

На правах рукописи



Власов Александр Викторович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук **Карташов Вадим Викторович**

Официальные оппоненты:

Красиков Сергей Анатольевич, доктор технических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, и. о. заведующего лабораторией электротермии восстановительных процессов

Комоликов Юрий Иванович, кандидат технических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, старший научный сотрудник лаборатории твердооксидных топливных элементов

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
г. Екатеринбург.

Защита состоится **27 декабря 2013 г. в 12⁰⁰** на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 21, ауд. Ф-229. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина». Автореферат разослан 27 ноября 2013 г.

Ученый секретарь совета Д 212.285.09,
доктор химических наук, профессор



Ямщиков
Леонид Федорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Техническая керамика является относительно новым видом материалов, объемы её производства заметно уступают производству традиционных металлических и полимерных материалов, но темпы роста производства керамики превышают соответствующие показатели выпуска стали, алюминия и других металлов.

Особое место среди многообразия перспективных конструкционных материалов занимает керамика на основе стабилизированного диоксида циркония. Выбор керамики на основе стабилизированного диоксида циркония учеными, технологами, проектировщиками, исследователями оправдан многообразием преимуществ её физико-химических свойств, таких как высокая прочность при изгибе, максимальная трещиностойкость среди известных керамических материалов, высокая кислото- коррозионно- износо- и термостойкость, а также, в последнее время, выделяют еще одно уникальное качество – биосовместимость.

Несмотря на то, что керамические материалы на основе стабилизированного диоксида циркония обладают рядом уникальных свойств, применение их в целом ряде областей техники ограничено по причине недостаточной механической прочности. Повышение механической прочности и создание материалов с заданными свойствами – приоритетные задачи для технологов и материаловедов на сегодняшний день.

Первым шагом на этом пути по повышению прочностных характеристик циркониевой керамики стало трансформационное упрочнение, то есть стабилизация диоксида циркония в высокотемпературной тетрагональной модификации для предотвращения растрескивания материала после термообработки и торможения трещин за счет тетрагонально-моноклинного превращения при механических воздействиях на материал. Сейчас становится понятно, что необходимо исследовать и другие возможные методы дальнейшего повышения прочности, такие как дисперсное упрочнение,

высокомодульное модифицирование, низкомодульное модифицирование, модифицирование наночастицами.

Развивающаяся современная промышленность заинтересована в более совершенных технологиях производства высококачественных керамических материалов, способных соответствовать предъявляемым к ним разнообразным эксплуатационным требованиям.

Целью работы является разработка технологии получения методом горячего прессования керамических материалов на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, модифицированных добавками карбида вольфрама, диоксида гафния, нитрида бора и добавками нанопорошков диоксида циркония; исследование основных физико-химических свойств горячепрессованных керамических материалов для применения в качестве волоочильного инструмента и других областях практического использования.

В соответствии с общей целью в работе решаются следующие задачи:

- разработка технологических режимов горячего прессования керамики из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, модифицированной добавками нанокристаллических порошков диоксида циркония;
- разработка технологических режимов горячего прессования керамических композитов различных составов на основе стабилизированного диоксида циркония;
- совершенствование установки горячего прессования УГП-2 для расширения технологических возможностей метода горячего прессования;
- исследование влияния составов исходных порошковых шихт и технологических параметров горячего прессования на структуру и физико-химические свойства керамических материалов;
- оптимизация составов и технологических режимов процессов горячего прессования керамики из диоксида циркония и композитов на её основе;
- оценка возможности использования полученных керамических материалов для изготовления волоочильного инструмента при производстве труб и определение областей их применения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты структурно-имитационного моделирования для расчета оптимального количества добавок наночастиц различных размеров, полученные с использованием специально разработанной математической модели.
2. Результаты экспериментальных исследований влияния добавок наноразмерных частиц стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония на прочностные характеристики керамических материалов того же химического состава.
3. Результаты экспериментальных исследований влияния добавок карбида вольфрама и добавок диоксида гафния на прочностные характеристики композиционных керамических материалов на основе стабилизированного диоксида циркония.
4. Оптимальные технологические схемы получения методом горячего прессования керамических материалов из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония с добавками: наноразмерных частиц стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, диоксида гафния, карбида вольфрама.

Научная новизна работы:

- впервые разработана математическая модель для расчета оптимального количества добавки нанопорошков различной крупности в порошковые шихты из частиц микронных размеров;
- определены основные физико-химические свойства впервые полученных высокоплотных композиционных материалов систем ZrO_2-WC , ZrO_2-HfO_2 ;
- установлено, что добавка 5-10 % нанопорошка диоксида циркония в порошковые шихты из микропорошка диоксида циркония значительно (до 33 %) повышает прочностные свойства получаемого керамического материала;
- выявлено, что добавление 5-30 об. % карбида вольфрама в матрицу из диоксида циркония повышает прочностные свойства получаемых композиционных керамических материалов. Максимальное значение прочности получено при добавке 30 об. % WC;

- впервые установлено, что наиболее высокая прочность композитов системы $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ отмечается при содержании HfO_2 от 10 до 30 об. % и температуре горячего прессования 1500 °С. Дальнейшее увеличение содержания HfO_2 приводит к снижению прочностных свойств керамики;

- впервые определены оптимальные параметры технологических операций технологических схем получения методом горячего прессования следующих керамических материалов:

- из диоксида циркония с добавкой наночастиц диоксида циркония;
- композитов $\text{ZrO}_2\text{--WC}$;
- композитов $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$.

Практическая значимость работы:

- разработана технология модифицирования керамики на основе стабилизированного диоксида циркония наночастицами того же состава, даны рекомендации по оптимальным содержаниям добавки нанопорошков в микронные порошки в зависимости от соотношения размеров частиц нано- и микропорошков;

- разработаны технологические схемы и режимы получения методом горячего прессования керамических материалов на основе диоксида циркония, модифицированных добавками карбида вольфрама, диоксида гафния, нитрида бора и добавками нанопорошков диоксида циркония;

- впервые получены высокоплотные горячепрессованные композиционные материалы систем $\text{ZrO}_2\text{--WC}$, $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$;

- подтверждена возможность практического использования разработанных керамических материалов для изготовления волоочильного инструмента и стоматологических протезов. Волочение через керамические фильеры позволяет значительно снизить необходимое усилие волочения, уменьшить налипание обрабатываемого металла на инструмент и исключить добавление смазки при волочении. Это позволяет сократить количество операций при производстве цельнотянутых труб и повысить их качество.

Личный вклад автора. Автором сформулированы задачи исследования, проведен комплекс работ по модернизации установки горячего прессования. Получены новые керамические материалы. Обработаны и проанализированы экспериментальные данные по исследованию процессов горячего прессования и определению свойств керамики. Разработаны оптимальные технологические схемы получения керамических материалов на основе диоксида циркония. Изготовлены керамические оправки для волочения цельнотянутых труб и блоки-заготовки для стоматологических протезов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на VI научно-технической конференции ОАО «ОКБ «Новатор» (Екатеринбург, 2008), XI международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь, 2012), XXXIII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий «Наука и технологии» (Миасс, 2013), Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием «Нанотехнология в теории и практике» (Казань, 2013), III международной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии» (Чехия, Острава, 2013).

В прилагаемом к настоящей работе акте испытаний на ОАО "Первоуральский новотрубный завод" подтверждается возможность практического использования разработанных керамических материалов для изготовления волочильного инструмента, применяемого при получении цельнотянутых труб.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 80 наименований. Работа изложена на 148 страницах, содержит 75 рисунков, 23 таблицы и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор научно-технической литературы. Обоснована необходимость стабилизации керамических материалов на основе диоксида циркония. Рассмотрены факторы, влияющие на прочностные характеристики керамических материалов, такие как критический размер зерна и влияние примесей. Отмечено, что размер зерна существенно влияет на прочностные характеристики керамических материалов. Рассмотрены технологические параметры процессов горячего прессования и их влияние на конечные свойства керамических материалов. Представлено описание различных методов, при помощи которых возможно повысить прочность керамических материалов на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония. Рассмотрены такие методы упрочнения как модифицирование наночастицами и модифицирование компонентами второй фазы. Произведен выбор материалов – модификаторов, введением которых в керамическую матрицу возможно повысить прочностные характеристики. В качестве матрицы для создания композиционных материалов, а также добавок в нее нанопорошков, был выбран диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия. В качестве модифицирующих добавок были выбраны: стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония в виде нанопорошка, диоксид гафния, карбид вольфрама и нитрид бора. Выбор данных модифицирующих добавок обусловлен возможностью реализации разных механизмов упрочнения циркониевой керамики. В случае добавки карбида вольфрама имеет место дисперсное упрочнение, кроме того, он обеспечивает повышенную твердость получаемого материала, нитрид бора выбран в качестве добавки с низким модулем упругости, способной повысить трибологические характеристики композита. Диоксид гафния, как добавка с высоким модулем упругости, должен повысить прочностные свойства материала. Введение

наночастиц диоксида циркония приводит к совершенствованию структуры и снижению температуры получения керамики.

Вторая глава посвящена математическому обоснованию возможностей упрочнения керамических материалов. Разработана математическая модель для расчета оптимального количества добавки нанопорошков различной крупности в порошковые шихты из частиц микронных размеров. С нашей точки зрения, идеальный вариант расположения наночастиц и частиц микронного размера в исходном порошковом материале выглядит как распределение монослоем шаров малого диаметра на поверхности шара большого диаметра. На первый взгляд задача выглядит достаточно тривиально и ее решение очевидно, но это не совсем так. Первая проблема, с которой пришлось столкнуться – нерешенная задача распределения сфер на поверхности другой сферы (задача упаковки), именуемая в математическом сообществе «задача о числе касаний». Существуют решения только для частных случаев, где вводятся дополнительные условия, такие как количество окружающих сфер. Поскольку готового решения найти не удалось, мы ввели некоторые допущения, которые упростили решение задачи и, в тоже время, соответствовали достоверности модели. Первым допущением выбрали 99 %-ное заполнение сферами радиуса r , расположенными на поверхности сферы большего радиуса R . Сферы радиуса r , в свою очередь, имеют по одной общей точке с соседней сферой (но не более шести) и каждая сфера имеет одну точку касания сферы радиуса R . Площадь, занимаемая сферой радиуса r на поверхности сферы радиуса R , есть ортогональная проекция малой сферы на поверхность большой сферы, следовательно, расчет количества малых сфер, распределенных монослоем по поверхности большой сферы, сводится к подсчету их ортогональных проекций. Вычислим площадь ортогональной проекции малой сферы на большую. Ортогональной проекцией является основание сектора, продленные боковые стороны которого приходят по касательной к малой сфере (рисунок 1). Рассчитываем длину хорды под ортогональной проекцией малой сферы:

$$m = 2R \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \quad (1)$$

Хорда равна диаметру шарового сектора, который является ортогональной проекцией малой сферы на большую сферу. Таким образом, площадь проекции малой сферы будет рассчитываться по формуле:

$$S = 2\pi \cdot R \cdot h \quad (2)$$

Поскольку мы рассматриваем максимально возможное количество малых сфер, распределенных по поверхности большой сферы, предположим, что малые сферы расположены по принципу плотнейшей гексагональной упаковки (ПГУ);

$$\rho_{ПГУ} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0,91 \quad (3)$$

Следовательно, если малые сферы упакованы на поверхности большой сферы по принципу ПГУ, то 91 % площади большой сферы будет занят ортогональными проекциями малых сфер:

$$S_{MC}^{\Sigma P} = S_{BC} \cdot \rho_{ПГУ} \quad (4)$$

Делим суммарную площадь ортогональных проекций на площадь шарового сегмента большой сферы и находим количество малых сфер (наночастиц):

$$N_{\text{част}} = \frac{S_{MC}^{\Sigma P}}{S} \quad (5)$$

Силы взаимодействия между частицами микронного размера и нанопорошка позволяют малым частицам перемещаться по поверхности большой частицы. Таким образом, если мы будем рассматривать модель

с плотноупакованными частицами микронного размера по принципу плотнейшей гексагональной упаковки (ПГУ), то в местах соприкосновения этих сфер будут присутствовать «островки», на которых не могут разместиться сферы из нанодиапазона. Основным изменяемым параметром для расчета

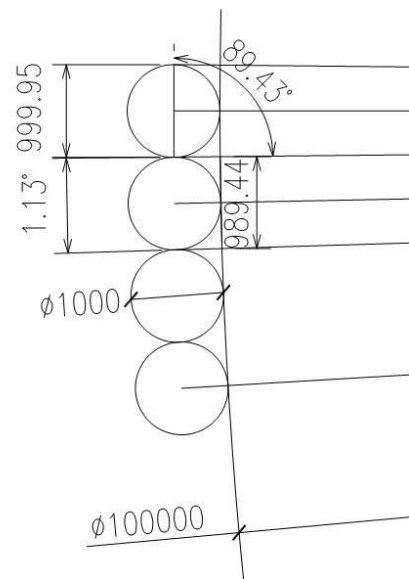


Рисунок 1 – Ортогональные проекции сфер радиуса r на поверхность сфер радиуса R

поверхности «островков» будет размер частиц добавляемого нанопорошка. Изначально выбранные нами размеры наночастиц: 10; 30; 50; 100 нм. Расчет проводили по формуле нахождения площади шарового сегмента:

$$S = 2\pi \cdot R \cdot h \quad (6)$$

где h – радиус частиц добавки. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – оптимальные количества добавок нанопорошков различной крупности

Размер добавляемых частиц, нм	Оптимальный % добавки	Количество малых сфер при ПГУ	$\sum S$ проекций малых сфер, нм
10	3,3	32832	2507494
30	9,5	3502	2336528
50	14,0	1119	1994597
100	17,5	175	1139770

Получив некоторые оценочные представления о необходимом количестве добавок нанопорошков, приняли решение проверить и усовершенствовать наши расчеты при помощи компьютерного моделирования. С этим связан и тот факт, что реальная картина размещения частиц нанопорошков на поверхности частиц микропорошков несколько другая (не монослоем), поэтому возникла задача получения модели, более приближенной к реальности. Совместно со специалистами в области компьютерных моделей был выбран симбиоз одновременно работающих алгоритмов, таких как алгоритм drop and roll и алгоритм ichikawa. На рисунке 2 представлена блок схема работы программы. Результаты, полученные с использованием разработанной модели (рисунок 3), могут быть использованы в различных областях, где может возникнуть необходимость модифицирования наночастицами, таких как: порошковая металлургия, производство твердых сплавов, строительство (модифицирование бетонов), авиакосмическая промышленность.

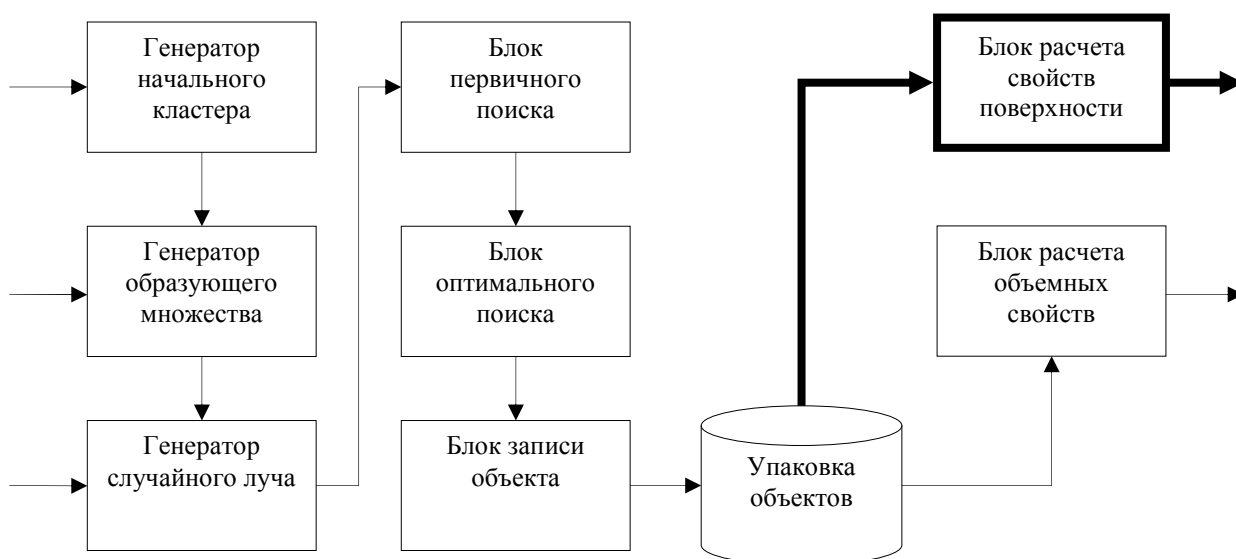


Рисунок 2 – Схема работы программы

Одним из перспективных направлений использования модели является медицина, так как изначально модель направлена на оптимизацию составов бинарной системы диоксида циркония, а, как известно, этот материал является наиболее биосовместимым и в настоящее время широко применяется в протезировании.

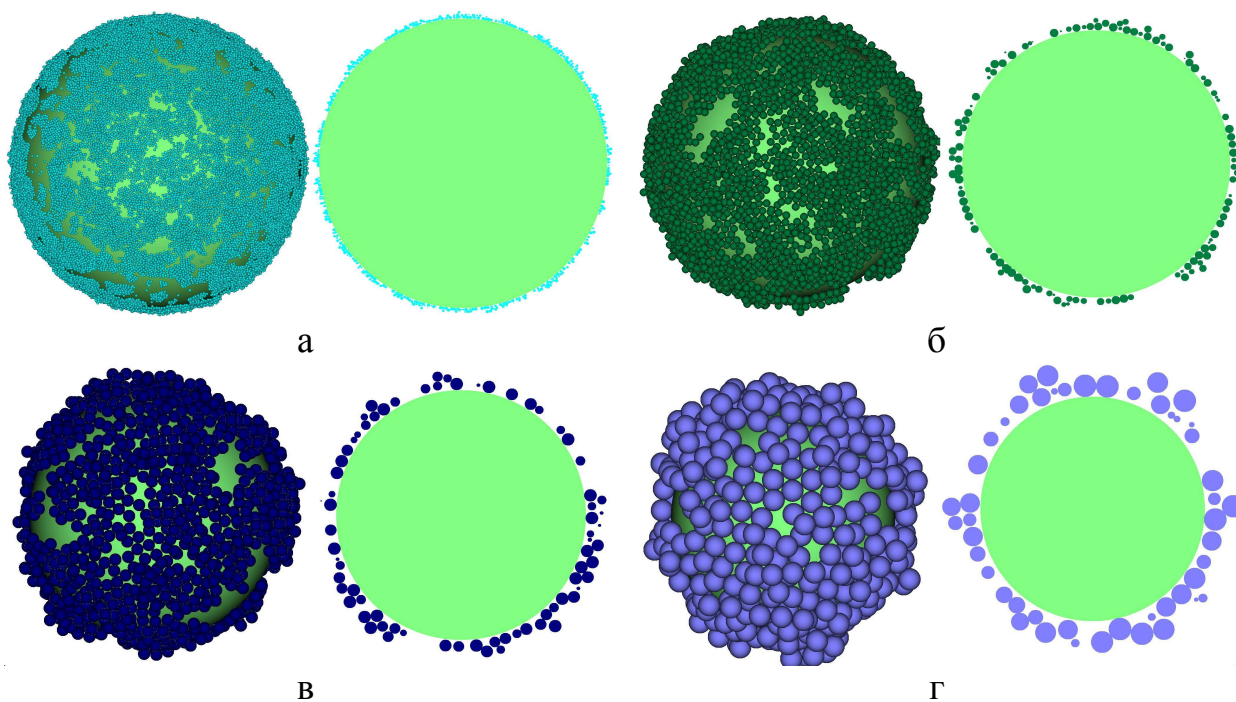


Рисунок 3 – Добавка наночастиц: а – 4 %, б – 12 %, в – 20 %, г – 44 %

Далее во второй главе рассмотрены возможные механизмы, связанные с поведением материалов, модифицированных добавками второй фазы. Отмечено, что модифицирование стабилизированного диоксида циркония нитридом бора не вызывает появления новых фаз при температуре получения композита ниже 1600 °С. Частицы нитрида бора распределяются по матричному компоненту в виде включений. Физический смысл остановки трещины в стабилизированном диоксиде циркония, модифицированном нитридом бора, заключается в совокупности двух эффектов: тетрагонально-моноклинного мартенситного превращения в матрице и остановке трещины на модифицирующем включении. Кроме того, нитрид бора в качестве модифицирующей добавки представляет интерес по причине возможного повышения термической стойкости полученных материалов. По нашим предположениям, при некотором разупрочнении модифицированный нитридом бора частично стабилизированный диоксид циркония сохранит свое основное преимущество в качестве высокопрочного керамического материала, при этом сможет приобрести высокие показатели при термоциклировании. Рассмотрен механизм дисперсного упрочнения керамики на основе диоксида циркония добавкой карбида вольфрама. Данный механизм упрочнения реализуется в композиционном материале ZrO_2-WC . При распространении в материале трещина попадает на зерно карбида вольфрама, обладающее более высоким модулем упругости, чем диоксид циркония. Следовательно, для продолжения движения трещине необходимо либо огибать это включение, либо разбивать его на более мелкие компоненты. Это связано с затратой дополнительной энергии или увеличением деформационных усилий. В этой же главе рассмотрены вопросы получения исходных порошков и подготовки порошковых шихт. Проведен обзор используемого для горячего прессования оборудования, рассмотрена его модернизация, необходимая для реализации поставленных задач. Описаны принципы выбора термомеханических режимов горячего прессования для получения образцов материалов и влияние технологических факторов на свойства получаемой керамики.

В третьей главе рассмотрен фазовый состав, структура и свойства полученных горячепрессованных керамических материалов. Проведенный анализ рентгенограмм всех исследованных керамических материалов показал, что в результате термомеханической обработки не образовалось новых фаз. Данные о структуре и микроструктуре керамики получены методами оптической (инвертированный оптический микроскоп Olympus GX71), растровой электронной (сканирующий электронный микроскоп SIGMA VP) и атомно-силовой микроскопии (сканирующий мультимикроскоп CMM-2000).

Отсутствие видимых зеренных границ (рисунок 4) свидетельствует о высокой плотности полученных образцов керамики. На сканограмме горячепрессованного материала с добавкой карбида вольфрама (рисунки 5, 6) можно отчетливо наблюдать зерна добавки.

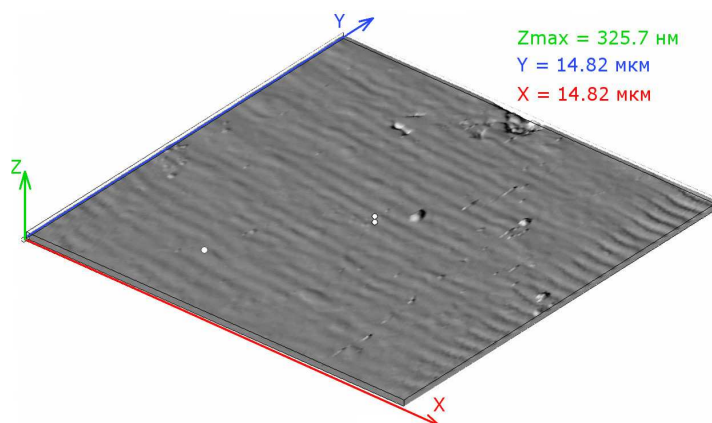


Рисунок 4 - Сканограмма поверхности образца диоксида циркония без добавок

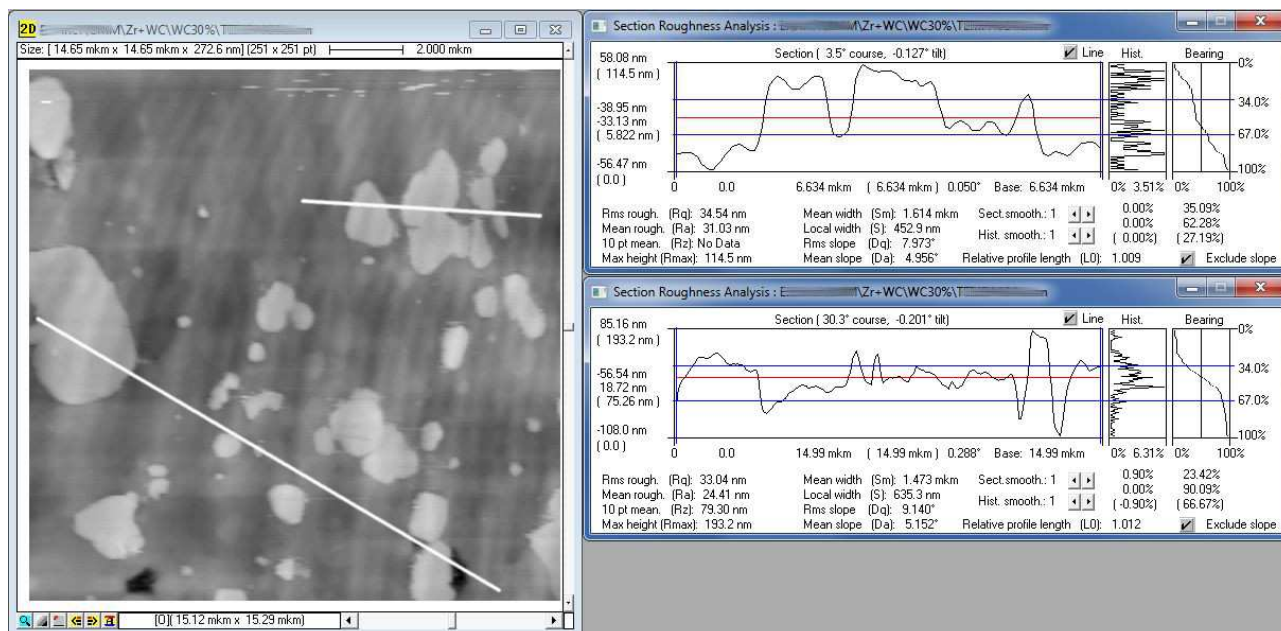


Рисунок 5 – Микроструктура и микрорельеф поверхности композита $70\% \text{ZrO}_2(5\% \text{Y}_2\text{O}_3) + 30\% \text{WC}$

Они равномерно распределены в объеме композитов $\text{ZrO}_2\text{--WC}$ и в отличие от образцов диоксида циркония без добавок WC и диоксида циркония с добавками

наночастиц имеют ярко выраженный рельеф поверхности. Измерены керамические и физико-механические свойства полученных образцов керамики.

Приведены данные о кажущейся плотности, определенной методом гидростатического взвешивания, и пределе прочности при трехточечном изгибе. Для всех исследованных составов горячепрессованных материалов отмечается высокая относительная плотность

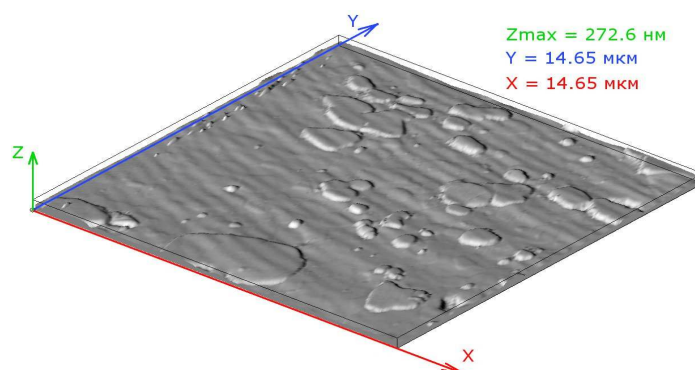


Рисунок 6 - Сканограмма композита
70 % $ZrO_2(5 \% Y_2O_3) + 30 \% WC$

полученной керамики. Добавки наночастиц диоксида циркония (до 30 %) во всем исследованном диапазоне составов не приводят к изменению кажущейся плотности керамики из диоксида циркония, а с увеличением содержания карбида вольфрама кажущаяся плотность керамических образцов ZrO_2-WC линейно возрастает. Кажущаяся плотность композитов ZrO_2-HfO_2 при увеличении содержания HfO_2 от 0 до 100 % возрастает во всем диапазоне и близка к теоретическим значениям. Добавка нитрида бора снижает кажущуюся плотность получаемых композитов ZrO_2-BN , это связано с более низкой плотностью нитрида бора. Для определения прочности керамики использовали стандартную методику измерения предела прочности при трехточечном изгибе. Прочность композитов ZrO_2-BN (рисунок 7) с содержанием до 5 об. % нитрида бора находится практически на уровне оксида циркония без модифицирующих добавок ($\sigma_{изг}$ около 610 МПа) и значительно снижается с увеличением содержания нитрида бора свыше 5 об. %. Измерения предела прочности керамики из диоксида циркония, модифицированной наночастицами диоксида циркония (рисунок 8), адекватным образом подтверждает наши представления о количестве оптимальной добавки. При добавке 5-10 об. % наночастиц наблюдается максимальное увеличение прочностных показателей керамики (прирост до 33 %).

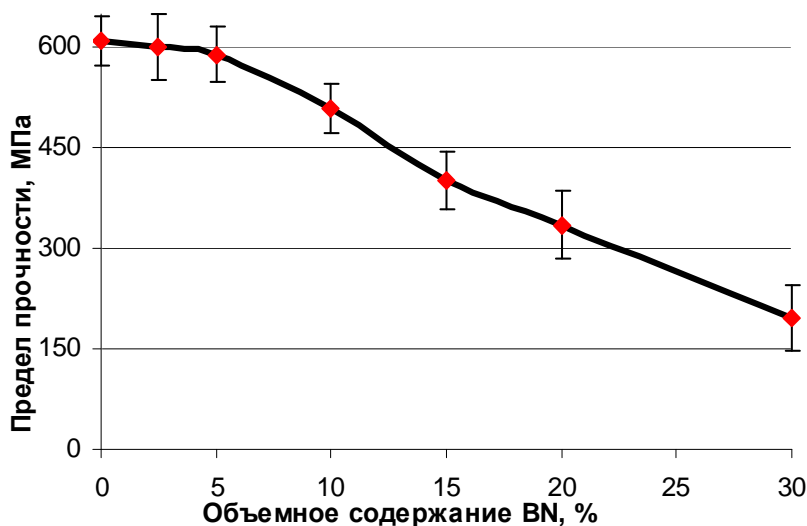


Рисунок 7 – Зависимость предела прочности при изгибе образцов композитов ZrO_2 -BN от содержания нитрида бора

агломераты из наночастиц спекаются на ранних стадиях и нарушают балансовое соотношение между микронными частицами и наночастицами. Некоторое увеличение прочностных свойств при добавке 30 % наночастиц

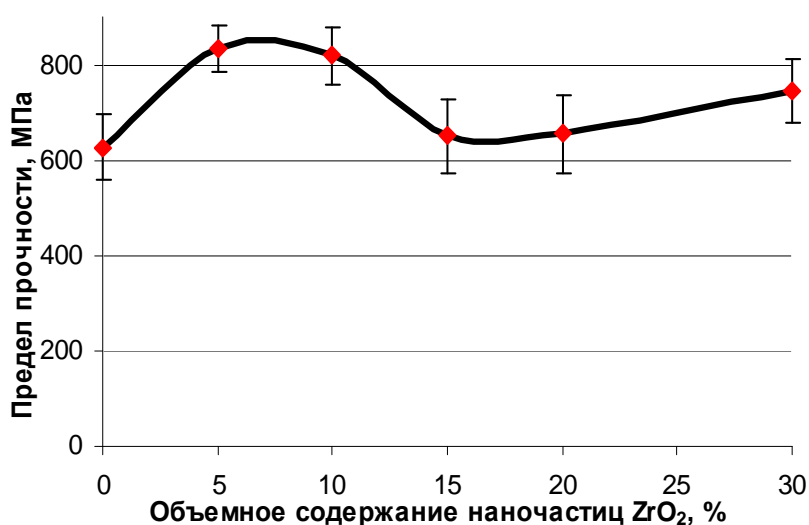


Рисунок 8 – Зависимость предела прочности при изгибе образцов керамики ZrO_2 от содержания нанопорошка оксида циркония

трехточечном изгибе (рисунок 9) показывают, что добавление в диоксид циркония второго компонента в виде мелкодисперсного

Добавка нанопорошка более 10 об. % приводит к снижению показателей прочности до уровня немодифицированного диоксида циркония. Возможно, это связано с агломерацией избыточного количества наночастиц.

При нагреве в ходе горячего прессования

диоксида циркония вероятно вызвано агломерацией наночастиц и тем обстоятельством, что объем агломератов наночастиц начинает превышать свободный объем, характерный для плотнейших упаковок сферических частиц. Результаты измерения предела прочности при

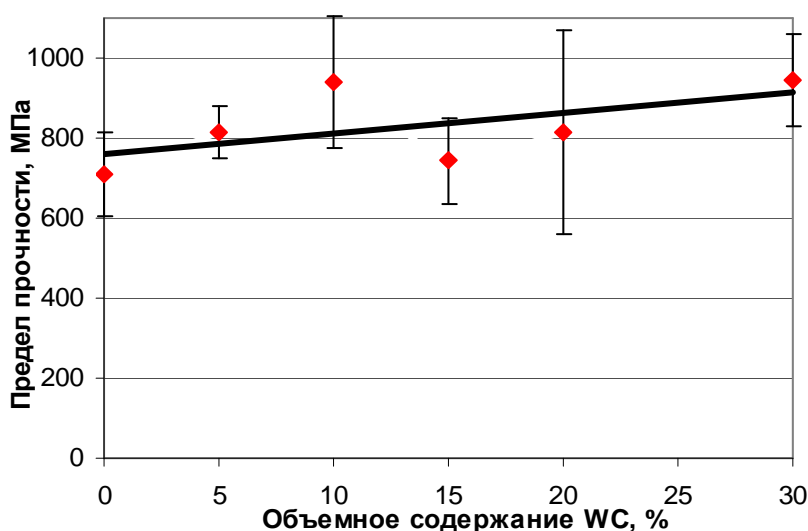


Рисунок 9 – Зависимость предела прочности при изгибе образцов композитов ZrO_2 –WC от содержания карбида вольфрама

прочностных характеристик мы связываем с дисперсным упрочнением керамики за счет введения второго компонента (WC). При этом основным механизмом упрочнения материала, скорее всего, является увеличение трещиностойкости. Зависимости предела прочности образцов композитов ZrO_2 – HfO_2 от содержания оксида гафния и температуры горячего прессования изменяются сложным образом (рисунок 10). Так, для образцов композитов

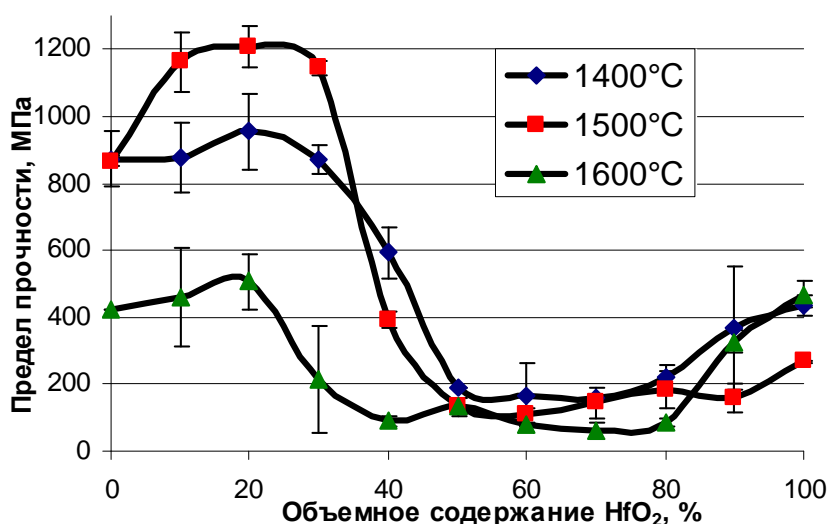
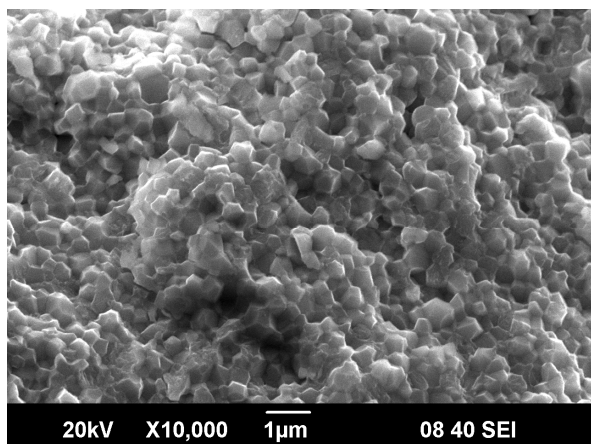


Рисунок 10 – Зависимости предела прочности при изгибе образцов композитов ZrO_2 – HfO_2 от содержания оксида гафния и температуры горячего прессования

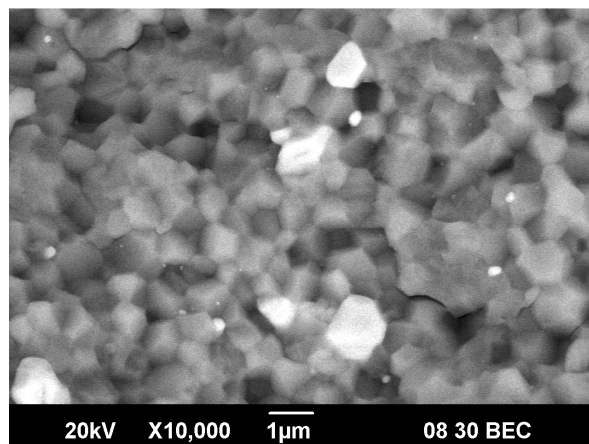
тетрагонально-моноклинного перехода, сопровождающегося увеличением

порошка карбида вольфрама повышает прочностные свойства полученной керамики даже при небольшом содержании добавки (5-10 об. %). Максимальное значение прочности получено при добавке 30 об. % WC. В этом случае увеличение трансформационного упрочнения матрицы композита из диоксида циркония за счет

объема. При добавках HfO_2 свыше 30 % наблюдается спад прочностных характеристик, который может быть объяснен с использованием теории перколяции, а именно, создании непрерывного кластера из диоксида гафния, обладающего меньшей прочностью по сравнению с диоксидом циркония. Однако, введение более 80-90 об. % диоксида гафния в данную оксидную систему также приводит к увеличению прочностных свойств, но более слабому. Можно предположить, что это связано с переходом диоксида гафния из моноклинной фазы в тетрагональную. В этой же главе при помощи растровой электронной микроскопии получены изображения микроструктуры поверхности излома образцов материалов. Горячепрессованные образцы керамики из диоксида циркония, модифицированной добавками нанопорошков (рисунок 11), имеют однородную мелкозернистую структуру и межкристаллитный излом. Такая закономерность наблюдается во всем исследованном диапазоне добавок нанопорошков.



а



б

Рисунок 11 – Микроструктура поверхности излома образцов горячепрессованной керамики: а – ZrO_2 с добавкой 5 % нанопорошка ZrO_2 , б – ZrO_2 с добавкой WC 10 об. %

Микроструктура поверхности излома горячепрессованной керамики из диоксида циркония с добавкой карбида вольфрама подтверждает правильность выбранных режимов термомеханической обработки и смешения порошковых шихт. Наблюдается равномерное распределение карбида вольфрама в матрице диоксида циркония. Излом происходит по межзеренной границе. В некоторых

случаях можно наблюдать распространение излома по транскристаллитному механизму по зернам карбида вольфрама, скорее всего, это связано с различными коэффициентами термического расширения и модулями упругости диоксида циркония и карбида вольфрама.

В четвертой главе рассмотрены возможные сферы практического использования разработанных материалов и технологии их получения. Приведены разработанные оптимальные технологические схемы получения методом горячего прессования керамики из диоксида циркония, модифицированной добавками нанопорошков (рисунок 12), а также ряда композитов на основе диоксида циркония.

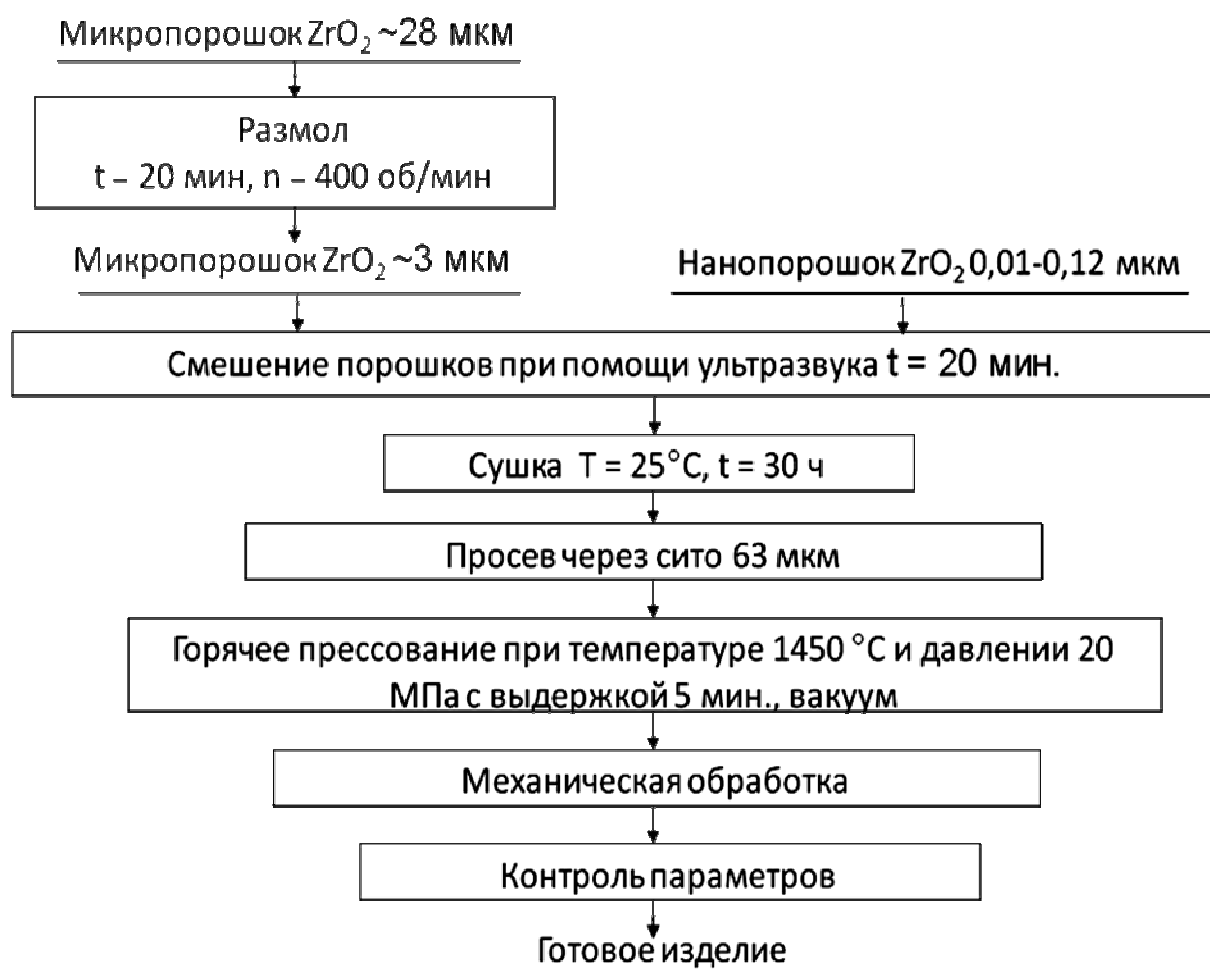


Рисунок 12 – Технологическая схема получения керамических материалов из диоксида циркония с добавками нанопорошков диоксида циркония

Показаны преимущества использования керамики на основе диоксида циркония для изготовления волоочильного инструмента. По разработанным оптимальным технологическим схемам методом горячего прессования были получены керамические втулки для протяжки цельнотянутых труб (рисунок 13), которые успешно прошли испытания на ОАО «Первоуральский новотрубный завод». Испытания проведены при изготовлении труб из стали 08X18H10T размером вн.16x2,0x7000 мм. Изготовлена партия труб в количестве 497 метров (71 шт.). Внутренняя поверхность труб однородна и не имеет дефектов. Трубы полностью соответствуют требованиям ГОСТ 9941-81. Имеется акт испытаний. В качестве еще одной области применения рассмотрена стоматология, где керамику из диоксида циркония в последние годы начали широко применять для изготовления зубных протезов. Диоксид циркония является гипоаллергенным материалом, и по биосовместимости значительно превосходит любые сплавы, включая золото. В рамках данной работы нами изготовлены образцы керамических блоков-заготовок из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония для создания из них зубных коронок по CAD/CAM технологии (рисунок 14). Особенностью данного вида керамических блоков является малая плотность в диапазоне от 40 до 50 % от теоретической, это связано с необходимостью дальнейшей высокоточной механической обработки.



Рисунок 13 – Втулка для волочения цельнотянутых нержавеющей труб



Рисунок 14 – Образцы зубных коронок из диоксида циркония для стоматологического протезирования

В заключении обобщены полученные результаты, представлены выводы по работе и даны рекомендации по оптимальному количеству добавок исследованных модифицирующих компонентов.

Выводы:

1. Разработаны технологические схемы и режимы получения методом горячего прессования керамических материалов на основе диоксида циркония, модифицированных добавками нанопорошков диоксида циркония.

2. Разработаны технологические схемы и режимы получения методом горячего прессования композитов на основе диоксида циркония, модифицированных добавками карбида вольфрама, диоксида гафния, нитрида бора.

3. Установлено, что добавка 5-10 % нанопорошка диоксида циркония в порошковые шихты из микропорошка диоксида циркония значительно (до 33 %) повышает прочностные свойства получаемого керамического материала.

4. Определены фазовые составы, микроструктура и основные физико-химические свойства впервые полученных высокоплотных горячепрессованных композиционных материалов систем ZrO_2-WC , ZrO_2-HfO_2 .

5. Выявлено, что добавление 5-30 об. % карбида вольфрама в матрицу из диоксида циркония повышает прочностные свойства получаемых композиционных керамических материалов. Максимальное значение прочности получено при добавке 30 об. % WC .

6. Установлено, что наиболее высокая прочность композитов системы ZrO_2-HfO_2 отмечается при содержании HfO_2 от 10 до 30 об. % и температуре горячего прессования 1500 °С. Дальнейшее увеличение содержания HfO_2 приводит к снижению прочностных свойств керамики.

7. Разработана математическая модель для расчета оптимального количества добавки нанопорошков различной крупности в порошковые шихты из частиц микронных размеров.

8. Модернизирована система измерения температуры горячего прессования, повышена точность измерения температуры, разработана и

изготовлена из углерод-углеродных материалов новая конструкция тепловой изоляции установки горячего прессования УГП-2 для расширения технологических возможностей метода горячего прессования.

9. В прилагаемом к настоящей работе акте испытаний на ОАО «Первоуральский новотрубный завод» подтверждена возможность эффективного практического использования разработанных керамических материалов как конструкционных износостойких для изготовления волоочильного инструмента, применяемого при производстве цельнотянутых труб из нержавеющей стали.

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК

1. Карташов, В. В. Высокопрочная керамика на основе диоксида циркония: получение и свойства [Текст] / В. В. Карташов, Э. И. Денисова, А. В. Власов, Д. К. Алешин, А. А. Блиничев // Новые огнеупоры. - 2010, - № 7, - С. 19-22.
2. Карташов, В. В. Наномодифицированные оксидные керамические материалы [Текст] / В. В. Карташов, А. Р. Бекетов, А. В. Власов // Химическая технология. - 2009, - № 4, - С. 211-214.
3. Власов, А. В. Упрочнение корундовой керамики добавками нанопорошков [Текст] / А. В. Власов, И. Р. Мухаметдинов, Э. И. Денисова, В. В. Карташов, И. В. Чернецкий // Новые огнеупоры. - 2010, - № 4, - С. 89-91.

Другие публикации по теме диссертационного исследования

4. Карташов, В. В. Наномодифицированные оксидные керамические материалы [Текст] / В. В. Карташов, А. В. Власов, Э. И. Денисова, Д. К. Алешин // VI научно техническая конференция ОАО «ОКБ «Новатор» (24-26 марта 2008, Екатеринбург). - С. 91-92.
5. Власов, А. В. Технологические особенности получения наномодифицированной оксидной керамики [Текст] / А. В. Власов, И. В. Чернецкий, В. В. Карташов // Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии XI международная научная конференция. Сборник тезисов докладов – Ставрополь, ФГБОУ ВПО СевКавГТУ, 2012. - С. 198-200.

6. Чернецкий, И. В. Упрочнение керамики на основе оксида циркония добавками нанопорошков [Текст] / И. В. Чернецкий, А. В. Власов // Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии XI международная научная конференция. Сборник тезисов докладов – Ставрополь, ФГБОУ ВПО СевКавГТУ, 2012. - С. 275-276.
7. Карташов, В. В. Упрочнение оксидциркониевой керамики добавками нанопорошков [Текст] / В. В. Карташов, И. В. Чернецкий, А. В. Власов, Э. И. Денисова // Наука и технологии. Тезисы докладов XXXIII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий. Миасс: МСНТ, 2013. - С.28.
8. Карташов, В. В. Получение нанопорошков на основе диоксида гафния и стабилизированного диоксида циркония для модифицирования керамических материалов [Текст] / В. В. Карташов, Э. И. Денисова, И. В. Чернецкий, А. В. Власов, И. А. Бормотова // Наука и технологии. Тезисы докладов XXXIII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий. Миасс: МСНТ, 2013. - С.28.
9. Чернецкий, И. В. Features the introduction of additives nanopowder Al_2O_3 in the production of ceramic materials based YSZ [Текст] / I. V. Chernetskiy, A. V. Vlasov, V. V. Kartashov // 3rd Nanomaterials and Nanotechnology Meeting (Nano Ostrava 2013). VSB-TU Ostrava (Czech Republic) 2013. - PP-13. P.43.
10. Власов, А. В. Preparation and properties study of ceramic materials under hot pressure YSZ-WC [Текст] / A. V. Vlasov, I. V. Chernetskiy, V. V. Kartashov // 3rd Nanomaterials and Nanotechnology Meeting (Nano Ostrava 2013). VSB-TU Ostrava (Czech Republic) 2013. - PP-23. P.54.
11. Власов, А. В. Моделирование бинарной системы порошок – нанопорошок [Текст] / А. В. Власов, И. В. Чернецкий, В. В. Карташов, Р. М. Кадушников, В. В. Мизгулин, // Нанотехнология в теории и практике. Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием (Казань, 2013). - С. 50-53.

12. Чернецкий, И. В. Особенности смешения нанопорошков и порошков микронной крупности [Текст] / И. В. Чернецкий, А. В. Власов, В. В. Карташов // Нанотехнология в теории и практике. Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием (Казань, 2013). - С. 143.

Подписано в печать 26.11.2013 Формат 60х84 1/16
Бумага писчая. Печать на ризографе. Усл.печ.л. 1,3
Тираж 100 экз. Заказ 4949.

Отпечатано в типографии
ООО «Издательство УМЦ УПИ»
г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2
Тел.: (343) 362-91-16, 362-91-17