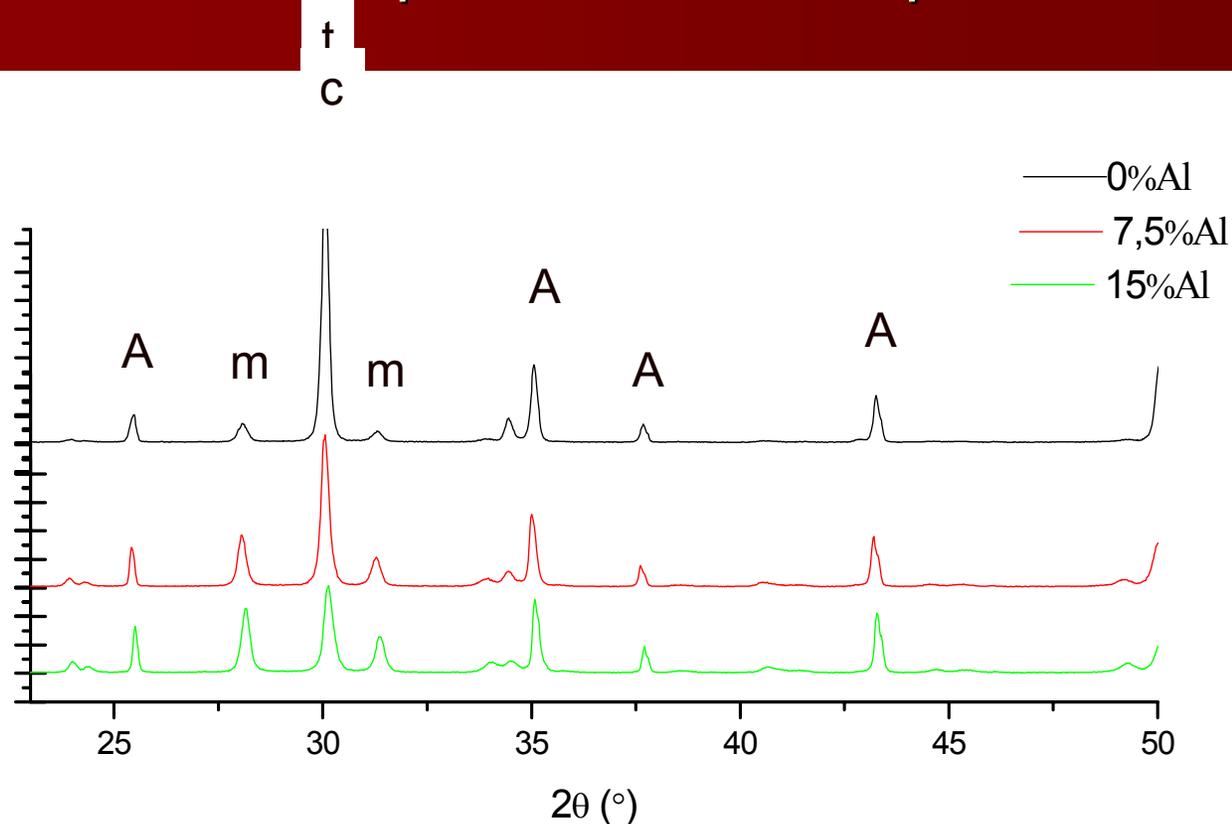
➤ Фазообразование



➤ Спекание

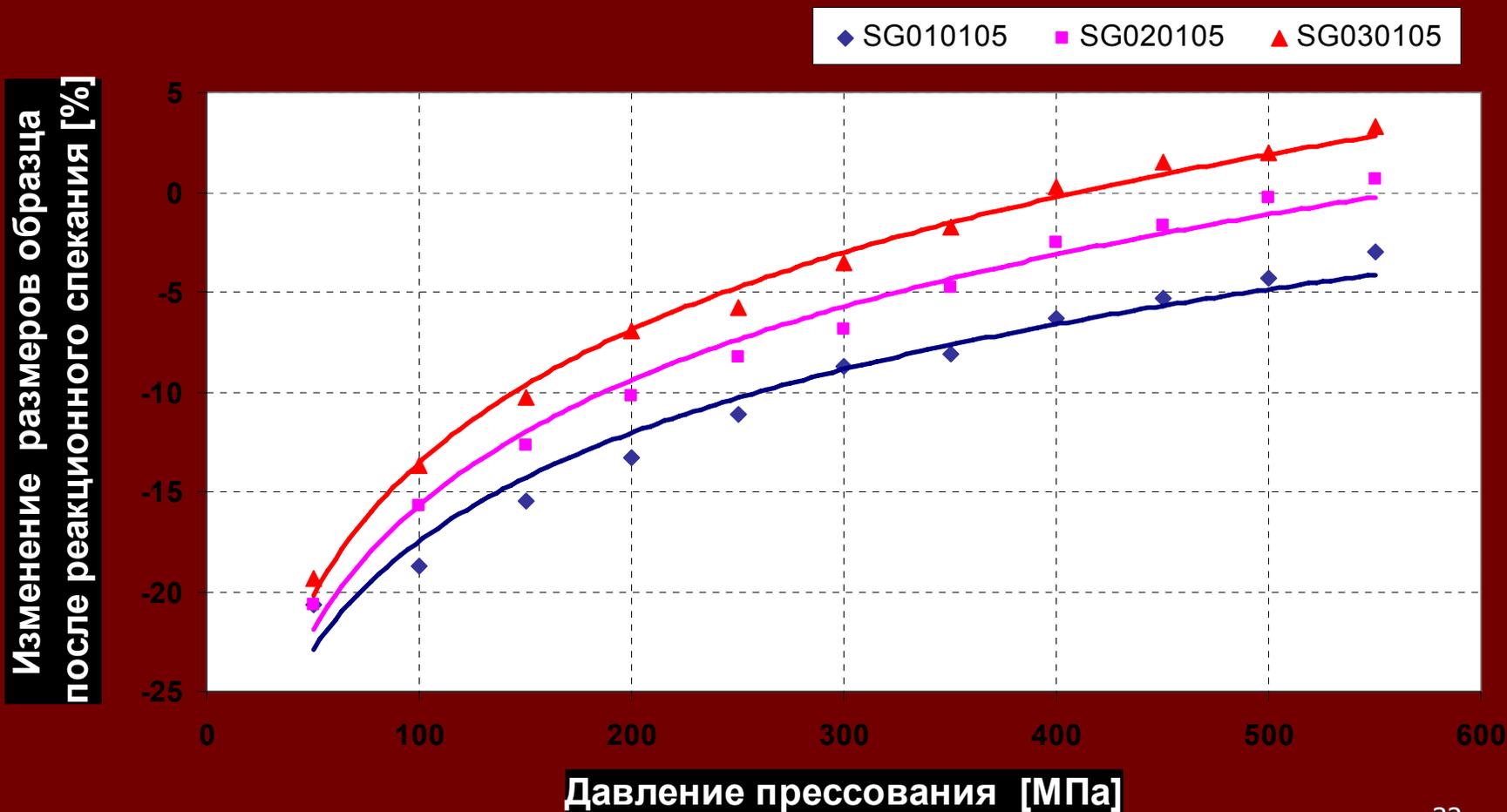
- - циркон формируется как промежуточная исчезающая фаза около 1300°C .

Рентгенограммы керамических образцов, спеченных при 1550°C с выдержкой 1 час



A- α - Al_2O_3
m- ZrO_2 (моноклинная)
t- ZrO_2 (тетрагональная)
c- ZrO_2 (кубическая)

Влияние количества СТП алюминия и давления прессования на изменение размеров образца после реакционного спекания



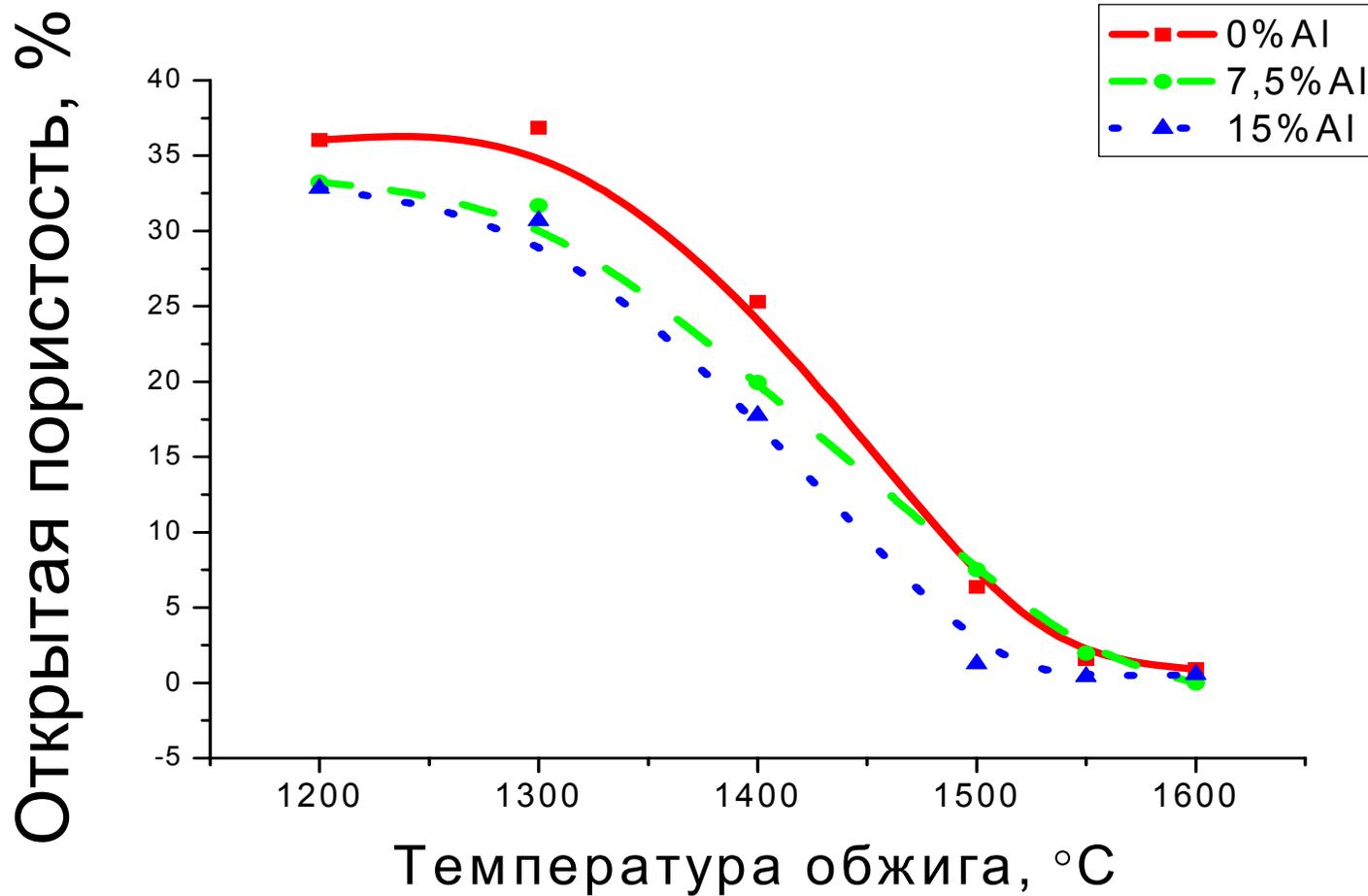


Рис.— Зависимость открытой пористости реакционно-спеченной керамики от содержания добавки НП алюминия и температуры обжига

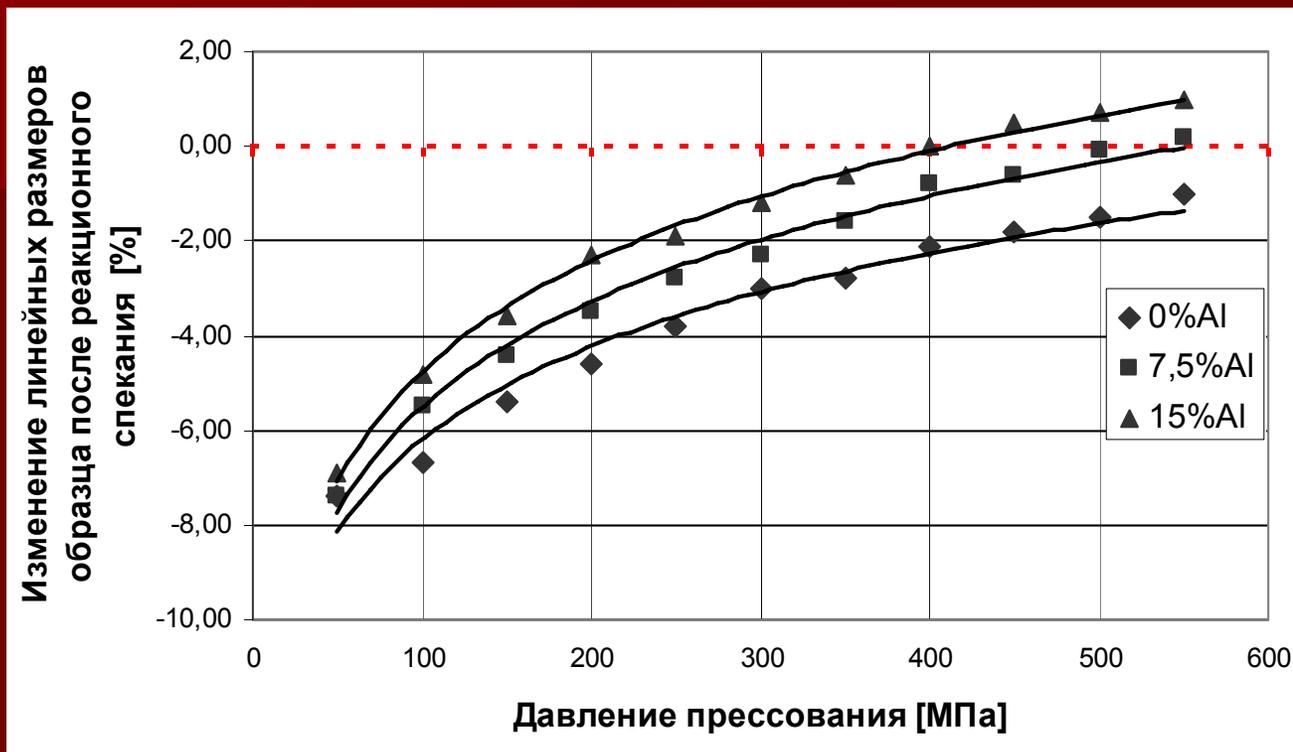


Рис. – Зависимость изменения линейных размеров образцов после реакционного спекания от давления прессования и содержания НПА в шихте

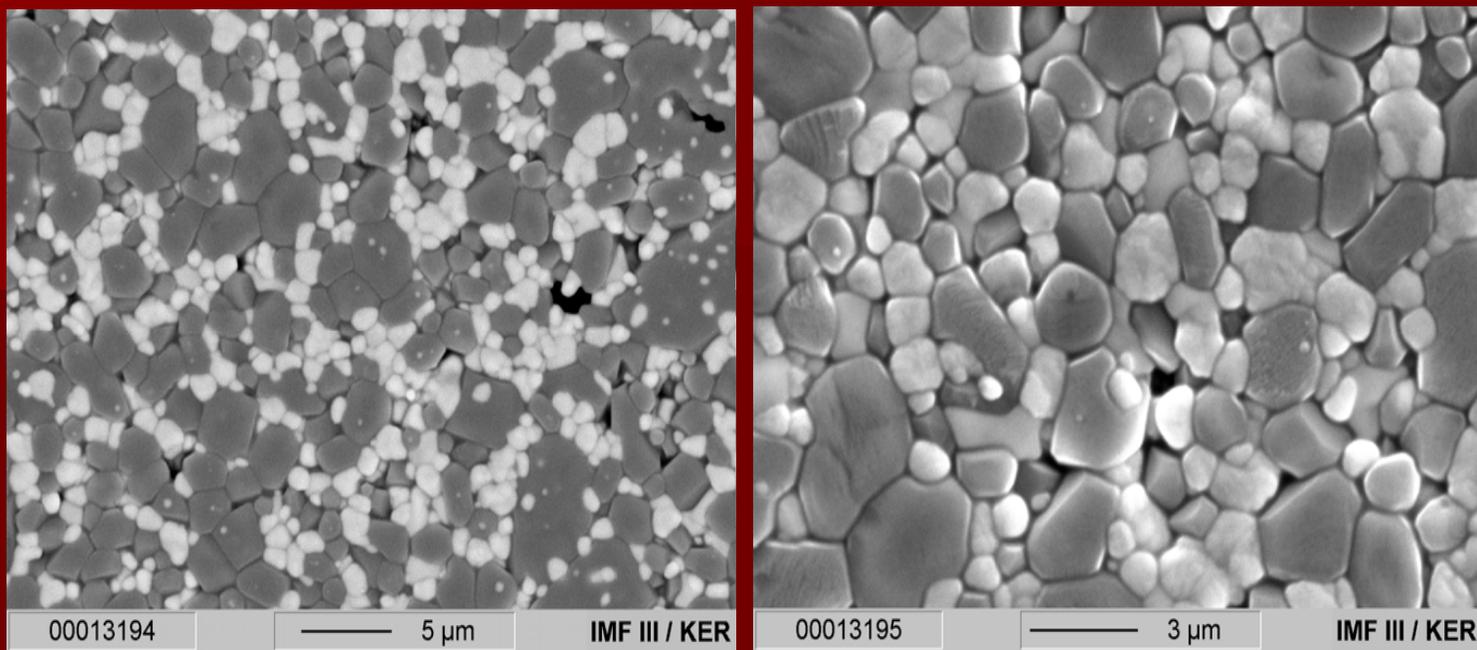
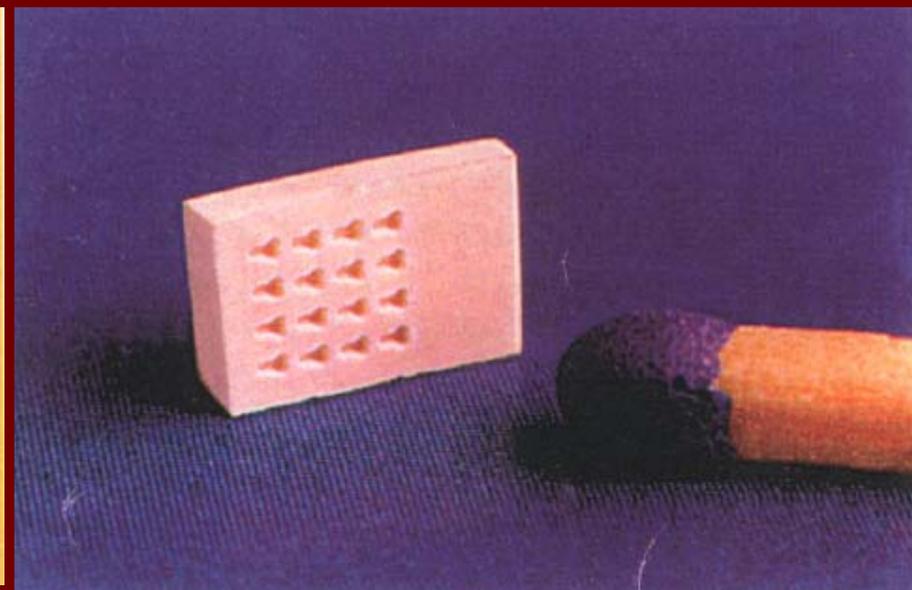


Рис. – Электронные микрофотографии протравленных аншлифов спеченной керамики системы $Al_2O_3-ZrO_2$ (1550 °С, выдержка 1 час) с добавкой нанодисперсного порошка алюминия в количестве 15 %

Свойства реакционно-связанной ZTA-керамики

Свойство	Количество добавки, мас. %		
	0	7,5	15
Плотность [кг/м ³]	<i>4360</i>	<i>4210</i>	<i>4160</i>
Микротвердость [HV10]	<i>1243</i>	<i>1163</i>	<i>1149</i>
Прочность [МПа]	<i>790-922</i>	<i>690-750</i>	<i>620-646</i>

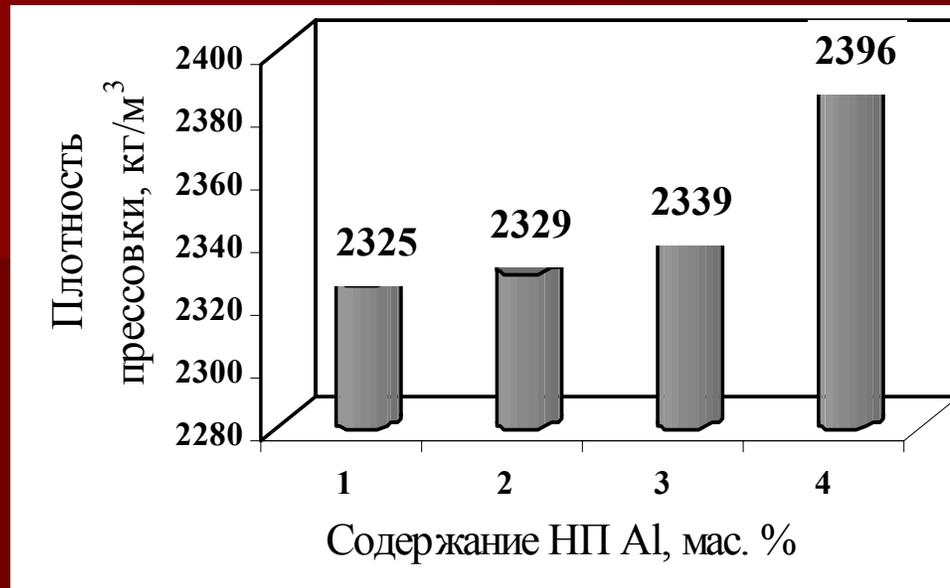
Применение процесса реакционного спекания для получения керамики



- Установлено, что с добавлением нанодисперсного алюминия в количестве 15 % возможно получение безусадочной керамики при давлении прессования 400 МПа, а в количестве 7,5 % – при 500 МПа. При этом смесь, не содержащая добавок металлической фазы, даже при давлении прессования, превышающих 500 МПа, характеризуется значением объемной усадки около 3 %.

Метод реакционного спекания применяется в разработках составов содержащих оксиды магния и титана

- Проводятся исследования термического уплотнения композиций $[\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{TiO}_2]$, $[\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{TiO}_2 + \text{MgO}]$, $[\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{MgO}]$ с добавлением нанопорошка алюминия (НП Al), приготовленных механическим смешиванием компонентов.
- Исследование процесса спекания образцов на основе диоксида циркония с добавлением **нанопорошка алюминия** и оксида магния показали перспективность введения этой добавки **для минимизации усадки**.



**Рис. Зависимость плотности прессовок композиций $ZrO_2(Y_2O_3) + MgO$ от содержания добавки нанопорошка алюминия, мас. %
1 – 0; 2 – 10; 3 – 13; 4 – 20**

- Так же имеется тенденция к увеличению плотности прессовок за счет пластичной составляющей – нанопорошка алюминия

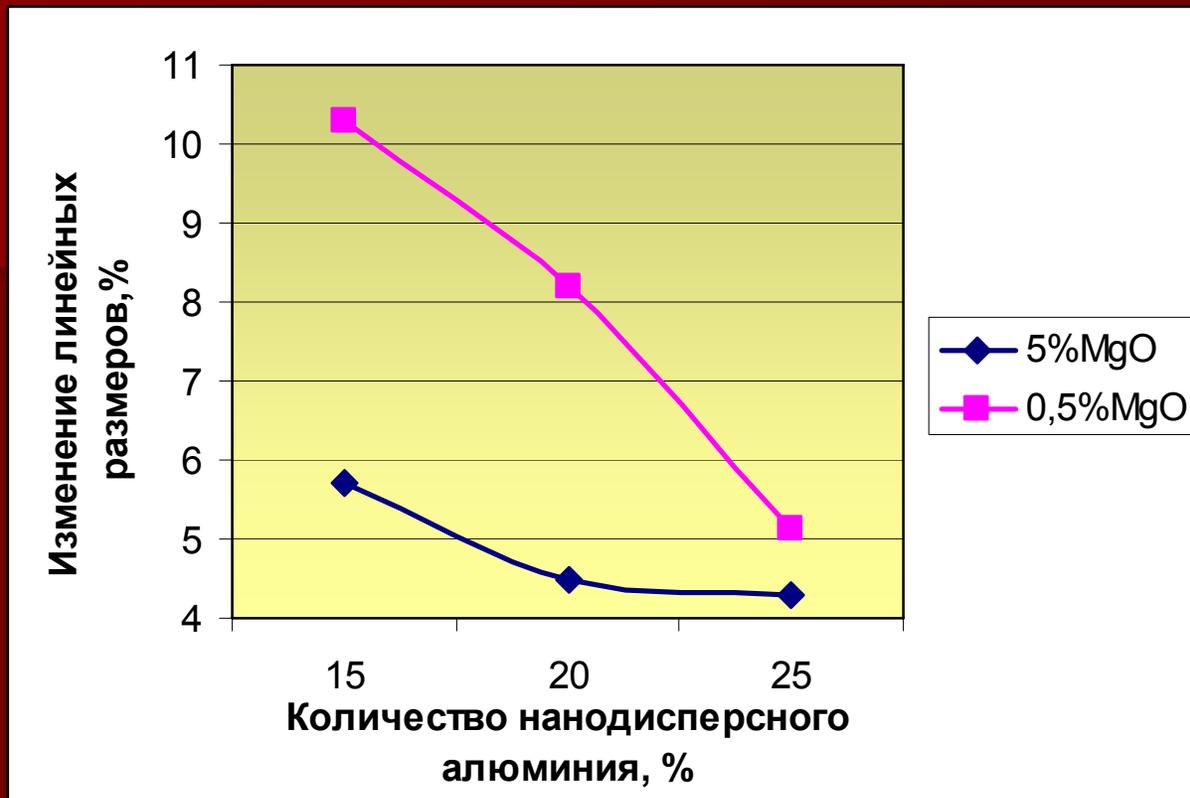


Рис.— Зависимость изменения линейных размеров спеченных образцов исходного состава ZrO_2 -Al ($T=1500$ оС) от количества нанодисперсного алюминия от 15 до 25% и содержания MgO (0,5 и 5 %)

Образование алюмомагнезиальной шпинели компенсирует усадку материала

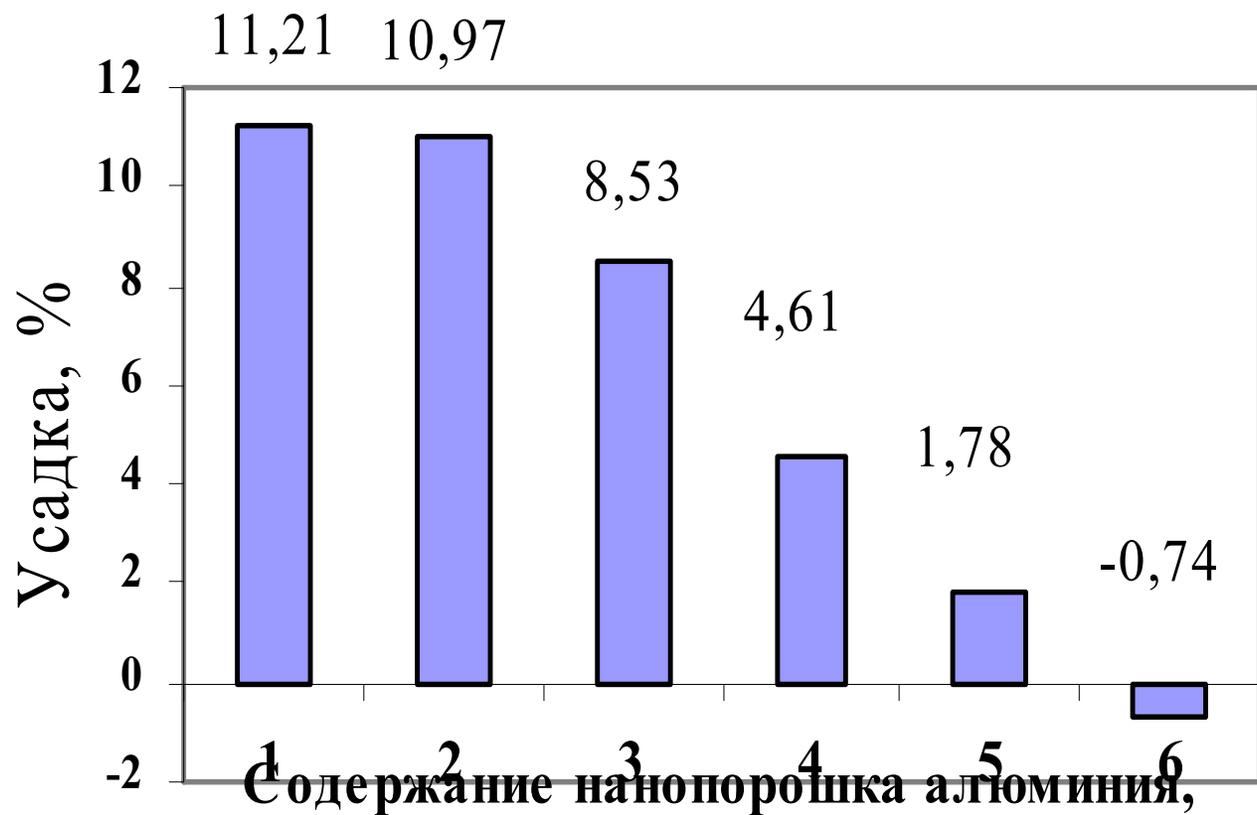


Рис. Линейная усадка при спекании композиций $[ZrO_2(Y_2O_3)+TiO_2]$ (температура спекания – 1400 оС) с добавкой нанопорошка алюминия от 0 до 25 мас.%.
 - усадка керамики при спекании компенсируется реакционным спеканием металлического алюминия;
 - оксид титана служит спекающей добавкой.

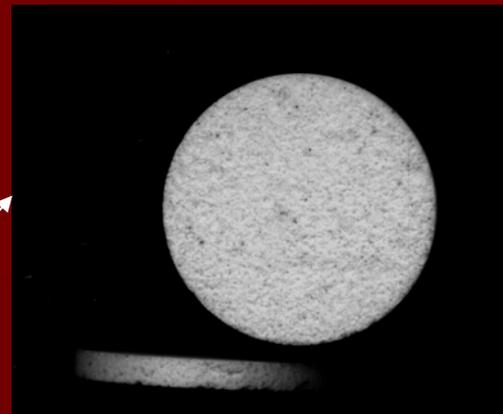
- $[\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{TiO}_2]$ с добавлением нанопорошка алюминия (НП Al), полученного электрическим взрывом проводника, и оксида магния MgO, приготовленных механическим смешиванием компонентов.

- Положительный эффект достигается при введении в исходную смесь нанопорошка алюминия до 25%, оксида магния до 12,5% и оксида титана до 15%. При этом достигнуто значительное снижение усадки (от 3% до -0,88).
- Достигается уменьшение пористости и водопоглощения образцов (вплоть до 1%) при обжиге в интервале температур 1400–1450оС, одновременно увеличивается их плотность.

- В процессе термообработки в интервале температур 1400°C-1450°C имеет место реакционное спекание компонентов шихты – диоксида титана и нанопорошка алюминия, что обеспечивает упрочнение материала по сравнению с диоксидом циркония без добавок.
- По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кристаллическими фазами образцов, содержащих 50% ZrO_2 с добавками нанопорошка алюминия в количестве 12,5% и 37,5% TiO_2 , после спекания при температуре 1450°C, является диоксид циркония моноклинной модификации, титанат алюминия Al_2TiO_5 , а также
- $\alpha-Al_2O_3$, $ZrTiO_4$.

- В целом усложнение компонентного состава шихты при введении активирующих добавок до четырех составляющих оказалось оправдано снижением температуры спекания, значительным уменьшением усадки спекаемых изделий и повышением их плотности.

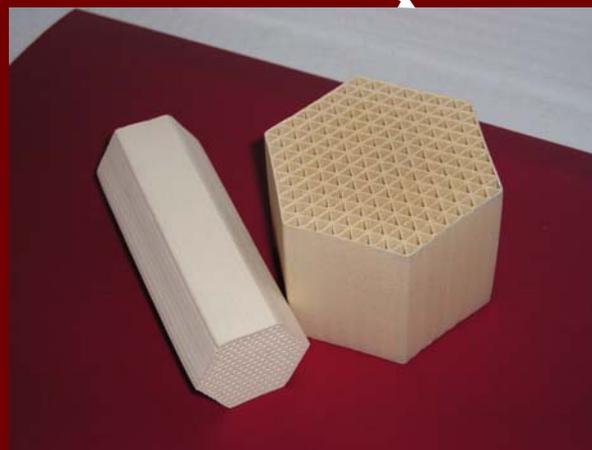
Перспективные направления применения азотсодержащих материалов, полученных синтезом при сжигании



Фильтрующая керамика



Вставки для резцов



Блочные носители катализаторов

Спасибо за внимание

