

### РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ СПЕКАНИЕ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zarkvon@tpu.ru

### RADIATION-THERMAL SINTERING OF ZIRCONIA CERAMICS

I.P. Vasiliev, S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P Surzhikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: zarkvon@tpu.ru

***Abstract.** A comparative analysis of the efficiency of sintering zirconia ceramics using thermal and radiation-thermal methods of heating has been carried out. It was found that the temperature of radiation-thermal sintering of zirconia ceramics reduced as compare with conventional methods of roasting. Ceramics, sintered in a beam of accelerated electrons at  $T = 1200$  °C is characterized by high values of density, microhardness and smaller grain size in relation to the optimum regime of thermal sintering material.*

**Введение.** 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. Но при этом плотность керамики должна удовлетворять требованиям минимальной пористости. Поскольку как процессы укрупнения зерна, так и уплотнения являются термически активируемыми процессами, одновременно протекающими при спекании, выполнение этих условий встречает определенные трудности. Для их преодоления российскими учеными для активирования процесса спекания керамических материалов предложен новый метод, основанный на применении для нагрева материалов высокоинтенсивного пучка высокоэнергетических электронов [1-4].

В данной работе ставилась задача изучить потенциальные возможности РТ метода при спекании циркониевой керамики из УДП порошков. Данная задача решалась путем сравнительного анализа спекания керамики в пучке ускоренных электронов и традиционным методом.

**Методика эксперимента.** Спекание керамики осуществлялось из порошка стабилизированного диоксида циркония марки TZ-3Y-E состава (в моль%):  $97 \text{ ZrO}_2 - 3 \text{ Y}_2\text{O}_3$ , изготовленного методом гидролиза коммерческой фирмой Tosoh. Образцы для исследований процесса спекания формовали сухим одноосным прессованием. Кинетику уплотнения исследуемых образцов в процессе их термического обжига в температурном интервале  $T = (1200-1500)^\circ\text{C}$  нагрева исследовали с помощью высокочувствительного dilatометра DIL 402C. Радиационно-термическое спекание (РТ спекание) керамики осуществлялось на электронном ускорителе непрерывного действия ЭЛВ-6 института ядерной

физики СО РАН (г. Новосибирск). Энергия ускоренных электронов составляла 1.4 МэВ. Плотность керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного  $\text{Cu K}\alpha$  рентгеновского излучения. Микроструктуру керамических образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Измерение микротвердости образцов проводили с помощью микротвердомера ZHV1M фирмы Zwick (Германия) при нагрузке на индентор  $P=300$  г.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Исследования показали, что способ нагрева не оказывал влияния на фазовый состав спечённой керамики. Как при Т и РТ обжигах компактов на дифрактограммах образцов присутствовали линии, соответствующие только тетрагональному диоксиду циркония. Результаты сравнительного анализа характеристик образцов керамики, полученных при Т и РТ обжигах TZ-3Y-E компактов, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики керамики, из коммерческих порошков TZ-3Y-E, при термическом (Т) и РТ нагревах

Т, °С	Т спекание				РТ спекание			
	$\rho_{\text{отн}}$	$\Theta$ , %	$R_z$ , нм	$H_v$ , ГПа	$\rho_{\text{отн}}$	$\Theta$ , %	$R_z$ , нм	$H_v$ , ГПа
1200	0.86	14	200	7.1	0.993	<1	210	13.7
1300	0.95	5	250	12.5	0.97	3	304	13.5
1400	0.99	1	270	12.9	0.96	4	690	13.3
1500	0.99	1	400	13.1	-	-	-	-
1600	0.99	1	690	13.2	-	-	-	-

Примечание:  $\rho_{\text{отн}}$ ,  $\Theta$ ,  $R_z$ ,  $H_v$  – относительная плотность, пористость, размер зерна, микротвердость, соответственно.

Они свидетельствуют о том, что РТ обжиг существенно активизирует процесс уплотнения керамики в области низких температур. В пределах исследуемого температурного диапазона РТ обжига максимальное значение относительной плотности спеченной керамики приходится на  $T=1200^\circ\text{C}$ . В случае термического спекания керамики такое же значение  $\rho_{\text{отн}}$  достигается при более высоких температурах.

Анализ результатов, представленных в таблице 1, свидетельствует об укрупнении зерен при спекании керамики в режиме РТ нагрева по сравнению с термическим нагревом. Это указывает на то, что радиационное воздействие оказывает стимулирующее действие на рост зерен. Особенно ярко этот эффект проявляется при температуре спекания керамики  $T=1400^\circ\text{C}$ . (рисунок 1 а,б).

Полученные могут быть объяснены в рамках поверхностно-рекомбинационного механизма высокотемпературного радиационно-стимулированного массопереноса в ионных структурах [5]. При действии мощных электронных пучков на материалы подавляющая доля энергии высокоэнергетических ускоренных электронов расходуется на генерацию в них электронных возбуждений. Различные дефекты в ионных структурах являются эффективными местами стока и последующей рекомбинации или аннигиляции элементарных электронных возбуждений. В керамических материалах наиболее эффективно эти процессы разыгрываются в области межзеренных или межфазных границ. Результатом является локальный перегрев этих участков керамики, возникновение локальных температурных градиентов и, как следствие, увеличение диффузионной активности частиц и (зернограничной

диффузии) и эффективной диффузионной проницаемости границ. В порошковых структурах с субмикронным размером зерна процесс уплотнения лимитируется зернограницной диффузией. Поэтому локальный перегрев границ зерен при РТ нагреве с одной стороны должен интенсифицировать процесс консолидации порошковых компактов. С другой стороны описанные процессы могут приводить к увеличению подвижности межзеренных границ, а значит и к увеличению размера зерен.

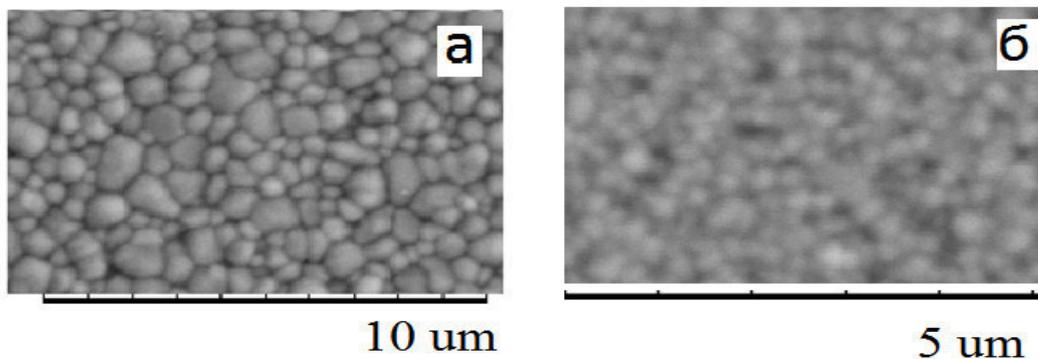


Рис. 1 Микроструктура керамики, спеченной из порошков TZ-3Y-E в режиме РТ(а) и термического (б) обжига при  $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа

**Выводы.** Установлено существенное (почти на  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) снижение температуры при радиационно-термическом спекании компактов, изготовленных из порошка TZ-3Y-E, по сравнению с традиционным методом обжига. Керамика, спеченная в пучке ускоренных электронов при  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , характеризуется повышенными значениями плотности, микротвердости и меньшим размером зерна по отношению к оптимальному режиму термического спекания материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания «Наука»*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronin A.P., Neronov V.A., Boldyrev V.V., Melekhova T.F., Auslender V.L., Aleksandrov V.V., Lyakhov N.Z., Polyakov V.A., Savinkina M.A. Radiation-thermal sintering of europium oxide. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1982. V.21 (8). P. 632-636.
2. Neronov V.A., Melekhova T.F., Tatarintseva M.I., Voronin A.P. Characteristics of the thermal and radiation-thermal sintering processes in the  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1988. V. 27 (2). P. 111-114.
3. Pritulov A.M., Surzhikov A.P., Kozhemjakin B.A. Radiation – Thermal Packing of Lithium Ferrite Compacts. Phys. Status Sol.(a).1990. v.119. N2.P.417-423.
4. Malyshev A. V., Lysenko E. N. , Vlasov V. A. Microstructure, electromagnetic and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by radiation-thermal heating // Ceramics International. - 2015 - Vol. 41. - Issue 10. - p. 13671-13675.
5. Annenkov Yu. M., Physical foundations for high-temperature electron-beam modification of ceramics, Russ. Phys. J. 39 (1996) 1146-1159.