ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 58, № 2 ФИЗИКА 2015

УДК 666.3

С.А. ГЫНГАЗОВ, Т.С. ФРАНГУЛЬЯН*, А.В.ЧЕРНЯВСКИЙ*, А.К. ГОРЕЕВ**, Е.П. НАЙДЕН****

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПАКТОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В РЕЖИМЕ ДВУСТОРОННЕГО НАГРЕВА ПУЧКАМИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ[1]

Проведены сравнительные эксперименты по спеканию циркониевой керамики с помощью встречных интенсивных пучков низкоэнергетических электронов и в режиме термического нагрева. Определена плотность и микротвердость полученных различными способами керамических материалов. Показано, что использование режима двустороннего нагрева компактов интенсивными пучками низкоэнергетических электронов позволяет интенсифицировать процесс спекания керамики и получать образцы с повышенными характеристиками по сравнению с термическим способом обжига.

Ключевые слова: *циркониевая керамика, низкоэнергетические электроны, спекание.*

Введение

В настоящее время сложилась устойчивая тенденция смещения приоритета в использовании материалов в различных отраслях науки и техники от металлов и сплавов к керамике. При этом по широте применений ведущее место занимает керамика, получаемая на основе диоксида циркония в силу присущего этому материалу явления полиморфизма, обеспечивающего его повышенную трещиностойкость. Причем использование наноразмерных порошков при ее производстве открывает значительные перспективы для дальнейшего повышения эксплуатационных характеристик материала.

Основным методом получения циркониевой керамики является высокотемпературное спекание компактированных порошков. С ростом температуры увеличивается диффузионная подвижность компонентов вещества. Поэтому необходимо стремиться понизить температуру спекания и длительность этого процесса, чтобы ограничить рекристаллизационный рост зерен и сохранить их малый размер. С этой целью на протяжении ряда лет проводятся исследования процессов спекания оксидной керамики керамических материалов с помощью нетрадиционных способов нагрева порошковых компактов. В литературе имеются сведения об использовании для активации процесса спекания керамики микроволнового излучения [1], лазерного пучка [2], а также мощного пучка высокоэнергетических электронов [3]. Исследования показали, что указанные способы нагрева обеспечивают достижение необходимых характеристик керамики при пониженных температурах и длительности процесса обжига в сравнении с термическим нагревом в печи сопротивления.

В работе [4] были получены предварительные экспериментальные данные, свидетельствующие о принципиальной возможности использования для спекания циркониевой керамики интенсивного пучка низкоэнергетических электронов (ПНЭ). Реализуемая при этом схема электронно-лучевого нагрева спекаемого компакта имела определенные недостатки. В этих экспериментах использовался пучок, диаметр которого превышал диаметр образца. Лицевая сторона спекаемого компакта нагревалась непосредственно электронным пучком. Нагрев противоположной стороны компакта происходил за счет теплопередачи от нагреваемой электронным пучком подложки, на которой был расположен образец. Из-за возникающих при такой схеме нагрева значительных температурных градиентов в компакте при спекании трудно было добиться его однородного уплотнения. Часто наблюдалось коробление образцов и их растрескивание.

В данной работе изучено спекание керамики в условиях двухстороннего нагрева порошковых компактов, реализуемого с помощью встречных пучков низкоэнергетических электронов и позволяющего минимизировать действие указанных выше негативных факторов.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках госзадания в сфере научной деятельности.

Методика эксперимента

Ультрадисперсные порошки твердого раствора ZrO_2 – 3 мол. % Y_2O_3 были синтезированы на Сибирском химическом комбинате методом разложения водных растворов азотнокислых солей циркония и иттрия в плазме высокочастотного разряда. Образцы формовали сухим одноосным прессованием в виде таблеток диаметром 9 мм и толщиной 2–3 мм при давлении 300 МПа.

Электронно-лучевое спекание проводилось электронными пучками, генерируемыми плазменными источниками электронов в форвакуумной области давлений 5–15 Па [5]. Технические характеристики используемых источников электронов следующие:

- ускоряющее напряжение 2–25 кВ;
- ток электронного пучка 0.1–0.5 А;
- рабочий газ – остаточная атмосфера;
- режим работы непрерывный;
- диаметр электронного пучка 3–12 мм;
- плотность мощности не менее 50 кВт/см^2.

Спекаемый образец закреплялся в держателе из графита и располагался в плоскости падения электронных пучков так, чтобы диаметр пучков превышал размеры образца. Таблетка образца закреплялась вертикально, а источники электронов располагались с обеих сторон образца. Таким образом, воздействию электронного пучка подвергались обе поверхности таблетки, и это обеспечивало более равномерный разогрев образцов. Измерение температуры образца проводили с помощью платина-платинородиевый термопары, спай которой находился в механическом контакте с боковой поверхностью образца. Спай термопары располагался в небольшом углублении, сделанном в боковой поверхности образца, так, чтобы исключить непосредственное воздействие электронного пучка на термопару.

Изменение линейных размеров исследуемых образцов в процессе их термического нагрева с постоянной скоростью и последующей изотермической выдержки регистрировали с помощью высокочувствительного дилатометра DIL 402 C фирмы «NETZSCH» (Германия). Полученные зависимости корректировали с целью учета влияния нагрева на измерительную систему. Для этого в идентичных экспериментальных условиях с использованием корундовых эталонов измеряли базовые линии.

Плотность спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах AUW-220 D фирмы «SHIMADZU», оснащенных для этих целей специальной приставкой. Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых порошков и спеченной керамики проводили на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного CuK_α-излучения. Для определения микротвердости образцов применяли микротвердомер ZHV1M фирмы «Zwick» (Германия). Нагрузка на индентор равнялась 100 г. Время выдержки под нагрузкой составляло 10 с. На поверхность образцов наносилось 10 отпечатков индентора.

Экспериментальные результаты

При спекании электронными пучками порошковые прессовки нагревались со скоростью 15 град/мин до температуры спекания $T_{сп}$, выдерживались при $T_{сп}$ в течение 30 мин, а затем охлаждались со скоростью 35 град/мин примерно до 300 °С, после чего источники электронов выключались и образцы охлаждались до комнатной температуры. $T_{сп}$ составляла 1150 и 1210 °С. Визуальный осмотр спеченных образцов керамики показал отсутствие признаков их коробления и видимых трещин. Это указывает на преимущество режима двухстороннего нагрева пресс-образцов встречными пучками ускоренных электронов.

Согласно данным РФА, керамические образцы частично стабилизированного диоксида циркония представляли собой механическую смесь двух фаз: моноклинной (m) и тетрагональной (t) в количестве 23 и 77 мас. % соответственно. Пикнометрическая плотность ($\rho_{сп}$), микротвердость (H_v), а также значения $\rho_{отн}$ – плотности керамических образцов по отношению к теоретической плотности беспористой керамики приведены в таблице. При расчете теоретической плотности использовались данные РФА и значения плотности m-фазы 5.6 г/см^3 и t-фазы 6.1 г/см^3.

Для сравнения методом дилатометрии была изучена кинетика усадки компактированных порошков диоксида циркония в режиме термического нагрева. Скорость нагрева и охлаждения составляла 20 и 10 град/мин соответственно, длительность изотермической выдержки 180 мин. Характеристики спеченного в дилатометре образца приведены в таблице. Сопоставление данных в

таблице показывает, что образцы, спеченные с помощью ПНЭ, имеют более высокую плотность и большие значения микротвердости по сравнению с образцом, подвергшимся термическому спеканию в печи сопротивления.

Характеристики циркониевой керамики

Режим спекания	$\rho_{сп}$, г/см^3	$\rho_{отн}$	H_v, ГПа
Спекание ПНЭ T = 1150 °С, 30 мин	5.22	0.87	8.8
Спекание ПНЭ T = 1210 °С, 30 мин	5.02	0.84	9.5
Термическое спекание T = 1200 °С, 180 мин	4.64	0.77	6.0

На рис. 1 приведена зависимость плотности от времени выдержки, которая определена с использованием измеренной зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) компактов при нагреве их в вакууме и формулы для расчета плотности спеченных образцов

$$\rho_{сп} = \frac{\rho_{пр}}{\left[1 - \frac{\Delta L}{L_0} + \alpha\left(T - T_r\right)\right]^3}, \qquad (1)$$

где $\rho_{сп}$ – плотность спеченного образца; $\rho_{пр}$ – плотность прессовки до обработки; α – термический коэффициент линейного расширения; T – температура во время измерения; T_r – комнатная температура.

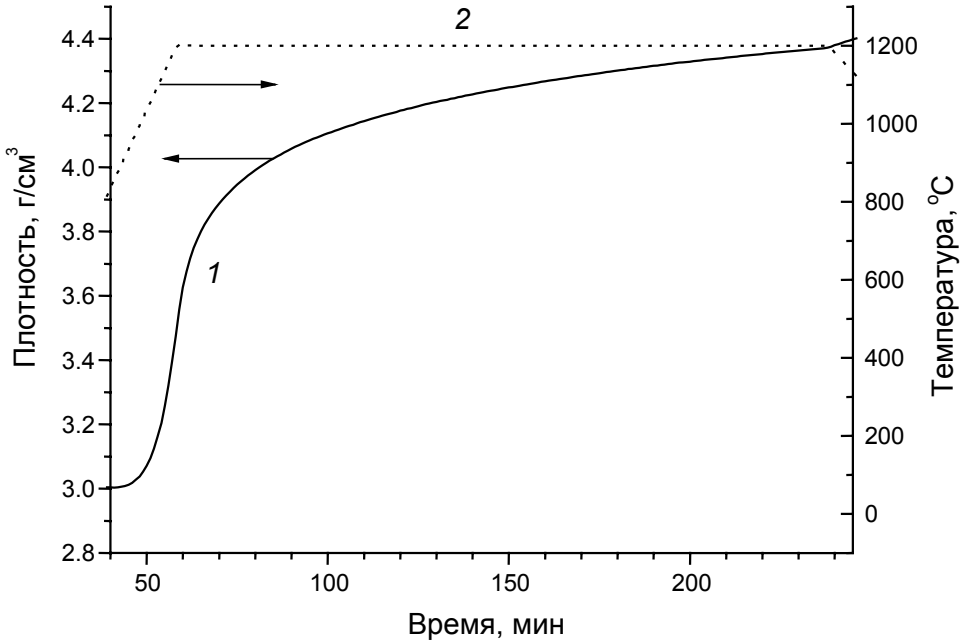

Рис. 1. Изменение плотности образца во время спекания керамики в воздушной среде (кр. *1*); кр. *2* – температурный режим спекания

Из анализа результатов, представленных на рис. 1, следует, что начало уплотнения порошкового компакта приходится на температуру ~ 900 °С. В течение стадии нагрева до температуры спекания изменение плотности образца составляет 18 %. В процессе изотермической выдержки за первые 30 мин плотность образца увеличилась на 14 %, а к моменту окончания выдержки на 23 %. После 180 мин изотермической выдержки процесс уплотнения керамики не завершен, поскольку плотность образца не достигает постоянного значения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что образцы циркониевой керамики, спеченные с помощью пучков низкоэнергетических электронов, имеют лучшие характеристики

(плотность, микротвердость) по сравнению с образцами, спеченными в печи сопротивления. Лучшие параметры циркониевой керамики достигаются при этом за менее длительные времена изотермической выдержки.

Установлено, что использование режима двустороннего нагрева компактов интенсивными пучками низкоэнергетических электронов позволяет интенсифицировать процесс спекания керамики и получать образцы с повышенными характеристиками по сравнению с термическим способом обжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суворов С.А., Туркин И.А., Дедовец М.А. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 10. – С. 4–10.
2. Шишковский И.В., Щербаков В.И., Петров А.Л. // Физико-химическая обработка материалов. – 2001. – № 3. – С. 45–48.
3. Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Апаров Н.Н., Притулов А.М. // Огнеупоры. – 1995. – № 5. – С. 12–16.
4. Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Гореев А.К., Климов А.С. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 1/3. – С. 355–358.
5. Жирков И.С., Федоров М.В., Осипов И.В. и др. // ПТЭ. – 2005. – № 6. – С. 66–68.

*Институт неразрушающего контроля Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск, Россия
**Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия
***Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: ghyngazov@tpu.ru

Поступила в редакцию 08.09.14.

Гынгазов Сергей Анатольевич, д.т.н., ведущ. науч. сотр. ПНИЛ ЭДиП;
Франгульян Тамара Семеновна, к.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр.;
Чернявский Александр Викторович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. ПНИЛ ЭДиП;
Гореев Антон Константинович, аспирант;
Найден Евгений Петрович, д.ф.-м.н., профессор каф. радиоэлектроники.