

# ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ATZ КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ С ВЫСОКИМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ $Al_2O_3$

Малецкий А.В.<sup>1,2</sup>, Беличко Д.Р.<sup>1</sup>, Волкова Г.К.<sup>1</sup>, Дорошкевич А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк*

<sup>2</sup> *Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна,*

## Введение

Одним из наиболее перспективных композитных керамических материалов является керамика системы ATZ ( $Al_2O_3 - n ZrO_2 + 3\text{мол.}\% Y_2O_3$  (YSZ)), которая отличается высокой твердостью, прочностью, износостойкостью, теплопроводностью, химической стойкостью, радиационной устойчивостью и биологической совместимостью, что обуславливает широкий спектр применения данного композита. Матрицей такой системы выступает  $Al_2O_3$ , а наполнителем служит стабилизированный тремя молярными процентами иттрия диоксид циркония ( $ZrO_2 + 3\text{мол.}\% Y_2O_3$ ) (YSZ). Температура спекания порошков чистого  $\alpha-Al_2O_3$  составляет 1700–1800°C, а в присутствии эвтектических добавок – 1550–1650°C. Относительно высокие температуры спекания приводят к ускоренному износу оборудования и большим затратам энергии, что вызывает интерес к вопросам оптимизации технологии получения оксид-алюминиевых керамик. Так, авторским коллективом [1, 2] было показано, что из порошков на основе метастабильных фаз  $Al_2O_3$  можно получать плотную композитную керамику состава  $Al_2O_3 - YSZ$  при меньших температурах спекания по сравнению с порошками на основе стабильной фазы  $\alpha-Al_2O_3$ . Но при концентрации диоксида циркония  $n \geq 10$  вес.% происходит образование агломератов зерен YSZ в межзеренном пространстве оксида алюминия, что сопровождается ухудшением физико-механических свойств композитной керамики.

Агрегирование примеси в межзеренном пространстве является важной научно-технологической проблемой, инициирующей постоянный интерес к созданию композитных материалов с заданной структурой и высокими эксплуатационными свойствами. Решением данной проблемы может служить варьирование условий получения композитной керамики, в частности, физических и термических воздействий при синтезе композитной керамики.

Целью настоящей работы является исследование влияния высокого гидростатического давления на структуру и физико-механические свойства композитной керамики состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$  (где  $n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$ ), на основе полиморфных фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Результаты эксперимента

В работе представлены результаты исследования ATZ ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + n \text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ)) (где  $n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ вес.}\%$ ) керамического композита на основе полиморфных модификаций  $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  при разной величине обработки компактов в условиях высокого гидростатического давления (ВГД). В ходе исследования впервые установлено, что использование полиморфных модификаций оксида алюминия в качестве прекурсоров позволяет получать плотную композитную керамику при температурах спекания значительно ниже (на  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ ) температуры спекания  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $1700^\circ\text{C}$ ).

Термические методы анализа кинетики спекания полиморфных модификаций оксида алюминия свидетельствуют об уменьшении энергетического порога активации самодиффузии зерен с увеличением величины ВГД (рис. 1). Методом дилатометрии и рентгенофазового анализа порошковой системы обнаружена взаимная защита от кристаллизации в порошках, что увеличивает температуру фазового перехода из  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

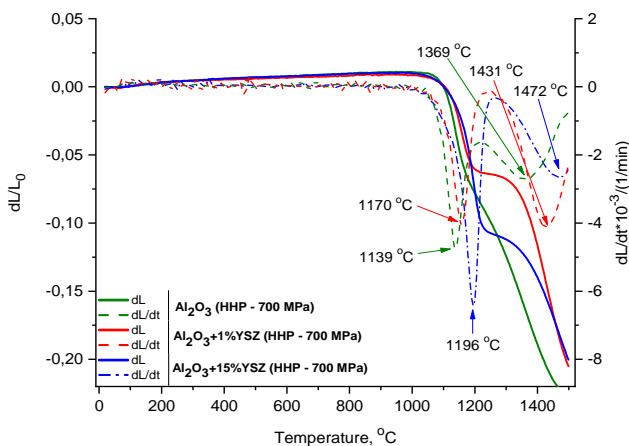


Рис. 1. Температурные зависимости усадки и скорости усадки образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+1\% \text{YSZ}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3+15\% \text{YSZ}$

Методом СЭМ установлено, что вариация обработки компактов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YSZ}$  в условиях ВГД дает возможность создания композитной керамики с заданной структурой материала. В зависимости от величины ВГД зафиксированы процессы первичной рекристаллизации (нормальный рост зерен  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и процессы вторичной рекристаллизации, который приводит к бимодальному распределению зерен  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  по размерам. Таким образом в зависимости от величины давления компактирования порошковой смеси в исследуемых системах возможно осуществить переход из состояния агрегатно-упрочненной в структуры в состояние дисперсно-упрочненной структуры, в котором агломерация зерен диоксида циркония подавлена (рис. 2).

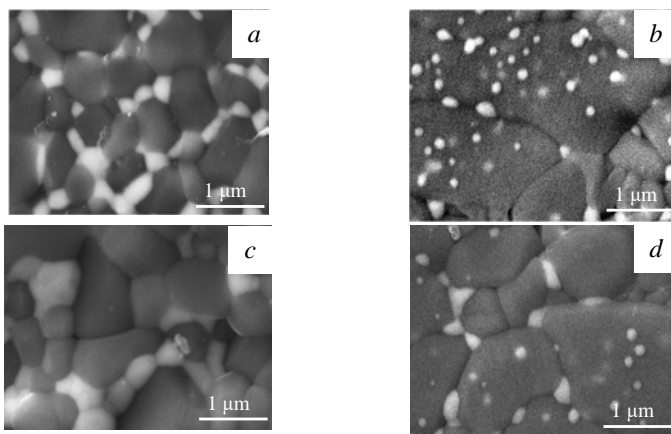


Рис. 2. Структура поверхности керамики: *a* -  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{YSZ}$  (300 МПа); *b* -  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{YSZ}$  (700 МПа); *c* -  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{YSZ}$  (300 МПа); *d* -  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{YSZ}$  (700 МПа).

Путем использования полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , варьирования давления компактирования и концентрации YSZ удалось приблизиться к теоретическим значениям физико – механических характеристик АТЗ композита при температуре спекания  $1550^\circ\text{C}$ . Максимальные плотность, твердость и прочность наблюдались в керамике системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10 \text{ вес.}\% \text{YSZ}$  ( $\rho = 4,1 \text{ г/см}^3$ ,  $H_v = 20,16 \text{ GPa}$ ,  $\sigma = 338 \text{ МПа}$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{YSZ}$  ( $\rho = 4,09 \text{ г/см}^3$ ,  $H_v = 18,5 \text{ GPa}$ ,  $\sigma = 396 \text{ МПа}$ ), полученной при ВГД 700 МПа. Установлено, что существенное повышение физико-механических характеристик указанных керамик обусловлено армирующим эффектом в результате фазового расслоения (создания демпфирующей прослойки из зерен диоксида циркония между зернами оксида алюминия) (рис. 2).

Впервые методом позитронной аннигиляции (метод Доплера, программа MIKA) по времени жизни позитронов в керамических образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\div 15\% \text{YSZ}$  выявлено наличие кластеров дефектов, содержащих более двух вакансий алюминия и соседних с ними вакансий кислорода (присутствует вторая компонента времени жизни позитрона с временами от 280 до 345 пс.), также

установлена положительная корреляция данных дефектов с высокими значениями физико-механических характеристик.

Ввиду уникального сочетания физико-химических свойств (химическая инертность, радиационная стойкость, высокая степень биологической совместимости и высокие физико-механические свойства) данные материалы представляют значительный интерес для различных областей народного хозяйства, радиационных и критических технологий.

#### **Список литературы:**

1. A.V. Maletskyi, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, D.R. Belichko, A.S. Doroshkevich, E. Popov, N. Cornei, B. Jasinska, Zh.V. Mezentseva, A.A. Tatarinova, M.N. Mirzayev, L.H. Khiem, I. Ristić, V. Teofilović, R. Balvanović, High hydrostatic pressure influence on the properties and tendency to agglomeration of ZrO<sub>2</sub> grains of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – YSZ composite ceramics system, *Ceramics International*, Volume 49, Issue 10, 2023, Pages 16044-16052, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.202>.
2. A.V. Maletskyi, D.R. Belichko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, A.S. Doroshkevich, A. Lyubchyk, V.V. Burkhovetskiy, V.A. Aleksandrov, D. Mardare, C. Mita, Dan Chicea, Le Khiem. (2021). Structure Formation And Properties Of Corundum Ceramics Based On Metastable Aluminium Oxide Doped With Stabilized Zirconium Dioxide. *Ceramics International*. 47. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.286>.