

# ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ НАНОПОРОШКОВ YSZ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

*В.Ф. Чухарев, Г.В. Студеникин, Т.В. Мохонь, Г.В. Лукашенко,  
А.В. Устюгов, О.Е. Крылова, Э.А. Суворова, М.В. Гречко, И.Г. Ефремова*

Российский федеральный ядерный центр —  
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Приведены методы получения ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония и способы формования изделий из них.

Большое внимание в технологии получения керамики из нанопорошков уделяется снижению внутри- и межагломерационной пористости, для чего используют либо вибрационную обработку жидких шликеров, либо узкое распределение частиц по размерам. При формовании сырых заготовок чаще всего применяют изостатическое прессование.

Отмечено, что свойства материалов на основе УДП диоксида циркония зависят и от скорости охлаждения после спекания.

Показано, что электролиты, изготовленные из нанопорошков, начинают образовывать значительное количество кубической фазы начиная с температуры 1100 °С, что позволяет расширить ряд технологических вариантов изготовления ТОТЭ.

Как показывают публикации последних лет, успехи в технологии оксидных керамических материалов могут быть достигнуты с использованием новых теоретических и технологических основ направленного синтеза материалов с заданной микроструктурой.

Керамические материалы на основе стабилизированного диоксида циркония обладают уникальным сочетанием механических, тепловых, электрических и других свойств. Однако их реализация требует понимания и контроля каждого этапа производства керамического изделия, учитывая "топографическую память" керамики. Проводимые в последнее время исследования свидетельствуют о том, что, регулируя размер зерна  $ZrO_2$ , можно добиться значительного улучшения свойств керамики. Оптимальными для получения мелкозернистой высокоплотной керамики считаются гомогенные ультрадисперсные порошки, имеющие однородное распределение частиц по размерам [1—4].

Изучению керамических порошков с характерным структурным размером зерна менее 100 нм в последнее время уделяется большое внимание [1—8]. Использование порошков с размером зерен 30—40 нм (субзерно) дает возможность достичь высоких показателей прочности, твердости и проявления структурной сверхпластичности в хрупких материалах [8].

Особое состояние ультрадисперсных частиц позволяет ожидать заметного влияния их на физико–химические и технологические свойства керамики в сравнении с микродисперсными порошками.

Керамические материалы на основе нанопорошков имеют ряд важных для керамики свойств:

- повышенный предел прочности [9—10];
- повышенное удлинение при разрыве при температурах более 500 °С [11—20, 25, 26];
- температура спекания значительно ниже, чем для материалов, полученных из микропорошков, и может составлять 0,4—0,5 от их температуры плавления.

Спекание керамики из нанопорошков проводилось в диапазоне температур 500—1200 °С [10, 12—16]. При более высоких температурах происходил рост зерна и увеличение неоднородности.

## 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УДП

Методы получения УДП можно разделить по природе используемых в них процессов на три основные группы: механические, физические и химические [4—6, 22].

### 1.1. Механические методы

Механические методы производства керамических порошков используют традиционные технологические приемы. Тонкий размол и смешивание осуществляются в шаровых, вибрационных, планетарных, струйных мельницах [4, 6]. Важную роль при этом играют: скорость вращения, количество и форма размольных тел, масса загрузки и среда размолла. После размолла порошки содержат агломераты, состоящие из частиц размером 0,08—0,15 мкм [2, 6]. Методы механического получения керамических порошков энергоемки и длительны во времени, кроме этого, возможно загрязнение порошков примесями футеровки, что влечет за собой необходимость дополнительной операции отмывки дисперсного порошка [6].

### 1.2. Физические методы

Физические методы получения порошков основаны на процессах испарения — конденсации в вакууме, в среде разреженного газа либо в плазменной струе [3, 6]. Размер частиц порошка в этом случае составляет 0,05—0,1 мкм. К данной группе методов можно отнести также формирование частиц порошка в результате химических реакций между газообразными компонентами с последующей конденсацией. При распылении растворов солей металлов в плазме с температурой 5000 К получены порошки в системе  $Al_2O_3$ — $ZrO_2$  с размером частиц порядка 0,01—0,03 мкм [3, 4, 6, 7]. Физические и физико–химические методы производства УДП, в том числе и на основе диоксида циркония, являются высокопроизводительными. Однако процессы требуют сложного оборудования, а порошки имеют

относительно широкое распределение частиц по размерам и содержат большое количество газообразных веществ, что приводит к сложности управления микроструктурой порошков [4].

### 1.3. Химические методы

Химические методы синтеза дают возможность контролировать процессы образования порошка, упаковки его частиц и придания им формы, а следовательно, и последующее поведение при спекании, развитие микроструктуры и фазового состава керамики. К химическим методам относятся: совместное осаждение; гидролиз; гидротермальный синтез; золь–гель технология; разложение растворов выпариванием и др.

#### 1.3.1. Метод совместного осаждения $ZrO_2$ и $Y_2O_3$ из растворов оксихлоридов

Метод позволяет достичь высокой степени гомогенности на атомном уровне, точнее выдержать стехиометрию соединений, снизить температуру синтеза порошков по сравнению с технологиями, основанными на процессах твердофазного синтеза. К недостаткам метода следует отнести широкое распределение по гранулометрическому составу порошков, образование агломератов [4—8, 27].

#### 1.3.2. Метод гидролиза

Метод гидролиза включает несколько способов: низкотемпературный и высокотемпературный и в отдельную группу выделяют разложение гидролизом алколюлятов циркония. В результате такого процесса порошок получается мягким и рыхлым. Гранулы диаметром 0,1—2 мкм состоят из частиц размером 0,002—0,1 мкм [4].

#### 1.3.3. Гидротермальный синтез

Данный метод представляет собой многоступенчатый процесс получения диоксида циркония, включающий гидротермическое разложение циркона  $ZrSiO_4$  в присутствии гидрооксидов кальция и натрия. Средний размер частиц порошка составляет 0,2—0,4 мкм. Метод позволяет получать УДП оксидов с заданными свойствами и однородные по гранулометрическому составу. К недостаткам следует отнести длительность процесса и большой объем перерабатываемых материалов.

#### 1.3.4. Золь–гель технология

Такая технология позволяет получать высокочистые монодисперсные порошки со сферической формой частиц, средний размер которых не превышает 0,4—0,6 мкм. Ультрадисперсность таких порошков обусловлена тем, что при смешении растворов формируется достаточно большое количество зародышей — центров кристаллизации, а в процессе обработки практически исключается агломерация порошка. Размер частиц порошка диоксида циркония, полученного по золь–гель технологии, составляет 0,0075 мкм [4]. Недостаток данного метода — большая усадка золя и геля во время отверждения, длительное время производства,

возможное загрязнение продукта остаточным гидроксидом и углеродом, сохранение остаточных мелких пор.

### 1.3.5. Термическое разложение соединений

Для осуществления реакций в твердом состоянии используется термическое разложение различных соединений циркония и стабилизаторов. Такой метод позволяет получать активные гомогенные порошки. Например, при термическом разложении алколюлятов металлов образуется диоксид циркония в метастабильной кубической модификации с размером частиц в пределах 0,1—0,2 мкм. Из изопропилата циркония и этилата кальция (магния) получают порошки моноклинной или кубической модификации диоксида циркония, средний размер частиц которых изменяется от 0,022 до 0,6 мкм [4, 8]. По реакции взаимодействия водных растворов карбонатов аммония и солей алюминия, магния, циркония с последующим выпариванием и термическим разложением в окислительной среде получают УДП, диаметр частиц которых составляет от 0,05 до 0,5 мкм [4].

Неизменным в каждом из этих химических методов осаждения является то, что кластеры (агломераты) задавливаются поверхностными слоями, что приводит к агломерации при хранении, а затем при изготовлении деталей к образованию большого количества пор. В то же время, если кластеры соберутся в большие твердые частицы, то поверхностные слои могут формировать материал из кластерных объединений по границам зерен, из-за чего обработка и свойства могут значительно ухудшиться.

## 2. СПОСОБЫ ФОРМОВАНИЯ КОМПАКТА ИЗ УДП

Многие исследователи полагают [28—39], что микроструктура керамики, формирующаяся в процессе спекания, существенным образом зависит от характеристик исходного порошка и микроструктуры сырой компактной заготовки, т. е. от метода формования.

Основными свойствами отформованного изделия являются [2, 38, 39]:

- относительная плотность;
- максимальный размер пор;
- равномерность;
- распределение пор по их размеру.

С уменьшением размера индивидуальных частиц керамического порошка возрастает их склонность к образованию агломератов, которые являются причиной структурной неоднородности в сырой отформованной заготовке, выражающейся в колебаниях плотности в микрообъемах [2, 33—35, 37].

Известно, что снижение размера частиц существенно интенсифицирует процесс спекания [1]. Однако это не всегда реализуется на практике [6, 38, 52]. Причина — неоднородность упаковки частиц в порошковом компакте. Присутствие в УДП кластеров из индивидуальных частиц приводит к образованию в отформованном компакте локальных разноплотных областей с неоднородным распределением пор по размерам. Разность кинетики уплотнения в микрообъемах спекающегося компакта приводит к формированию структурных дефектов,

ухудшающих характеристики материала. Так, из высокодисперсных порошков трудно получить плотный сырец. Использование УДП повышает усадку при обжиге до 25—30 %. Увеличение давления прессования несколько повышает плотность компактов (прессовок), но при этом увеличивается и вероятность образования перепрессовочных трещин в образце [51, 52]. Даже при горячем прессовании применение таких активных порошков связано с определенными трудностями, т. к. их объем при прессовании изменяется более чем в 10 раз [47]. Поэтому активные порошки чаще всего используются в качестве добавок (20—30 масс. %) для улучшения спекания малоактивных крупнодисперсных порошков. Даже при одинаковой плотности исходного порошкового компакта увеличение неоднородности упаковки частиц приводит к резкому снижению плотности спеченного материала и его прочности [30].

Для уменьшения неоднородности упаковки частиц используются неагломерированные порошки с узким распределением частиц по размерам или специальные технологические приемы формования. Например, эффективно отделение агломератов седиментацией и коллоидной фильтрацией. Снижение неоднородности упаковки может быть достигнуто применением изостатического обжата порошкового компакта [50]. Имеются данные [38] о значительном улучшении спекаемости и прочностных характеристик после доуплотнения порошковых заготовок из тетрагонального диоксида циркония жидкостью высокого давления. Технологические свойства высокодисперсных порошков можно улучшить кратковременным сухим помолом в планетарной мельнице. Имеются сведения о том, что после кратковременного (2—3 мин) помола порошков  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $MgO$  их насыпной вес и плотность прессовок возрастают, спекание улучшается, линейная усадка при обжиге уменьшается [51]. При более длительном помоле открытая пористость обожженных образцов в большинстве случаев остается. Исследования под электронным микроскопом молотых (соотношение материал — шары равно 1 : 5) в планетарной мельнице порошков показало [51], что в первые 15—30 с частицы высокодисперсного порошка дезагрегируются, а затем уплотняются на стенках барабана. Отмечено, что сухой помол высокодисперсных порошков  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $MgO$  приводит к значительному увеличению насыпной плотности при неизменной удельной поверхности, что обусловлено образованием уплотненных агрегатов частиц. Характерно, что у образцов, молотых в течение 2 мин, наблюдаются максимум относительной плотности и минимум открытой пористости. При увеличении продолжительности помола относительная плотность уменьшается и появляется открытая пористость, т. е. спекание ухудшается. Улучшение спекания за счет кратковременного помола происходит, по-видимому, не только за счет повышения плотности прессовок, но и за счет повышения дефектности частиц порошка, обусловленной деформацией при уплотнении.

Слишком сильное уплотнение частиц, несмотря на сохранение высокой удельной поверхности порошка и повышение плотности прессовок, для спекания оказывается вредным. Так, при исследовании микроструктуры отожженных образцов оказалось, что в образцах, изготовленных из порошков, молотых

в планетарной мельнице более 3 мин, происходит образование участков с повышенной пористостью. Одновременно наблюдаются скопления беспористых участков. Это объясняется тем, что спекание частиц внутри уплотненных агрегатов происходит лучше, чем спекание между агрегатами [52]. Предел прочности при изгибе керамики из оксидов имеет максимум при продолжительности помола порошков 1—2 мин, а при помоле более 3 мин предел прочности при изгибе керамики практически не меняется.

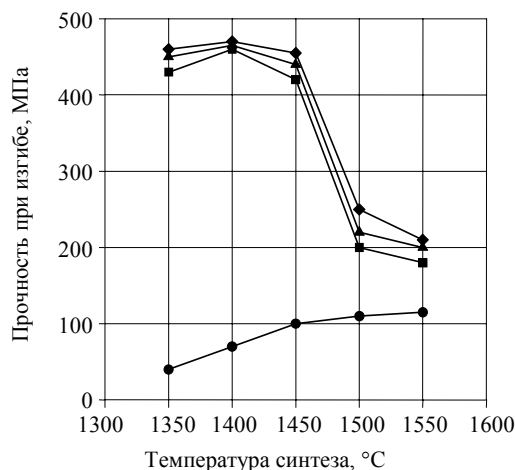


Рис. 1. Влияние температуры спекания на прочность керамики при трехточечном изгибе:

- — исходный порошок;
- — порошок после виброобработки в течение 15 мин;
- ▲ — порошок после виброобработки в течение 1 ч;
- ◆ — порошок после виброобработки в течение 4 ч

Формование изделий из УДП стабилизированного диоксида циркония чаще всего ведут различными видами прессования и шликерным литьем. Характеристики агломератов в УДП существенно влияют на их поведение при прессовании и спекании. Порошки с менее прочными агломератами уплотняются при одинаковом давлении до более высокой плотности и образуют более однородное распределение пор в формовке. Критерием качества упаковки частиц в компакте может служить удельное содержание межагломератных пор. Увеличение давления прессования в общем случае снижает неоднородность распределения пор по размерам и содержание межагломератных пор. Однако при уровне давления, соответствующем началу разрушения агломератов, неоднородность распределения пор в компакте может повышаться из-за формирования дополнительной межагломератной пористости и нарушения регулярности упаковки агломератов [38]. При подготовке УДП можно производить виброобработку порошков для получения "мягких" агломератов [40]. Сочетание ударного и сдвигового характеров нагрузки при вибрации значительно уменьшают прочность связи между отдельными элементами образующихся агломератов, а форма последних при некоторых режимах виброобработки близка к сферической. После обработки плотность

прессовок возрастает. В результате виброобработки при существенном снижении температуры спекания была получена [40] достаточно плотная и мелкозернистая керамика, прочность которой, как видно из рис. 1, значительно превосходит прочность керамики из исходного порошка. Снижение прочности при повышении температуры спекания обусловлено тем, что рост зерен в этих условиях оказывает более существенное влияние на прочность, чем достигаемое увеличение плотности.

### 2.1. Подготовка УДП к формованию

При подготовке УДП на основе  $ZrO_2$  к прессованию предлагается проводить гранулирование [33]. Гранулы должны обладать достаточно высокими характеристиками прессуемости, текучести, антиадгезионности. Традиционные методы грануляции — это брикетирование и распылительная сушка. Предложен также метод протирки через сито под давлением суспензии, состоящей из порошка  $ZrO_2$ , эфира карбоновой кислоты, смазки, диспергатора и диспергирующей среды. При формовании такого пресс-порошка получают образцы, плотность которых составляет 45 % от теоретической. Введение различных органических добавок в пресс-порошки способствует оптимизации передачи давления при прессовании. Основное значение приобретает состав применяемых добавок, так как пористая структура прессовок в конечном итоге определяет структуру и свойства спеченного материала.

### 2.2. Прессование

Способы прессования заготовок из порошка различают в зависимости от температуры прессования (холодное или горячее) и по виду приложения давления (одностороннее, двухстороннее и обжимающее).

#### 2.2.1. Холодное прессование

Высокая дисперсность порошка состава  $ZrO_2 + 3$  мол. %  $Y_2O_3$  не позволяет получать при холодном прессовании (ХП) образцы с относительной плотностью более 45 % [33, 41]. В связи с этим усадка при спекании достигает 25 %. При использовании высоких давлений прессования в образцах могут образовываться трещины. Плотность прессовок из порошка состава  $ZrO_2 + 10$  мол. %  $Y_2O_3$ , полученного криохимическим методом, монотонно возрастает с увеличением давления. Однако плотность спеченных образцов, переходя через максимум (98 %) при давлении 600 МПа, уменьшается. Это связано с образованием в прессовках при давлениях выше 600 МПа трещин, которые раскрываются при спекании [33].

#### 2.2.2. Изостатическое прессование

Изостатическое прессование (ИП) — перспективный метод изготовления крупногабаритных изделий, основное преимущество которого заключается в возможности получить заготовки с равномерно распределенной по объему плотностью. Получена керамика из УДП  $ZrO_2 + 4$  мол. %  $Y_2O_3$  методом ИП при давле-

нии 400 МПа [42]. Заготовки с относительной плотностью 45—50 % спекали при температуре 1380 К, после спекания плотность образцов повышалась до 96 %.

### 2.2.3. Горячее изостатическое прессование

Метод горячего изостатического прессования (ГИП) обеспечивает возможность одновременного формования и высокотемпературного (до 2000 °С) нагрева при производстве изделий сложной формы и большой массы в условиях приложенного давления 100—200 МПа [33]. Однако на практике при изготовлении материалов на основе  $ZrO_2$  наиболее широко применяют ГИП после предварительного спекания. Основная цель применения метода ГИП — устранить остаточную пористость в спеченных керамических материалах, которые не содержат открытых пор. Порошок  $ZrO_2$  + (1,5—5) мол. %  $Y_2O_3$  прокаливается при 800—1000 °С, прессуется полуфабрикат, спекается до относительной плотности  $\geq 95$  % и подвергается ГИП в окислительной атмосфере под давлением 1500—2000 кг · с/см<sup>2</sup> при температуре 1400 °С [38]. Предварительное спекание производится при 1300—1400 °С. Полученная после ГИП керамика характеризуется высокими трещиностойкостью и однородностью значений прочности.

### 2.3. Шликерное литье

Шликерное литье (ШЛ) — один из самых распространенных методов формования керамических материалов на основе диоксида циркония. В последнее время, наряду с традиционными способами (наливным и сливным), применяются центробежное и ленточное литье, коллоидообразующие методы, горячее литье под давлением термопластичных шликеров в металлические формы, формование изделий замораживанием в тонкостенных формах из материала с высокой теплопроводностью [33]. Качество формования зависит от текучести шликера, его высокой седиментационной и агрегативной устойчивости. Преимущество шликерного литья состоит в возможности получить равноплотные по объему изделия сложной формы. В отличие от методов прессования при ШЛ частицы порошка не испытывают нагрузки и не деформируются. В процессе всасывания жидкой части шликера формой, благодаря смазывающему действию жидкости, частицы укладываются довольно плотно друг к другу, образуя ненапряженную регулярную микроструктуру с плотной упаковкой частиц.

### 2.4. Магнитно-импульсное компактирование

Для компактирования УДП нитрида титана использовался магнитно-импульсный пресс [55, 56]. Прессование осуществлялось в толстостенной разборной матрице с цилиндрическим каналом по схеме пуансон-наковальня. Перед импульсным прессованием из порошка предварительно удалялись адсорбированные вещества посредством вакуумирования до уровня остаточного давления 1 Па с прогревом до 300—600 °С в течение 1,5 часа.



## 2.5. Компактирование под высоким давлением с деформацией сдвига

Для компактирования нанодисперсных порошков TiN использовался метод компактирования под высоким давлением с деформацией сдвига [55]. Способ позволяет варьировать давление до 10 ГПа и осуществлять при этих давлениях практически сколь угодно большую деформацию.

## 3. СПЕКАНИЕ

Спекание — основная технологическая операция в процессе получения плотных материалов с оптимальной зернистой и гетерофазной структурой. Микроструктура спеченного образца зависит не только от характеристик исходного порошка и микроструктуры сырой формовки, но и от процессов массопереноса при спекании [38]. Установлено, что порошки размером порядка 10 нм спекаются в  $10^6$ — $10^8$  раз быстрее, чем порошки микронного размера [43, 44]. Имеются сведения, что заготовки из агломерированного порошка  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученного из алкоголятов, спекаются до плотности, близкой к теоретической при температуре 1100 °С [45]. В случае порошков  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , обожженных и размолотых обычными методами, подобные результаты достигаются при температуре 1700 °С. Близкую к теоретической плотность нанокерамики из  $ZrO_2$ , полученного совместным осаждением хлоридов, можно достичь спеканием при температуре 1044 °С (6,5 часа) или 1000 °С (25 часов). Средний размер зерен при этом равен 53 нм [46]. Для получения плотных образцов керамики необходимо обеспечить узкое распределение частиц по размерам. Достижению высокой плотности будет способствовать использование порошков определенных фракций, что позволит эффективно упаковывать мелкие частицы в пустотах между более крупными. Такие плотные микроструктуры характеризуются повышенной спекаемостью и незначительным ростом зерна [39]. Исследования процессов спекания поли- и монокристаллических порошков  $ZrO_2$  с 0; 3; 10 мол. %  $Y_2O_3$  показали, что образцы, состоящие из поликристаллических частиц, спекаются до более высокой плотности, чем образцы из частиц монокристаллических. Однако известно, что полученные различными способами УДП на основе  $ZrO_2$ , как правило, агломерированы [1]. Степень агломерации различается в зависимости от способа получения УДП. Агломераты можно разделить на "твердые" (частично спеченные) и "мягкие" (группы частиц, соединенные под действием сил Ван-дер-Ваальса и легко разрушающиеся под нагрузкой) [1, 34, 38, 39, 50]. Поэтому критерием оценки спекаемости УДП на основе  $ZrO_2$  служат характеристики их агломератов. Рекомендуется использовать порошки с менее плотными и прочными агломератами [38, 39]. Однородная упаковка "мягких" агломератов при компактировании порошков способствует гомогенной упаковке частиц в заготовке и уплотнению ее при спекании практически до теоретической плотности.

В случае "твердых" агломератов получают образцы, содержащие локальные уплотненные участки с остаточной пористостью [35, 39]. Если у неагломерированных порошков с умеренно мелкими частицами 0,1—1 мкм увеличение

кажущейся плотности компакта однозначно ведет к улучшению характеристик спекания, и при одинаковом температурном режиме спекания достигаемая плотность образца прямо пропорциональна кажущейся плотности сырца, то для активных УДП такая зависимость выполняется редко. Более того, очень часто наблюдается обратная закономерность [35, 38].

Исследуя влияние давления прессования агломерированных порошков на основе  $ZrO_2$  на их спекаемость, установлено [39], что плотность спеченных образцов уменьшается с увеличением плотности прессовки, ввиду того, что при спекании развиваются трещины. Существует три стадии спекания агломерированного  $ZrO_2(Y_2O_3)$ : образование перешейка между частицами и интенсивная усадка; появление и рост трещин, рост пор и зерен, увеличение усадки; замедление усадки и стабилизация пор [1]. Дилатометрические исследования показали, что кривая усадки образца из нанокристаллического порошка  $ZrO_2$  сдвинута на 300 К в сторону более низких температур по сравнению с образцами из крупнозернистого диоксида циркония. Активная усадка материалов из УДП диоксида циркония начинается при температуре 1100 °С, крупнозернистого — при 1200 °С, заканчивается при 1500 °С и 1750 °С соответственно [39, 49]. Оптимальные температуры спекания прессовок из УДП  $ZrO_2$  определяются взаимосвязанными процессами: образованием перешейков и усадкой, появлением трещин и ростом пор; залечиванием пор и образованием изолированных пор (что является следствием роста зерен) [38, 39, 47]. С повышением температуры спекания керамика на основе  $ZrO_2$  разуплотняется [38, 39]. Исследователи такого явления предлагают различные версии, касающиеся механизма этого процесса. Одни связывают это явление с ростом зерна при спекании и протекающим в материале процессом коалесценции (слияния) пор при повышенной температуре. Другие для объяснения разуплотнения при спекании агломерированных порошков  $ZrO_2$  привлекают теорию, согласно которой высококоординированные поры должны увеличиваться в размере для понижения свободной энергии системы [38, 39, 54].

На уменьшение плотности образцов керамики влияет и увеличение времени изотермической выдержки материала при оптимальной температуре. Например, плотность образцов состава  $ZrO_2$  3 мол. %  $Y_2O_3(Er_2O_3)$  резко уменьшается с увеличением времени выдержки от 4 до 6 часов при оптимальной температуре спекания 1400 °С из-за роста зерен [39].

Сложность и взаимосвязанность процессов, протекающих при спекании УДП, обуславливает необходимость определения максимально допустимой скорости уплотнения на каждом этапе спекания. На процесс спекания существенное влияние оказывают добавки, вводимые в УДП на основе  $ZrO_2$  на стадии их получения. Добавки могут входить в твердый раствор, образуя вакансии, либо выделяться на границах зерен, тормозя рекристаллизацию на конечных стадиях спекания и способствуя уплотнению [48]. Ухудшение спекаемости  $ZrO_2$  при увеличении количества стабилизатора с ростом температуры до значений, превышающих температуру фазовых переходов в  $ZrO_2$ , происходит из-за того, что структурные дефекты, которые возникают при формировании кубического твер-

дого раствора, тормозят диффузионные процессы, сопровождающие спекание, т. е. чем выше степень стабилизации  $ZrO_2$ , тем ниже его спекаемость [39].

Свойства материалов на основе УДП диоксида циркония зависят от скорости охлаждения после спекания. Закалка образцов приводит к более высокой плотности, чем их охлаждение вместе с печью, что, по-видимому, связано с обжимающим воздействием наружных слоев материала, которое возникает при быстром охлаждении. Полученный при низкотемпературном спекании ( $<1600\text{ }^\circ\text{C}$ ) высокоплотный тетрагональный диоксид циркония, частично стабилизированный  $Y_2O_3$ , характеризуется высокими значениями прочности и вязкости разрушения [52, 53]. Однако свойства этого материала сильно зависят от температуры: с ее повышением до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  прочность и вязкость резко понижаются.

С другой стороны, известно, что спекание при температуре выше  $2100\text{ }^\circ\text{C}$  (в области формирования кубической фазы) можно получить керамику, средние значения прочности и вязкости разрушения которой остаются постоянными до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [46].

Скорость охлаждения после спекания в области кубической фазы существенно влияет на фазовый состав материала. При быстром охлаждении кубическая фаза  $ZrO_2$  претерпевает бездиффузионное превращение, отличающееся большим количеством растворенного  $Y_2O_3$  и низкой степенью тетрагональности. Медленное охлаждение приводит к формированию в кубической фазе выделений тетрагональной фазы по диффузионному механизму.

Еще один действующий фактор — это среда, в которой происходит спекание. Спекание в вакууме или бескислородной среде при температуре не ниже  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  позволяет избежать дестабилизации  $ZrO_2$  при охлаждении от высоких температур спекания и получить плотный материал [54, 55]. Это объясняется, в частности, возможной дополнительной стабилизацией высокотемпературных фаз  $ZrO_2$  кислородными вакансиями, возникающими в процессе спекания. После "полусухого" прессования порошка  $ZrO_2$  в тетрагональной модификации со средним размером зерна  $20\text{ нм}$  при давлении  $200\text{ МПа}$  образцы спекались в печи типа СНВ с вольфрамовыми нагревателями в вакууме при остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-5}\text{ мм рт. ст}$  [53]. Скорость нагрева образцов до температуры спекания, равной  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ , составляла  $300\text{ град/ч}$ . Образцы выдерживались при этой температуре  $1,3$  и  $5$  часов, а затем с разными скоростями охлаждались до комнатной температуры. Быстрое охлаждение при средней скорости  $1600\text{ }^\circ\text{C/ч}$  проводилось вместе с печью. Скорость медленного охлаждения была равна  $300\text{ }^\circ\text{C/ч}$ . Спеченные образцы имели плотность  $5,8\text{—}5,9\text{ г/см}^3$ , пористость составила  $2\text{—}3\%$ . Увеличение времени при спекании привело к заметному укрупнению зерна с  $1,8$  до  $4\text{ мкм}$ . С увеличением времени спекания независимо от скорости охлаждения возрастала вязкость разрушения образцов и незначительно снижалась твердость, при этом повышалась доля моноклинной фазы на поверхности разрушения (рис. 2). Прочность образцов практически не изменялась от времени спекания.

Для спекания УДП на основе  $ZrO_2$  помимо традиционных применяются такие методы, как гидротермальный, волновой, спекание–штамповка, спекание–горячее изостатическое прессование, спекание под давлением газа, а также горячее прессование [39].

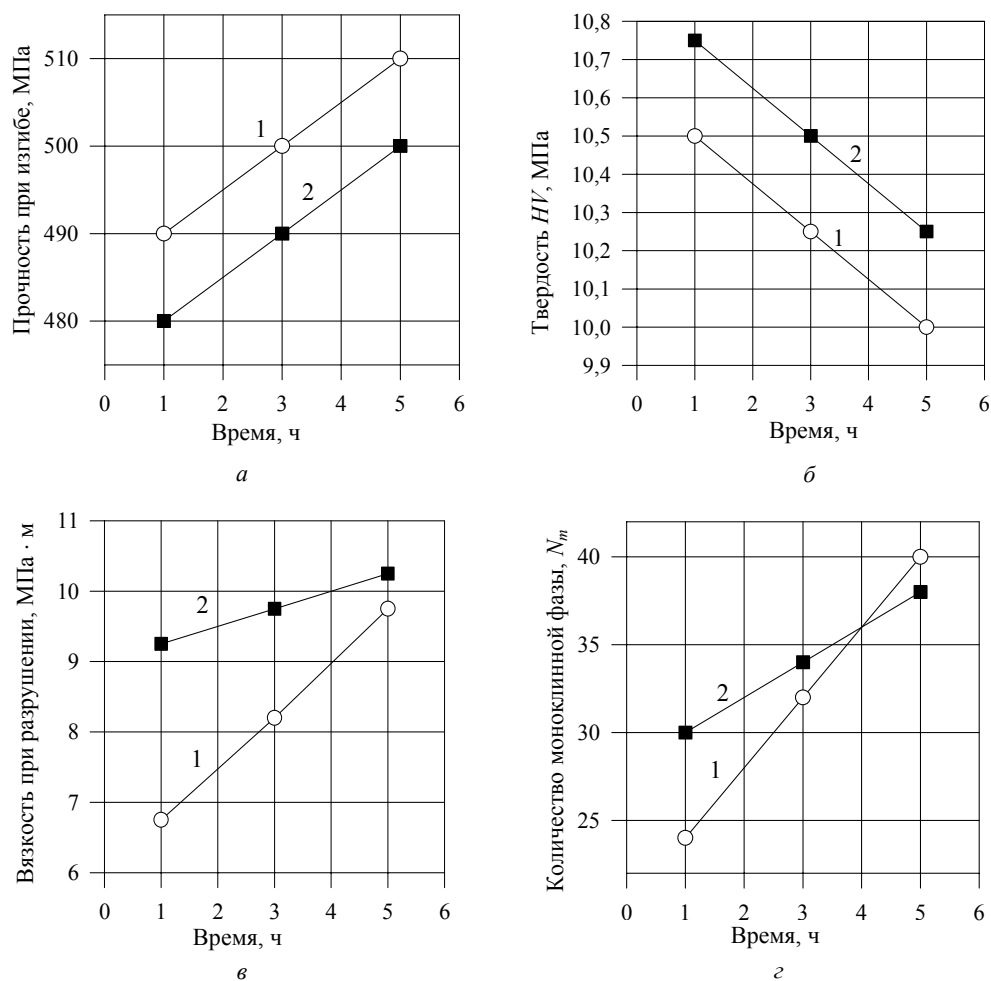


Рис. 2. Влияние времени спекания на свойства образцов  $ZrO_2-Y_2O_3$ :

*а* — на прочность при изгибе; *б* — на твердость; *в* — на вязкость разрушения; *г* — на количество моноклинной фазы на разрушенной поверхности; 1 — после быстрого охлаждения; 2 — после медленного охлаждения

#### 4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКЕРАМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Основной характеристикой при определении пригодности электролита для ТОТЭ является электропроводность. Природа процессов массопереноса подробно описана [19].

Отмечено значительное увеличение электропроводности при росте размера зерен у керамик  $\text{CaO—ZrO}_2$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  [23—25]. На рис. 3 приведен график зависимости электропроводности ТЭ из 5,7 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  от среднего размера зерна [18].

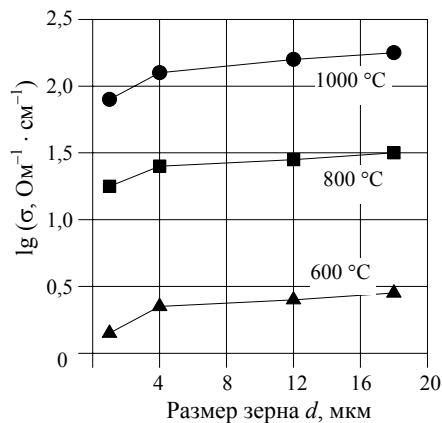


Рис. 3. Зависимость электропроводности электролита, имеющего состав 5,7 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ , от среднего размера зерна при различных температурах

Из рис. 3 следует, что при увеличении размера зерна от 0,2 до 18 мкм электропроводность при температуре 600 °C увеличивается в 2,6 раза, а при 1000 °C — в 1,5 раза.

Энергия активации, наоборот, при увеличении размера зерна уменьшается (рис. 4) [18].

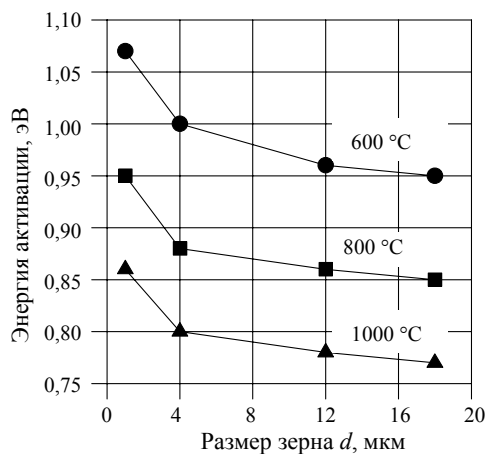


Рис. 4. Зависимость энергии активации электролита, имеющего состав 5,7 мол. %  $Y_2O_3-ZrO_2$ , от среднего размера зерна при различных температурах

Энергия активации при 600 °С уменьшилась на 0,11 эВ, и основное изменение произошло в процессе рекристаллизации зерна от 0,2 до 4,5 мкм. Основной причиной увеличения энергии активации электропроводности в высокочистых поликристаллах, вероятнее всего, являются границы зерен [20]. Эти данные можно рассматривать, основываясь на модели Бауэрли [21], согласно которой границы зерен представляют собой участки непосредственного контакта зерен и участки, на которых зерна разделены прослойками токонепроводящей примесной фазы (рис. 5).

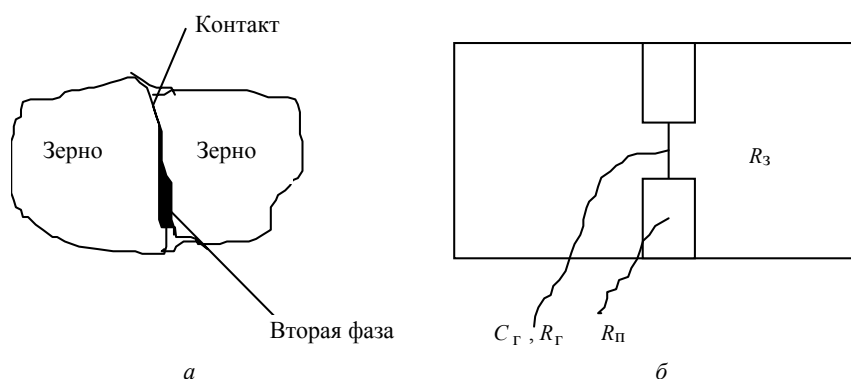


Рис. 5. Модель Бауэра:

*a* — схема расположения зерен по модели Бауэра;

*б* — схема электросопротивления и емкости между зернами;

$R_{Г}$ ,  $C_{Г}$  — электросопротивление и емкость на границе между зернами соответственно;

$R_{П}$  — электросопротивление примесной фазы;

$R_{З}$  — электросопротивление объема зерна

Примесная фаза обычно состоит из оксидов кремния, алюминия, кальция, магния и является изолятором по отношению к стабилизированному диоксиду циркония. Поэтому при получении качественного электролита важна его химическая чистота.

В процессе обжига диоксида циркония происходит укрупнение зерен и, следовательно, уменьшение числа границ, пересекаемых электрическим полем. Тогда увеличение электропроводности керамики при росте размера зерна (см. рис. 3) может происходить, когда удельная электропроводность границ зерен значительно меньше удельной электропроводности материала самих зерен. Таким образом, границы зерен затрудняют прохождение через электролит кислородных ионов. Из рис. 6 следует, что электропроводность электролита является функцией числа границ, пересекаемых заряженными частицами [18].

Кроме того, из рис. 6 видно, что удельное сопротивление объема зерна ( $R_3$ ) не зависит от их величины. В то же время сопротивление границ зависит в значительной степени от размера зерен. У образцов с мелкими зёрнами сопротивление границ превышает сопротивление объема зерна, а в случае крупнозернистой керамики оно меньше удельного сопротивления объема зерна.

Уменьшение энергии активации электропроводности керамики при увеличении размера зерен (см. рис. 4) свидетельствует о том, что энергия активации для границ зерен выше, чем для объема зерен.

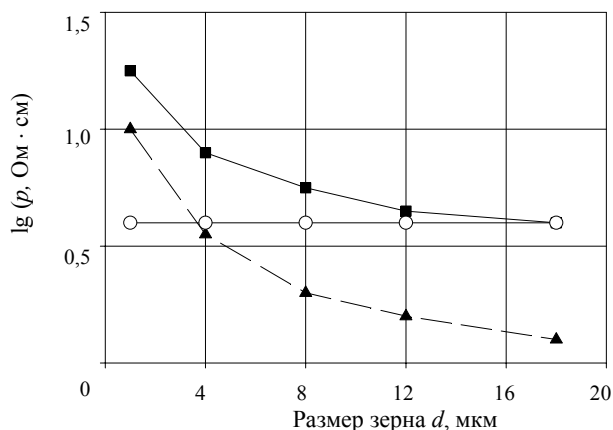


Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления электролита  $5,7\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ , объема зерна и границ зерен от среднего размера зерна при  $450\text{ }^\circ\text{C}$ :

- — удельное сопротивление электролита, Ом · см;
- — удельное сопротивление объема зерна, Ом · см;
- ▲ — удельное сопротивление границ зерен, Ом · см

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ультрадисперсные порошки (нанопорошки) стабилизированного диоксида циркония получают при использовании либо физических процессов, либо химических методов, связанных с переводом различных соединений циркония в оксидную форму. Размер частиц не превышает 100 нм, при этом химические методы обеспечивают получение наиболее мелких частиц (золь–гель технология — менее 10 нм). Частицы нанопорошков склонны к агломерации.

Большое внимание в технологии получения керамики из нанопорошков уделяется снижению внутри- и меагломерационной пористости в сырых заготовках, которое достигается в результате вибрационной обработки жидких шликеров или использования узкого распределения частиц по размерам. При этом достижению высокой плотности способствует использование различных фракций порошка, позволяющих повысить плотность за счет размещения мелких

частиц в пустотах между более крупными, что приводит к повышенной спекаемости и незначительному росту зерен. При формовании сырых заготовок чаще всего применяются процессы изостатического прессования, горячего изостатического прессования, связанные с использованием давлений до 400 МПа.

Благодаря значительной поверхностной энергии частиц нанопорошков обеспечиваются их преимущества по сравнению с порошками микронных размеров, в частности, они спекаются при температуре на 200—300 °С ниже, чем порошки микронного размера.

Активная усадка материалов из УДП диоксида циркония начинается при температуре 1100 °С, крупнозернистого — при 1200 °С, заканчивается при 1500 °С и 1750 °С соответственно.

Нанопорошки при спекании дают возможность формировать мелкозернистую структуру, но оптимальные значения плотности, механические, электрические и другие характеристики достигаются при величине зерна в пределах 6—25 нм. При этом большую роль в обеспечении высокого уровня контролируемых характеристик играет температурно-временной режим спекания. С повышением температуры спекания керамика на основе нанопорошков YSZ уплотняется. Увеличение времени изотермической выдержки материала при оптимальной температуре спекания приводит к уменьшению плотности образцов керамики.

Свойства материалов на основе УДП диоксида циркония зависят и от скорости охлаждения после спекания. Закалка образцов приводит к более высокой плотности.

Электролиты, изготовленные из нанопорошков, начинают образовывать значительное количество кубической фазы при температуре 1100 °С, что позволяет расширить ряд технологических вариантов изготовления ТОТЭ.

Уменьшение зерна в твердых электролитах приводит к появлению процессов массопереноса при меньших температурах.

Однако если экстраполировать результаты исследования на электролиты с нанометрическими составляющими, то уменьшение зерна ухудшит показатели электросопротивления и энергии активации, но в то же время нет достоверных данных о зависимости электросопротивления от зерна размером 6—25 нм.

### ССЫЛКИ

1. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 1. — С. 5—8.
2. Анциферов В.Н., Севастьянов И.Г. Влияние тонкого измельчения на структуру и свойства диоксида циркония // Огнеупоры. — 1994. — № 2. — С. 2.
3. Троицкий В.Н., Куркин Е.Н., Торбов В.И. и др. Фазовый состав ультрадисперсного диоксида циркония // Неорганические материалы. — 1994. — Т. 30, № 11. — С. 1436.



4. Дудник Е.В., Зайцева З.А., Шевченко А.В. и др. Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. — 1993. — № 7. — С. 24—26.
5. Зубов В.И. Некоторые размерные эффекты и свойства ультрадисперсных систем // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, Т. XXXVI. Тонкодисперсные порошки и материалы на их основе. — 1991. — № 2. — С. 135(5).
6. Денисенко Э.Т., Кулик О.П., Еремина Т.В. Дисперсные кристаллические порошки // Порошковая металлургия. — 1983. — № 4. — С. 4—5.
7. Рыкалин Н.Н., Федоров В.Б., Корценштейн Н.М. и др. Возможность получения ультрадисперсных порошков // Порошковая металлургия. — 1984. — № 5. — С. 34.
8. Андриевский Р.А. Свойства нанокристаллических тугоплавких соединений. (Обзор) // Порошковая металлургия. — 1993. — № 11—12. — С. 85—87.
9. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. — М.: Высшая школа. — 1985.
10. Siegel R.W. Nanostructured Materials Mind over Matter // NanoStructured Materials. — 1994. — Vol. 4, No. 1. — P. 121—138.
11. Nieman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W. // J. Mater. Res. — 1991. — Vol. 6. — P. 1012.
12. Guermazi M., Hufner H.J., Hahn H., Averbach R.S. // J. Amer. Cer. Soc. — 1991. — Vol. 74. — P. 2672.
13. Averbach R.S., Hofler H.J., Hahn H., Logas J.C. Sintering and Grain Growth in Nanocrystalline Ceramics.
14. Department of Materials Science and Engineering University of Illinois at Urbana—Champaign Urbana, IL, 61801 // Nanostructured materials. — 1992. — Vol. 1. — P. 173—178
15. Ramamoorthy R., Viswanath R.N., Ramasamy S. Synthesis and Study of Nanostructured Ytria Stabilized Zirconia. Department of Nuclear Physics, University of Madras, Guindy Campus, Madras — 600 025. INDIA. — 1995.
16. Theunissen G.S.A.M., Winnubst A.J.A., Groot Zevert W.F.M., Burggraaf A.J. Формирование микроструктуры в процессе спекания ультрадисперсного порошка Y—TZp. // Zirconia'88: Adv. Zirconia Sci. and Technol.: Proc. Int. Conf., Bologda, 16—17 Dec., 1988 — London; New York, 1989. — С. 325—335.
17. Haggin Joseph. Разработка новой технологии получения сверхдисперсных керамических порошков. // Chem. and Eng. News. — 1990 — 68, № 37 — С. 23.
18. Choneim N.M., Hanna S.B. Спекание и микроструктура компактов из ультрадисперсных порошков оксида иттрия — диоксида циркония // J. Mater. Sci. — 1990 — 25, № 18 — С. 5192—5198.
19. Tanaka Nobuo. Получение керамических пленок из наноматериалов газофазным осаждением // РЖ Химия. — 1992. — 19М57.
20. Xu J., Guo J., Ma L., Juan M. Кинетическая модель начальной стадии обжига нанокерамики из  $ZrO_2$  с добавкой  $Y_2O_3$  // РЖ Химия. — 1994, (3М77).

21. Minh N.Q., Takahashi T. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells; ELSEVIER. — 1995.
22. Иоффе А.И. Синтез и физико–химические свойства твердых электролитов на основе двуокиси циркония: Диссертация на соискание ученой степени. — Свердловск, 1977.
23. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. — М.: Химия, 1978.
24. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. — М.: Химия, 1982.
25. Bauerly J.E., Hrizo J. // J. Phys. Chem. Solids. — 1969. — Vol. 30. — P. 565.
26. Bauerly J.E. // J. Phys. Chem. Solids. — 1969. — Vol. 30. — P. 2657.
27. Перфильев М.В., Иноземцев М.В. // Труды ИВТЭХ УНЦ АН СССР. — Свердловск, 1976. — Вып. 24. — 95 с.
28. Tien T.Y. // Y. Appl. Phys. — 1964. — Vol. 35. — P. 122.
29. Попова Л.Н., Демиденко Л.М., Бакунов В.С. и др. // Труды МХТИ им. Менделеева. — 1969. — № 59. — С. 150.
30. Андрианов Н.Т., Демиденко Л.М., Полубояринов Д.Н., Бакунов В.С. // Труды МХТИ им. Менделеева. — 1969. — № 63. — С. 125.
31. Yan M.A., Terence G. Langdon. An Investigation of the Mechanical Behavior of the a Superplastic Yttria–Stabilized Zirconia // Materials research society. Symp. — 1990. — Vol. 196.
32. Анциферов В.Н. Особенности формирования ультрадисперсного состояния керамических порошков системы  $ZrO_2—Y_2O_3—Al_2O_3$  // Огнеупоры. — 1994. — № 11. — С. 12—13.
33. Дудник Е.В., Зайцева З.А., Шевченко А.В. и др. Методы формования дисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. — 1993. — № 8. — С. 16.
34. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 2. — С. 9.
35. Галахов А.В., Вязов И.В., Шевченко В.Я. и др. О влиянии пористой структуры формовки из субмикронных порошков на прочность керамики из диоксида циркония // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1990. — Т. 26, № 4. — С. 828.
36. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 4. — С. 2.
37. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 5. — С. 2.
38. Галахов А.В. Куцев С.В., Крючков В.А. и др. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков тетрагонального диоксида циркония // Огнеупоры. — 1993. — № 2. — С. 5.

39. Дудник Е.В., Зайцева З.А., Шевченко А.В. и др. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. — 1995. — № 5—6. — С. 43.
40. Дубок В.А., Кабанова М.И., Орловская Н.А. и др. Влияние виброобработки порошков на спекаемость и механические свойства керамики на основе  $ZrO_2$ . // Порошковая металлургия. — 1990. — № 4. — С. 31.
41. Лукин Е.С., Попова Н.А., Здвижкова Н.И. и др. Особенности получения прочной керамики, содержащей диоксид циркония // Огнеупоры. — 1991. — № 9. — С. 5.
42. Winnubst A.J.A., Theunissen G.S.A.M., Groot W.F.M., Burqgroat Zevert A.J. Спекаемость тонкодисперсного  $ZrO_2$ — $Y_2O_3$  керамического порошка // РЖ Химия. — 1989. — Ч. 2. — № 6.
43. Пат. 4742030 США, МКИ С 04 В 35/48, С 01 G 25/02. Спеченный материал на основе оксида циркония и способ его получения / Masaki Takaki, Shinio Ko yokazu; Toray Ind., Inc. — № 900581. — РЖ Химия. — 1989. — № 3, Ч. 2.
44. Barringer E., Jubb N. et al. Processing Monosized Powders // Ultrastucture Processing of Ceramics, Glasses and Composites. — 1984. — P. 315—333.
45. Rhodes W.H. Agglomeration and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. — 1981. — 64, № 1. — P. 19—22.
46. Theunissen G.S., Winnubst A.M., Burggraaf A.J. Microstructure Development During Sintering of Ultra-Fine Graind Y-TZP // Zirconia'88. Adv. Zirconia Sci. and Technol.: Proc. Int. Conf. — L.-N. Y., 1989. — P. 325—335.
47. Галахов А.В. Компактирование и спекание агломерированных ультрадисперсных порошков  $ZrO_2$  // Огнеупоры. — 1989. — № 9. — С. 12.
48. Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Власов А.С. и др. Керамика из высокоогнеупорных окислов. — М.: Металлургия, 1977. — 304 с.
49. Троицкий В.Н., Рахматулина А.З., Берестенко В.И., Гуров С.В. и др. Температура начала спекания ультрадисперсных порошков // Порошковая металлургия. — 1983. — № 1. — С. 13—15.
50. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 6. — С. 2.
51. Лукин Е.С., Черникова З.К., Боровкова Л.Б. Спекание активных порошков // Огнеупоры. — 1978. — № 8. — С. 54—56.
52. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. — М.: Металлургия. — 1983. — 169 с.
53. Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. Спекание в вакууме плазмохимических порошков на основе  $ZrO_2$  // Порошковая металлургия. — 1995. — № 1—2. — С. 29—30.
54. Кабанова М.И., Дубок В.А. Фазовые и химические изменения при спекании частично стабилизированного диоксида циркония // Порошковая металлургия. — 1992. — № 5. — С. 85.
55. Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Пелетина Т.М. и др. Фазовый состав и механические свойства диоксид-циркониевой керамики, полученной высокотем-

- пературным спеканием в вакууме // Порошковая металлургия. — 1993. — № 9—10. — С. 80—83.
56. Андриевский Р.А., Вихрева А.Н., Иванов В.В. и др. Компактирование ультрадисперсного нитрида титана магнитно-импульсным методом и в условиях деформации сдвигом под высоким давлением // Физика металлов и металловедение. — 1996. — Т. 81, Вып. 1.

Работа финансирована Международным научно-техническим центром, проект № 483.