

## ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ЧАСТИЦ НЕКОТОРЫХ СОСТАВОВ В СИСТЕМЕ $(Al_2O_3 - ZrO_2) Y_2O_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВОВ

© Ю. Н. ВИЛЬК, Е. А. ИЛЬИН, А. Ю. ТИМОФЕЕВ, С. С. СЕМЕНОВ (ЦНИИМ), В. С. НИСС, Ю. Г. АЛЕКСЕЕВ, В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ (БПИ)

Из композиций на основе диоксида циркония практический интерес могут представлять композиции диоксида циркония, частично стабилизированного  $Y_2O_3$ , с оксидом алюминия вблизи их эвтектического состава<sup>\*1</sup>.

С целью получения быстро закристаллизованных частиц подобных расплавов с большим количеством дефектов была разработана установка по получению частиц при высокоскоростной кристаллизации из расплавов (ВЗР), показанная на рис. 1. На установке сбрикетированные образцы указанных составов в системе  $(Al_2O_3 - ZrO_2) Y_2O_3$  с помощью графитового нагревателя расплавляли в молибденовом тигле. Температура нагревателя установки не превышала 2500 К, поэтому на ней нельзя было плавить составы, находящиеся вдали от предполагаемого эвтектического состава. Этим и объясняется выбор составов, содержавших 30 и 45 %<sup>\*2</sup> диоксида циркония. Из тигля через отверстие диам. 8 мм расплав порционной вытекал на два горизонтально расположенных диска с билами, из которых нижний диам. 0,5 м вращался с частотой до 8 тыс. об/мин, а верхний был закреплен стационарно. Расплав через центральное отверстие между дисками-активаторами попадал на нижний диск, охлаждался водой, закаливался, а образующиеся при этом частицы подвергались многократному соударению одна о другую и о била диска.

\*1 Волкова И. Ю., Семенов С. С., Гропянов В. М. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1986. Т. 29. № 3. С. 76—79.

\*2 Здесь и далее указаны массовые доли.

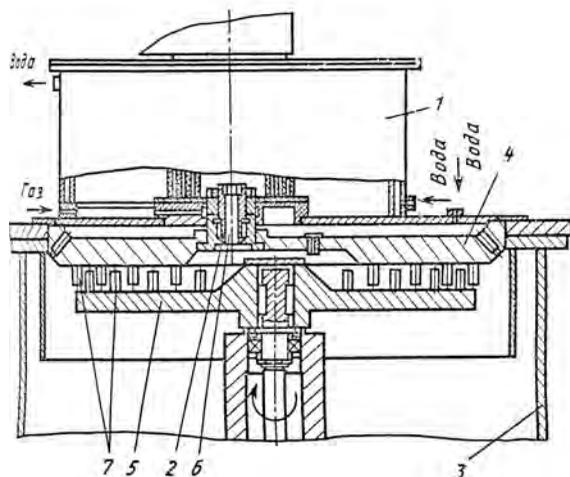


Рис. 1. Установка для высокоскоростной закалки из расплавов: 1 — корпус нагревательной камеры; 2 — воздушная распылительная форсунка; 3 — корпус закалочной камеры; 4 — верхний неподвижный диск; 5 — нижний подвижный диск; 6 — отверстие для ввода расплава к дискам; 7 — била-активаторы

Частицы получаемого материала в основном имели правильную сферическую форму. Распределение их по фракциям показано на рис. 2. На рис. 3 представлена микроструктура частицы, полученной методом ВЗР, а также для сравнения частицы такого же состава, полученной плавлением и обычной закалкой.

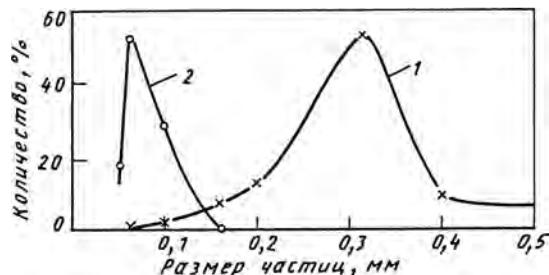


Рис. 2. Распределение сфер, получаемых методом ВЗР, по размерам:

1 — состав шихты (45 %  $ZrO_2 - 55\% Al_2O_3$ ) + 2,5 %  $Y_2O_3$ ,  $v = 8000$  об/мин; 2 — состав шихты (30 %  $ZrO_2 - 70\% Al_2O_3$ ) + 2,5 %  $Y_2O_3$ ,  $v = 20\ 000$  об/мин

Предполагалось, что с целью получения порошков для изготовления керамических деталей сферические частицы необходимо измельчать в вибромельницах в течение не менее 60 ч.

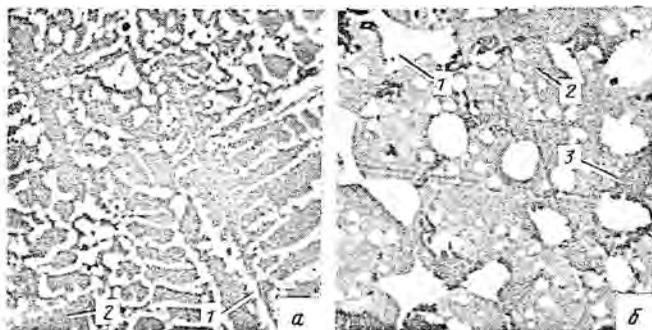


Рис. 3. Микроструктура плавленных частиц состава (30 %  $ZrO_2 - 70\% Al_2O_3$ ) + 2,5 %  $Y_2O_3$ : а — после ВЗР: 1 — эвтектика  $[Al_2O_3 + ZrO_2(Y_2O_3)]$ ; 2 —  $Al_2O_3$ ; б — застывшая капля после плавления (без ВЗР): 1 —  $ZrO_2(Y_2O_3)$ ; 2 —  $Al_2O_3$ ; 3 — эвтектика  $[Al_2O_3 + ZrO_2(Y_2O_3)] \times 1200$

Результаты седиментационных исследований таких порошков представлены на рис. 4. Частицы (сферы), скорость охлаждения (кристаллизации) которых ниже, менее прочны (кривые 1, 2) и поэтому подверглись более интенсивному измельчению. Однако удельная поверхность полученных вибропомолом порошков находилась в пределах 2,9—3,1 м<sup>2</sup>/г, т. е. частицы порошков в основном крупные. Это объяснялось высокой прочностью сфер, что в дальнейшем при изготовлении изделий из таких порошков безусловно могло ска-

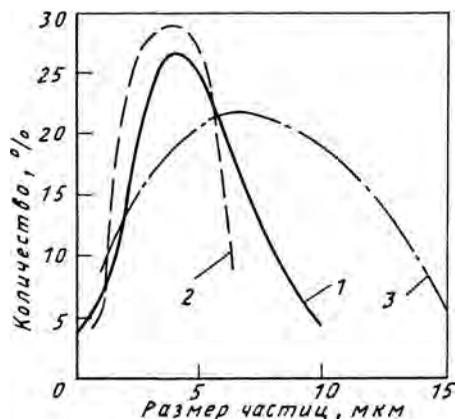


Рис. 4. Седиментационные кривые порошков после вибропомола гранул, полученных методом ВЗР:

1 — состав (30 %  $ZrO_2$  — 70 %  $Al_2O_3$ ) + 2,5 %  $Y_2O_3$ ,  $v = 8000$  об/мин; 2 — состав (45 %  $ZrO_2$  — 55 %  $Al_2O_3$ ) + 2,5 %  $Y_2O_3$ ,  $v = 8000$  об/мин; 3 — состав (30 %  $ZrO_2$  — 70 %  $Al_2O_3$ ) + 2,5 %  $Y_2O_3$ ,  $v = 20000$  об/мин

зываются на прочностных свойствах этих изделий. Поэтому с целью повышения физико-механических свойств изделий основные усилия были направлены на уменьшение размера исходных частиц порошков до 0,5 мкм и, как следствие, на увеличение удельной поверхности порошков.

С этой целью были применены более высокоэнергетические методы измельчения порошков. Исследования проведены на частицах составов (70 %  $Al_2O_3$  — 30 %  $ZrO_2$ ) + 2,5 %  $Y_2O_3$ ; (70 %  $Al_2O_3$  — 30 %  $ZrO_2$ ) + 2,0 %  $Y_2O_3$ ; (55 %  $Al_2O_3$  — 45 %  $ZrO_2$ ) + 2,0 %  $Y_2O_3$ , полученных методом ВЗР.

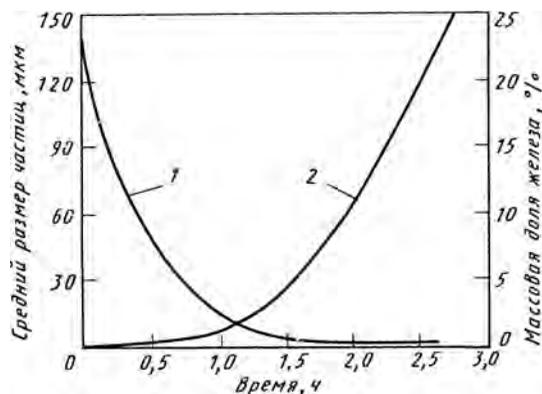


Рис. 5. Средний размер частиц порошка состава (70 %  $Al_2O_3$  — 30 %  $ZrO_2$ ) + 2,5 %  $Y_2O_3$  (1) и количество намолотого железа (2) в зависимости от времени атриторного помола

Для большего измельчения после плавления и закалки частицы материала состава (70 %  $Al_2O_3$  — 30 %  $ZrO_2$ ) + 2,5 %  $Y_2O_3$  подвергли атриторному помолу. На рис. 5 показаны средний размер частиц и количество намолотого железа в зависимости от времени помола. Интенсивный размол происходил в течение первого часа работы атритора. Количество намолотого железа при этом не превышало 1 %. Затем наступал катастрофический намол железа и измельчение практически прекращалось. Поэтому был

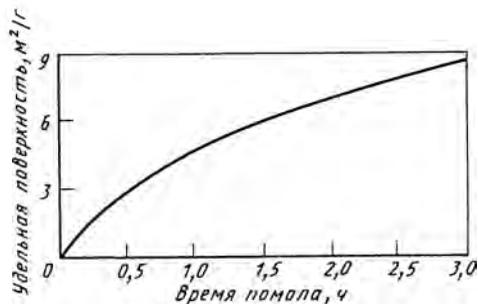


Рис. 6. Влияние времени помола порошка состава (55 %  $Al_2O_3$  — 45 %  $ZrO_2$ ) + 2,0 %  $Y_2O_3$  на его удельную поверхность

применен комбинированный метод измельчения частиц после ВЗР.

На рис. 6 представлена зависимость удельной поверхности предварительно измельченного в вибромельнице (40 ч), а затем дополнительно намолотого в атриторе порошка состава (55 %  $Al_2O_3$  — 45 %  $ZrO_2$ ) + 2,0 %  $Y_2O_3$  от времени помола. Помол происходил без скачков, удельная поверхность увеличилась до 9 м²/г. Количество намолотого железа достигало 3—4 %. Однако силу того что и в этом случае средний размер частиц после помола был все еще достаточно большим, была использована дополнительная обработка порошка взрывом с последующим атриторным измельчением.

В процессе обработки взрывом наблюдали измельчение частиц порошка, насыщение их структуры дефектами кристаллического строения и обилие заторможенных трещин на границах зерен. Последующий атриторный помол позволил осуществить интенсивное измельчение порошка и внесенным дефектам и обеспечил получение частиц материала размерами 1 мкм и менее, удельная поверхность порошков после таких последовательных обработок достигла 15 м²/г. Однако этот результат был получен за счет увеличения доли мелких частиц размерами 0,1—0,3 мкм при сохранении до 20—25 % крупных частиц с размерами лежащими в области 1—1,2 мкм. Обеспечение выхода порошка полностью с размером частиц не более 1 мкм было достигнуто лишь при увеличении энергонапряженности повторного атриторного помола.

Так, после атритора с угловой скоростью 100—150 град·с<sup>-1</sup> на импелере из исходного порошка состава (55 %  $Al_2O_3$  — 45 %  $ZrO_2$ ) + 2,0 %  $Y_2O_3$  удавалось получать порошок с величиной удельной поверхности, достигающей 20 м²/г. Помол вели железными шарами диам. 3 мм в среде этилового спирта с последующей отмывкой порошка от железа.

Таким образом, порошки с величиной удельной поверхности до 20 м²/г и с эквивалентным диаметром частиц около 95 нм из высокопрочных гранул указанного состава в системе ( $Al_2O_3$  —  $ZrO_2$ ) +  $Y_2O_3$ , закristализованных по технологии ВЗР, удавалось получить, только при помощи комбинированный метод измельчения: вибропомол (до 60 ч), последующий атриторный помол (до 3 ч), обработка взрывом и повторный помол в высокоэнергетическом атриторе.