

УДК 666.7

А.В. Соколов¹, Г.И. Дейнега¹, Н.А. Кузьмина¹

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ Sc_2O_3 НА ТЕМПЕРАТУРУ СПЕКАНИЯ И СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69

Керамика системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ обладает рядом уникальных свойств и находит широкое применение при производстве деталей сборочных единиц газотурбинных двигателей. Поэтому к ней предъявляются высокие требования по огнеупорности и стойкости к применяемым расплавам. Однако керамика данной системы имеет существенный недостаток – высокую температуру спекания, что затрудняет ее широкое применение на предприятиях двигателестроения из-за отсутствия требуемого оборудования. В данной работе рассмотрена возможность понижения температуры спекания керамики системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ при помощи введения спекающей добавки Sc_2O_3 .

Ключевые слова: огнеупор, оксидная керамика, спекающие добавки, оксид иттрия, оксид циркония, оксид скандия.

A.V. Sokolov¹, G.I. Deynega¹, N.A. Kuzmina¹

INFLUENCE OF Sc_2O_3 ADDITIVE ON SINTERING TEMPERATURE AND PROPERTIES OF $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ SYSTEM OXIDE CERAMIC

Ceramics of the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system possesses a number of unique properties and finds a wide application in the production of parts of gas turbine engines assembly units. Therefore demanding requirements are imposed on it for refractory properties and resistance to melts. However the ceramics of this system has a significant drawback – high sintering temperature, which makes it difficult to widely use it in enterprises engine building due to the lack of the necessary equipment. In this paper we consider possibility of lowering the sintering temperatures of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system ceramics by means of introduction of a sintering additive Sc_2O_3 .

Keywords: refractory, oxide ceramics, sintering additives, yttrium oxide, zirconium oxide, scandium oxide.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие науки, растущие потребности в технике и появившиеся в последние несколько десятков лет возможности нанотехнологий привели к созданию большого количества принципиально новых материалов, а также к существенному улучшению характеристик уже существующих [1]. Образовались новые классы наноматериалов, многочисленные новые полимерные и керамические материалы. Появились усовершенствованные сплавы конструкционного, инструментального и специального назначения с уникальными свойствами.

Следует отдельно отметить ускоренный прогресс в развитии керамических материалов, поскольку, по мнению некоторых исследователей [2], объемы производимой керамики на мировом рынке существенно вырастут в ближайшее время.

Велико значение керамических материалов при производстве деталей газотурбинных двигателей благодаря постоянно появляющимся принципиально новым сплавам, которые обеспечивают повышение уровня эксплуатационных характеристик, однако требуют принципиально новых технологических подходов при производстве из них деталей сборочных единиц [3–6]. Например, сплавы последних поколений – композитные системы Nb–Si – при получении отливок с направленной кристаллизацией требуют высокоогнеупорных и инертных к сплаву керамических форм и тиглей [7, 8].

Еще в середине XX века под словом «керамика» подразумевали магнезитные или корундовые огнеупоры или неметаллические материалы на основе силикатных систем, таких как фарфор, фаянс, строительная керамика. В настоящее время представление

о керамике значительно расширилось. Образовался новый класс керамических материалов, обладающих электрическими, магнитными, оптическими, высокими механическими, термическими и биомедицинскими свойствами.

Следует отдельно рассмотреть современную керамику на основе диоксида циркония (ZrO_2), которая обладает уникальным сочетанием свойств и благодаря этому находит применение в разных областях науки и техники. Циркониевая керамика успешно применяется в медицине в качестве материала для изготовления стоматологических и ортопедических протезов, а также для изготовления хирургического инструмента – например, скальпеля. Керамические материалы на основе диоксида циркония также применяются в нефтяной промышленности в качестве гильз и подшипников нефтяных насосов, в атомной промышленности – в качестве компонентов твердотельных топливных ячеек, в машиностроении – датчиков кислорода в выхлопных газах.

Благодаря своим высоким показателям свойств, таких как температура плавления, огнеупорность, химическая инертность, керамика на основе диоксида циркония находит широкое применение в металлургической промышленности в качестве огнеупоров.

Огнеупорами называют неметаллические материалы, предназначенные для использования в области высоких температур в различных тепловых агрегатах и имеющие огнеупорность не менее $1580\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. Поскольку условия их использования (температура, механические нагрузки, жидкая или газовая среда) могут быть весьма разнообразными, их состав также отличается большим разнообразием, задаваемым главным образом спецификой и чистотой исходного сырья [1]. Сырьем для производства огнеупоров служат как природные, так и искусственные материалы. Для производства керамических материалов на основе диоксида циркония в качестве сырья могут использоваться более 20 минералов, однако в настоящее время промышленное значение имеют только бадделит и циркон (95% мировой добычи).

Сочетание химической и эрозивной стойкости материалов на основе диоксида циркония и очень низкой смачиваемости большим количеством расплавов металлов позволяет использовать диоксид циркония для производства высокоогнеупорных тиглей для металлургической отрасли производства. Тигли на основе диоксида циркония благодаря своим высоким показателям свойств позволяют избежать загрязнений сплавов и попаданий сторонних включений в расплав, обеспечивают полное выливание расплава даже при температурах,

превышающих $1900\text{ }^\circ\text{C}$, и вплоть – до $2300\text{ }^\circ\text{C}$. Такие тигли в основном применяются для плавки жаропрочных сплавов, драгоценных металлов и имплантационных сталей.

Несмотря на высокие показатели ключевых свойств, циркониевая керамика обладает рядом особенностей, одна из которых – яркий полиморфизм. Диоксид циркония распространен в природе в виде минерала бадделита, на долю которого приходится большая часть сырья для промышленного производства диоксициркониевой керамики. Бадделит – это простой диоксид циркония, содержащий $\sim(1-2)\%$ примеси оксида гафния (HfO_2), где ионы Hf^{4+} изоморфно замещают ионы Zr^{4+} . Диоксид циркония в зависимости от термодинамических условий может иметь различную форму кристаллической решетки, которая в значительной степени определяет показатели ключевых эксплуатационных свойств. Бадделит состоит из моноклинной m -фазы диоксида циркония, которая является термодинамически устойчивой фазой и существует при температуре до $800\text{ }^\circ\text{C}$. При повышении температуры кристаллическая решетка ZrO_2 переходит из моноклинной в тетрагональную. Тетрагональная t -фаза ZrO_2 является термодинамически неустойчивой фазой при комнатной температуре и способна переходить в моноклинную под действием механических напряжений или при повышении температуры. При повышении температуры $>2000\text{ }^\circ\text{C}$ ZrO_2 переходит в кубическую c -фазу. Как моноклинно-тетрагональный, так и тетрагонально-кубический переходы являются обратимыми и происходят по схеме: $m \rightleftharpoons t \rightleftharpoons c$.

Фазовые превращения диоксида циркония сопровождаются объемными изменениями, что может привести к растрескиванию и разрушению изделий, которые работают в условиях постоянных термических ударов. Для исключения фазовых переходов при термонагрузении диоксициркониевой керамики применяют оксиды-стабилизаторы, такие как MgO , CaO , Y_2O_3 , CeO_2 , Th_2O_3 , Yb_2O_3 , HfO_2 и др. [10], но в огнеупорной промышленности широкое применение получили только MgO , CaO и Y_2O_3 . При работе материалов на основе стабилизированного диоксида циркония в условиях теплосмен одним из ключевых параметров является устойчивость к термическому удару, которая, в свою очередь, зависит от прочности образованного твердого раствора оксида стабилизатора в матрице из диоксида циркония. В наибольшей степени распад твердых растворов происходит в системе ZrO_2-MgO , в меньшей степени в системе $CaO-ZrO_2$ и практически отсутствует в системе $Y_2O_3-ZrO_2$ [11].

В свою очередь оксид иттрия, как и диоксид циркония, обладает высокими показателями ключевых эксплуатационных свойств и фазовых превращений не имеет до температуры 2300 °С. Ввиду этого керамика на основе оксида иттрия может успешно применяться в качестве огнеупорных материалов. Однако оксидиттриевая керамика не получила широкого применения, в основном это связано с высокой стоимостью. Поэтому керамику на основе оксида иттрия целесообразно использовать в качестве огнеупора в тех сферах промышленности, где положительный эффект от ее жаростойкости, химической инертности и низкой смачиваемости будет иметь особо важное значение. К таким областям применения можно отнести производство медицинских имплантационных сталей, точное литье жаропрочных и интерметаллидных сплавов (лопатки газотурбинных двигателей), производство и переработку тугоплавких редкоземельных металлов. В последнем случае использование тиглей или огнеупорного покрытия из оксида иттрия является наиболее актуальным, поскольку расплавы тугоплавких редкоземельных металлов обладают высокой температурой плавления, низкой вязкостью и высокой активностью.

Недостатком оксидиттриевой керамики является трудность ее спекания. Для получения плотных керамических изделий из оксида иттрия необходима температура >1700 °С и длительная выдержка – до 10 ч. Это связано с тем, что промышленные порошки имеют большое количество агломератов и в процессе спекания остается большое количество закрытых пор. Одним из способов интенсификации процесса спекания является проведение механической активации порошков. Благодаря разрушению агломератов увеличивается площадь поверхности исходных порошков и, соответственно, увеличивается их активность к спеканию. Благодаря механической активации получение плотных изделий возможно при более низкой температуре и сокращенной выдержке.

Еще одним способом получения плотных керамических изделий является введение

спекающих добавок [12]. В керамической промышленности распространены добавки, образующие жидкую фазу. При спекании жидкая фаза увеличивается в объеме и заполняет поры. В результате плотность конечного изделия увеличивается. Однако при использовании данных добавок спекание материала происходит по жидкофазному механизму и температура ликвидус значительно занижается. Ввиду этого применение таких добавок в производстве высокотемпературной керамики нецелесообразно. Существуют добавки, которые также интенсифицируют процесс спекания благодаря образованию твердых растворов. При образовании твердого раствора в кристаллической решетке основной фазы возникают дефекты в результате внедрения или замещения атомов основной фазы на атомы добавки. Вследствие возникновения дефектов в кристаллической решетке увеличивается коэффициент диффузии и, следовательно, происходит интенсификация процесса спекания.

В качестве спекающей добавки для керамического материала системы $ZrO_2-Y_2O_3$ выбран оксид скандия (Sc_2O_3), образующий непрерывный ряд твердых растворов как с ZrO_2 , так и с Y_2O_3 [13]. Керамика из Sc_2O_3 также обладает повышенной термостойкостью, что оказывает положительный эффект на свойства материала системы $ZrO_2-Y_2O_3$.

Растущий спрос на высокотемпературные материалы концентрируется в области производства авиационной и космической техники, а также в атомной энергетике, где определяющими показателями являются температуростойкость, химическая инертность и способность противостоять термическому удару [14]. Свойства оксидной керамики системы $ZrO_2-Y_2O_3$, допированной редкоземельными элементами, хорошо отвечают этим требованиям. Некоторые свойства оксидов ZrO_2 , Y_2O_3 и Sc_2O_3 приведены в табл. 1.

Отличительной чертой керамики на основе диоксида циркония является наличие полиморфного превращения моноклинной фазы в кубическую с уменьшением объема на

Таблица 1

Свойства оксидов ZrO_2 , Y_2O_3 и Sc_2O_3

Свойства	Значения свойств для оксидов		
	ZrO_2	Y_2O_3	Sc_2O_3
Плотность, г/см ³	6,05	5,03	3,84
Коэффициент линейного теплового расширения: $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	8,5–9	7,9–8,3	7,5
Температура начала деформации, °С	2200	2300	–
Температура плавления, °С	2700	2410	2403

7,7%. Введение в состав керамики оксида иттрия позволяет стабилизировать кубическую фазу диоксида циркония и исключить объемные изменения материала. Добавка оксида скандия позволит интенсифицировать процесс спекания и получить плотный материал при более низкой температуре спекания и меньшей выдержке при максимальной температуре.

Цель данной работы – исследование влияния добавки Sc_2O_3 на температуру спекания и свойства зернистой оксидной керамики системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$.

Материалы и методы

Выбор исходных компонентов сделан исходя из того, что в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ образуется твердый раствор замещения – кубическая фаза $(\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x})\text{O}_2$ (Fm3m), а оксид скандия интенсифицирует процесс спекания, формируя дефектную структуру фазы $(\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x})\text{O}_2$. В работе использовали порошки моноклинного диоксида циркония (пространственная группа (пр. гр.) P21/c), кубического оксида иттрия (пр. гр. Ia3) и кубического оксида скандия (пр. гр. Ia3). Для изготовления образцов керамики приготовили три состава, % (мольн.):

- состав I: 90 Y_2O_3 +10 ZrO_2 ;
- состав II: 90 ZrO_2 +10 Y_2O_3 ;
- состав III: 49,5 Y_2O_3 +49,5 ZrO_2 .

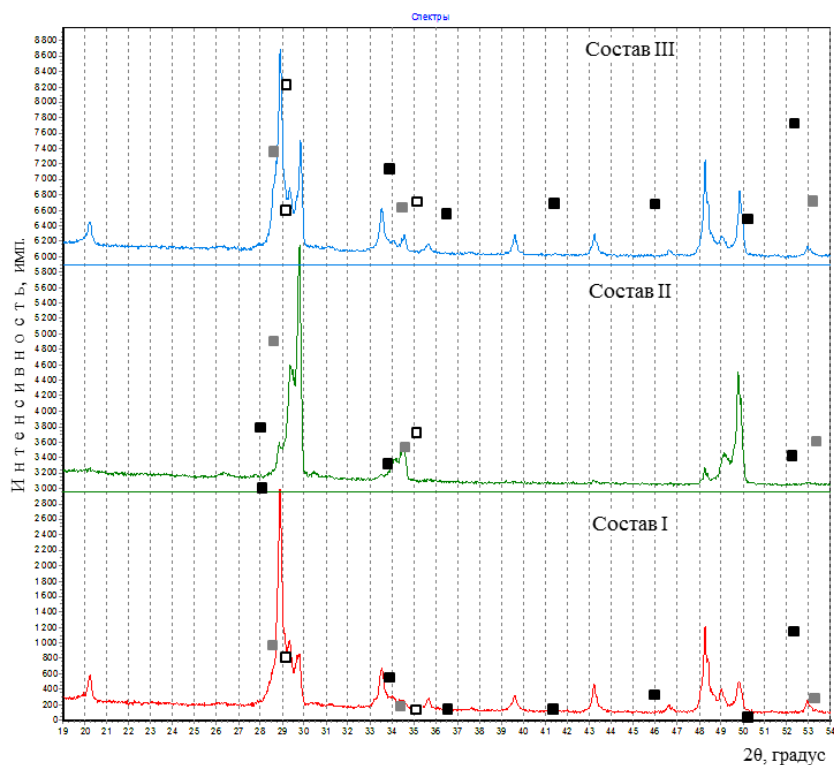
Каждый состав модифицировали добавкой Sc_2O_3 в количестве 1% (мольн.) сверх 100%.

Максимальная плотность упаковки достигается, когда размеры частиц фаз отличаются друг от друга на порядок [15]. В связи с этим для получения уплотненной термостойкой структуры керамики выбраны фракции порошков исходных компонентов следующей дисперсности: 250; 10 и 1 мкм, которые смешивали в пропорции 0,6:0,3:0,1 соответственно. Образцы формовали в виде балочек с размерами 50×12×4 мм. В качестве технологической связки использовали пластификатор ПП-10 (парафин 90%+полиэтилен 10%). Формование проводили методом инъекционного прессования в пресс-форму.

После формования полученные образцы проходили двухэтапную термическую обработку. На первой стадии проводили удаление технологической связки в засыпке из оксида иттрия при температуре 1300 °С в воздушной среде с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. После выжигания технологической связки образцы извлекали из засыпки и подвергали второму обжигу методом свободного твердофазного спекания при температурах 1600 и 1700 °С также в воздушной среде с выдержкой при максимальной температуре 3 ч.

После термической обработки образцов проводили определение открытой пористости методом гидростатического взвешивания.

Структурный качественный и количественный анализ полученных образцов проводили



□ – ZrO_2 ; ■ – $(\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x})\text{O}_2$; ■ – Y_2O_3

методом порошковой рентгенографии на установке ДРОН-4 в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Для получения рентгеновского дифракционного спектра съемку проводили в непрерывном режиме с шагом 0,02 градуса, в угловом диапазоне $2\theta=19-54$ градуса. Анализ дифракционных спектров проведен методом полнопрофильного анализа Ритвельда с итерационной процедурой минимизации отклонения между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами. В качестве модельного образца для уточнения дифракционного профиля взяли набор данных структуры следующих фаз: ZrO_2 (пр. гр. P21/c), ZrO_2 (пр. гр. Fm3m), Y_2O_3 (пр. гр. Ia3) и Sc_2O_3 (пр. гр. Ia3).

Испытания образцов керамики на прочность проводили методом трехточечного изгиба на разрывной машине Р-5 при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ образцов керамики показал (см. рисунок), что во всех образцах керамики после высокотемпературного отжига присутствуют три фазы: оксид циркония (пр. гр. Fm3m), диоксид циркония кубической модификации (пр. гр. Fm3m) и оксид иттрия (пр. гр. Ia3) (табл. 2).

В процессе спекания исходная фаза моноклинного диоксида циркония полностью перешла в кубическую модификацию, присутствует фаза кубического оксида иттрия, а также образовался двойной оксид $(\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x})\text{O}_2$.

Результаты испытаний ($\sigma_{\text{в.изг}}$ – прочность при изгибе; $\text{П}_{\text{откр}}$ – открытая пористость) немодифицированных составов приведены в табл. 3, модифицированных с добавкой Sc_2O_3 – в табл. 4.

При увеличении температуры обжига во всех составах наблюдается увеличение прочности, что объясняется более полным спеканием материала, о чем свидетельствует уменьшение открытой пористости. При введении в состав добавки Sc_2O_3 во всех составах также наблюдается увеличение механической прочности и уменьшение открытой пористости, что свидетельствует о том, что добавка Sc_2O_3 оказывает положительный эффект на процесс спекания оксидной керамики системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Это обусловлено тем, что ионы Sc^{3+} встраиваются в кубическую решетку твердых растворов системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, образуя при этом дополнительные дефекты в кристаллической решетке, благодаря меньшему ионному радиусу по

Таблица 2

Фазовый состав материала керамики

Условный номер состава	Содержание фазы (пространственная группа)		Параметр элементарной ячейки a , нм
	в исходном состоянии	после спекания в интервале температур 1600–1700 °С	
I	90% (мольн.) Y_2O_3 (Ia3)	75% (по массе) Y_2O_3 (Ia3)	1,0586
	10% (мольн.) ZrO_2 (Fm3m)	11% (по массе) $(\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x})\text{O}_2$ (Fm3m)	0,5217
		14% (по массе) ZrO_2 (Fm3m)	0,5148
II	10% (мольн.) Y_2O_3 (Ia3)	11% (по массе) Y_2O_3 (Ia3)	1,0583
	90% (мольн.) ZrO_2 (Fm3m)	39% (по массе) $(\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x})\text{O}_2$ (Fm3m)	0,5203
		50% (по массе) ZrO_2 (Fm3m)	0,5143
III	49,5% (мольн.) Y_2O_3 (Ia3)	67% (по массе) Y_2O_3 (Ia3)	1,0591
	49,5% (мольн.) ZrO_2 (Fm3m)	12% (по массе) $(\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x})\text{O}_2$ (Fm3m)	0,5213
		19% (по массе) ZrO_2 (Fm3m)	0,5141

Таблица 3

Результаты испытаний немодифицированных составов

Температура спекания, °С	Состав I		Состав II		Состав III	
	$\sigma_{\text{в.изг}}$, МПа	$\text{П}_{\text{откр}}$, %	$\sigma_{\text{в.изг}}$, МПа	$\text{П}_{\text{откр}}$, %	$\sigma_{\text{в.изг}}$, МПа	$\text{П}_{\text{откр}}$, %
1600	7	38	5	40	5	38
1700	10	36	7	38	7	37

Таблица 4

Результаты испытаний модифицированных составов

Температура спекания, °С	Состав I+ Sc_2O_3		Состав II+ Sc_2O_3		Состав III+ Sc_2O_3	
	$\sigma_{\text{в.изг}}$, МПа	$\text{П}_{\text{откр}}$, %	$\sigma_{\text{в.изг}}$, МПа	$\text{П}_{\text{откр}}$, %	$\sigma_{\text{в.изг}}$, МПа	$\text{П}_{\text{откр}}$, %
1600	35	12	25	19	25	20
1700	45	8	35	15	35	14

отношению к иону Y^{3+} ($0,75 < 0,90$) и гетеро-валентности по отношению к иону Zr^{4+} .

Заключения

При допировании керамики системы $ZrO_2-Y_2O_3$ оксидом скандия наблюдается увеличение прочности и плотности мате-

риала, что указывает на возможность снижения температуры спекания. Наиболее высокими показателями обладает состав I, где основной фазой является оксид Y_2O_3 . Это свидетельствует о том, что оксид Sc_2O_3 оказывает лучший эффект на спекание материала на основе оксида иттрия.

Библиографический список

1. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
2. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология: пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. №3. С. 47–54.
5. Колядов Е.В., Висик Е.М., Герасимов В.В., Аргинбаева Э.Г. Влияние параметров направленной кристаллизации на структуру и свойства интерметаллидных сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №3 (75). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-14-26.
6. Герасимов В.В., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Усовершенствование сплава и разработка технологии литья монокристаллических лопаток из жаропрочного интерметаллидного сплава // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-1-1.
7. Каблов Е.Н., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Процессы взаимодействия ниобий-кремниевого расплава с огнеупорной керамикой // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. №9. С. 1542–1546.
8. Герасимов В.В., Демонис И.М. Формирование композиционной структуры в эвтектических сплавах при получении лопаток ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2013. №6. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2019).
9. Кашеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров: учеб. пособие. М.: Интернет Инжиниринг, 2007. 752 с.
10. Оковитый В.В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий // Наука и техника. 2015. №5. С. 27–32.
11. Балкевич В.Л. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
12. Житнюк С.В. Влияние спекающих добавок на свойства керамики на основе карбида кремния (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №3 (75). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-79-86.
13. Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Бондаренко Г.Н., Фетисова О.Ю., Мазурова Е.В., Кузнецов П.Н. Формирование оксидных фаз $Zr-La-O$ при термохимическом превращении модифицированного гидроксида циркония // Стекло и керамика. 2019. №4. С. 22–27.
14. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть V. Плотная химически стойкая керамика на основе оксида иттрия, скандия, алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. №12. С. 2–6.
15. Рутман Д.С., Горопов Ю.С., Плинер С.Ю., Неуймин А.Д., Полежаев Ю.М. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985. 136 с.