

Челябинский государственный технический университет

На правах рукописи

ПОПОВА Татьяна Вадимовна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИИ
В ЦИРКОНИЕВОМ ЭЛЕКТРОКОРУНДЕ

Специальность 02.00.04.- "Физическая химия"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск - 1994

Работа выполнена на кафедре "Физико-химические исследования металлургических процессов" Челябинского государственного технического университета.

- Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор МИХАЙЛОВ Г.Г.
- Научный консультант - кандидат технических наук,
доцент КУЗНЕЦОВ Ю.С.
- Официальные оппоненты: доктор технических наук,
член - корреспондент РАН,
профессор Счастливец В.М.;
кандидат технических наук,
Козлов Ю.Е.
- Ведущее предприятие: Челябинское абразивное
производственное объединение

Защита состоится 18 мая 1994 г., в 14.00 ,
на заседании специализированного совета Д 053.13.03
при Челябинском государственном техническом университете.

Адрес: 454080, г.Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76,
ЧГТУ, Ученый Совет университета, тел.39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЧГТУ.

Автореферат разослан 15 апреля 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
канд.физ.-мат.наук

Баскачко В.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Циркониевый электрокорунд (ЭЦ), получаемый плавкой в электродуговой печи и содержащий 23-25% ZrO_2 , до 4% оксидов титана, кальция, кремния, остальное Al_2O_3 , используется в настоящее время в качестве абразивного материала для силового шлифования. Необходимые служебные характеристики зерна ЭЦ обеспечиваются не только его химическим составом, но и строго определенной технологией плавки и кристаллизации расплава.

Актуальность выполненной работы определяется необходимостью оптимизации параметров технологии ЭЦ.

Цель работы состояла:

- в установлении характера, кинетики и степени полиморфных превращений диоксида циркония при отжиге ЭЦ, метастабильное состояние которого является следствием кристаллизации тонкого слоя расплава на массивной металлической пластине и быстрого охлаждения пластины после кристаллизации;
- в определении влияния на фазовый состав ЭЦ присутствующих примесей и присадки алюминия в расплав перед выпуском;
- в установлении нестехиометрии расплава ЭЦ и влияние ее на фазовый состав материала;
- в разработке метода ударного теста, позволяющего адекватно оценивать служебные свойства абразивного зерна.

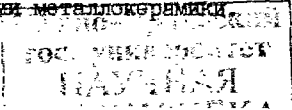
Научная новизна.

1. Установлено образование метастабильных растворов оксидов Al_2O_3 , TiO_2 , MgO и других в нестехиометрическом диоксиде циркония при быстрой кристаллизации.

2. Изучены процессы старения метастабильного материала при отжиге, определены нужные режимы охлаждения пластины после кристаллизации или режимы отжига зерна ЭЦ, обеспечивающие оптимальный фазовый состав.

3. Установлено влияние фазового состава материала на прочность.

Практическая ценность. Результаты выполненной работы позволяют обоснованно корректировать существующую технологию и получать зерновой материал с оптимальным фазовым составом, не уступающий по служебным характеристикам импортным аналогам. Уникальные свойства делают возможным применение зерна ЭЦ в качестве тугоплавкого наполнителя при изготовлении металлокерамики



Апробация работы и публикации. Результаты исследований использованы для корректировки технологии плавки и разливки широниевого электрокорунда на Челябинском абразивном заводе. Некоторые результаты работы доложены на Всесоюзном семинаре "Применение результатов физико-химических исследований металлургических расплавов для разработки металлургических технологий" (Челябинск, 1985), на VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, 1986) и ежегодных научно-технических конференциях ЧТУ в 1988-1993 годах. Основные результаты изложены в 5 печатных работах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, двух разделов, выводов и списка цитируемых источников; изложена на 170 страницах, включает 52 рисунка и 17 таблиц. В библиографическом списке 121 наименование литературных источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность выполненной работы, обусловленная увеличивающейся значимостью керамических материалов в технике и, в частности, абразивной обработки в операциях передела и при изготовлении изделий из конструкционных материалов с повышенной прочностью, твердостью и износостойкостью. Именно абразивная обработка обеспечивает высокую производительность, точность, качество поверхности, поэтому уровень развития машиностроения оценивается и степенью использования шлифовальных операций. Преимущества абразивной обработки проявляются при достаточном ассортименте и качестве абразивных материалов и инструмента.

В первом разделе приводится обзор литературных данных по содержащей диоксид циркония керамике, отмечена необходимость понимания взаимосвязи между химическим составом, технологией изготовления, фазовым составом и свойствами керамических материалов.

Основной недостаток керамических материалов - хрупкость. Повысить вязкость разрушения можно различными способами.

1. Введением мелких частиц второй фазы, диспергированных в матрице и тормозящих развитие трещин.
2. Получением при синтезе керамики сетки микротрещин, обеспечивающих ветвление трещины при ее распространении.
3. Созданием "процессных зон" - зон фазовых превращений ($T \rightarrow M$ превращение частиц ZrO_2), потекание которых провоцируется у кон-

чика распространяющейся трещины и требует затраты энергии

4. Предварительным созданием сжимающих напряжений, способствующих "закрытию" трещины.

Технологическая организация таких процессов предполагает знание решающих микроструктурных изменений и возможность управлять ими. Особенно интенсивно и успешно в последние годы занимаются созданием и совершенствованием цирконий-упрочненной керамики, у которой улучшение механических свойств достигается в результате мартенситного, протекающего с увеличением объема, тетрагонально-моноклинного ($T \rightarrow M$) фазового перехода частиц ZrO_2 , диспергированных в керамической матрице (чаще всего $\alpha-Al_2O_3$).

Чистый твердый диоксид циркония существует в трех полиморфных модификациях: высокотемпературная кубическая фаза имеет флюоритную структуру ($Fm\bar{3}m$); тетрагональная и моноклинная фазы имеют искаженные варианты этой структуры ($P4_2/nms$ и $P2_1/c$).

Тетрагонально-моноклинное превращение - мартенситное, бездиффузионное, атермическое, обратимое и связано с большими объемными изменениями. Механизм мартенситного $T \rightarrow M$ превращения до сих пор изучается. Классическая теория зародышеобразования не объясняет величины температуры начала превращения M_s . Предполагают, что она зависит от величины и формы частиц ZrO_2 , содержания в них легирующих оксидов, от природы окружающей матрицы и наличия внутренних напряжений, от структуры межфазных поверхностей между частицами ZrO_2 и матрицей. Таким образом, при синтезе керамики с диспергированными частицами ZrO_2 температурой $T \rightarrow M$ превращения можно управлять, и возникает возможность создавать в материале нужное распределение сжимающих напряжений, влияющих на прочность материала.

Во втором разделе, состоящем из пяти глав, изложены результаты экспериментальных исследований физико-химических и прочностных свойств циркониевого электрокорунда.

Как и всякая содержащая ZrO_2 керамика ЭЦ является уникальным материалом для реализации всех механизмов повышения прочностных и ударных характеристик с использованием всех способов воздействия на фазовый состав диоксида циркония. Получение термодинамически стабильных при низких температурах высокотемпературных модификаций диоксида циркония в составе ЭЦ возможно введением растворяющихся в ZrO_2 оксидов иттрия и редкоземельных металлов. Способов сохранения до низких температур метастабильной тетрагональ-

ного ZrO_2 несколько и все они определяются условиями синтеза ЭЦ. Многочисленные технологические факторы, влияющие на физико-химические и прочностные свойства зерна ЭЦ до настоящего времени строго не классифицированы с учетом специфики процесса его получения, некоторые факторы оцениваются неполно, а порой вообще остаются без внимания.

Исследование материалов промышленных и лабораторных плавок.

Исследовались образцы промышленных плавок циркониевого электрокорунда Челябинского абразивного производственного объединения (ЧАПО) разных лет. Химический и фазовый составы исследованных образцов ЭЦ промышленных плавок приведены в табл.1. Заслуживают внимания и исследовались образцы пластин, полученных в лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института абразивов и шлифования (ВНИИШ) г.Санкт-Петербурга из расплавов ЭЦ с различными добавками алюминия, оксидов магния и титана. Часть плавок ЭЦ охлаждалась на пластинчатом кристаллизаторе, подобном используемому на ЧАПО, когда за 6-7 минут пластина охлаждалась на воздухе до примерно 200-300°C, другая - в щелевом кристаллизаторе. Щелевой кристаллизатор представлял собой пакет графитовых пластин. До комнатной температуры пластина ЭЦ в таком кристаллизаторе охлаждалась более 20 часов. Шихтовка плавок и результаты рентгенофазового и дивертографического анализов полученных материалов приведены в табл.2.

Фазовый анализ. Концентрации моноклинной и высокотемпературных тетрагональной и кубической модификаций ZrO_2 определялись рентгенофазовым анализом с использованием различных методик расчета и способов приготовления образцов исследуемых материалов. Нами съемка рентгенограмм проводилась методом сканирования по точкам в отфильтрованном SiK_{α} излучении на дифрактометре ДРОН-3М. Дифрактометр управлялся компьютером IBM/AT, который производил и расчет интегральных интенсивностей. Для расчета $M-ZrO_2$ в образцах циркониевого электрокорунда (и в пластине, и в порошке) использовалось соотношение

$$X_M = \frac{I_{11\bar{1}}^M}{I_{11\bar{1}}^M + I_{111}^{BT}} \quad (1)$$

где $I_{11\bar{1}}^M$ и I_{111}^{BT} интегральные интенсивности рефлексов моноклинной и высокотемпературных (кубической и тетрагональной) модификаций ZrO_2 . Связка анализов стандартных образцов по сравнению с шихтов-

Таблица 1

Химический и фазовый составы материалов промышленных плавов

Год и условия плавки	Образец	Способ внесения металлического алюминия	Химический состав, мас.%					Доля M-ZrO ₂ от общего, мас.%	Индекс нестехиометрии
			Al ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	MgO	TiO ₂		
1985, печь №5, слитковый	Зерно №320, А-3	порошковый Al	-	23,8	-	-	-	46	0,109
1988-91, печь №4	Пластина 01.90, П-1	порошковый Al	-	23,8	-	-	-	следы	0,165
	Зерно №125, 04.89, А-1	разовая присадка за 5-10 минут	-	21,3	-	-	-	19	0,172
	Зерно №160, 04.89, А-2	до конца плавки	-	23,5	-	-	-	19	0,177
1992-93, печь №4	Зерно №250, ЭЦ-4	чушковый Al	71,64	26,75	0,48	0,22	1,04	86	0,051
	Зерно №250, ЭЦ-40	чушковый Al	76,4	22,4	0,07	0,10	0,50	41	0,103
	Зерно №250, ЭЦ-66	чушковый Al	-	22,95	-	-	0,45	30	0,111
	Зерно №250, ЭЦ-101	чушковый Al	72,6	25,08	0,21	0,17	0,42	80	0,082
	Зерно 250, ЭЦ-110	чушковый Al	74,10	23,41	0,10	0,07	0,36	85	0,081

Таблица 2

Шихтовка и фазовый состав образцов лабораторных плавок ЭЦ

Образец	Состав шихты, мас.%			Присадки, мас.%			Тип кристаллизатора	Доля М-ZrO ₂ от общего, мас.%	Индекс нестехиометрии
	глинозем	бадделейт	техн. ZrO ₂	мет Al	MgO	TiO ₂			
ЭЦЛ-1	73	27	-	0	-	-	щелевой	85	0,015
ЭЦЛ-2	73	27	-	0,5	-	-	щелевой	74	0,024
ЭЦЛ-3	73	27	-	1,0	-	-	щелевой	65	0,077
ЭЦЛ-4	73	27	-	1,5	-	-	щелевой	44	0,120
ЭЦЛ-5	73	27	-	2,0	-	-	щелевой	25	0,135
ЭЦЛ-7	73	27	-	1,0	-	1,0	пластинчатый	74	0,051
ЭЦЛ-9	73	27	-	1,0	-	3,0	пластинчатый	38	0,078
ЭЦЛ-14	73	-	27	1,0	1,0	-	пластинчатый	73	0,040
ЭЦЛ-15	73	-	27	1,0	2,0	-	пластинчатый	60	0,033
ЭЦЛ-16	73	-	27	1,0	3,0	-	пластинчатый	55	0,056
ЭЦЛ-17	73	27	-	1,0	-	-	пластинчатый	73	0,045
ЭЦЛ-18	73	27	-	2,0	-	-	пластинчатый	21	0,097
ЭЦЛ-23	73	27	-	3,0	-	-	пластинчатый	7	0,159
ЭЦЛ-24	73	27	-	3,0	1,0	-	пластинчатый	11	-
ЭЦЛ-25	73	27	-	3,0	2,0	-	пластинчатый	5	-
ЭЦЛ-26	73	27	-	3,0	3,0	-	пластинчатый	11	-
ЭЦЛ-38	73*	27	-	1,5	-	-	пластинчатый	9	0,140

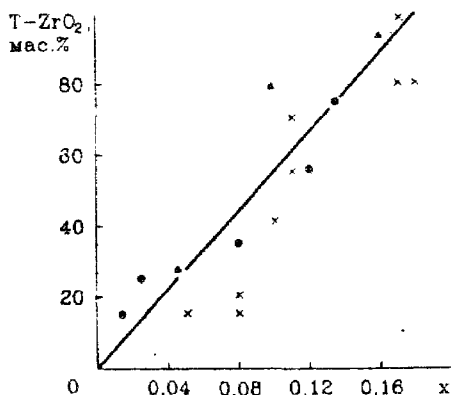
* - при выплавке образца вместо глинозема использовался нормальный электрокорунд

кой не привывшала 1,8%. Показано, что при анализе порошкообразных проб ЭЦ требуется соответствующая подготовка образцов из-за возможности появления преимущественной ориентации кристаллитов - текстуры. Нами образцы для РФА приготавливались из порошков фракции -40 мкм с добавлением 50 мас.% крахмала.

Оценка нестехиометрии. Обязательная присадка алюминия в расплав перед выпуском связана с необходимостью подавления выделения газов при кристаллизации, получения плотной, не пораженной пористостью, пластины. Однако, неизбежным следствием этой технологической операции является появление дефицита кислорода, который опять же влияет на полиморфные превращения ZrO_{2-x} . Тем не менее это влияние в настоящее время совершенно не принимается во внимание при производстве ЭЦ.

Наиболее удобной величиной количественной оценки степени восстановления оксидов является индекс нестехиометрии в химической формуле - в нашем случае ZrO_{2-x} и Al_2O_{3-y} . Однако, нестехиометрия Al_2O_{3-y} исчезающе мала и уже при очень небольших величинах у появляется металлический алюминий. Наоборот, нестехиометрия ZrO_{2-x} при температурах плавки ЭЦ может достигать больших величин. Это позволяет при оценке степени восстановления ЭЦ считать Al_2O_3 стехиометрическим и всю потерю кислорода расплавом ЭЦ отнести к ZrO_{2-x} . Результаты дериватографического анализа (дериватограф Q-1500D) показали заметное увеличение массы образцов ЭЦ при нагревании на воздухе, на основании привесов были рассчитаны отклонения от стехиометрического состава диоксида циркония в пластине и зерне ЭЦ (табл.1 и 2). Индекс нестехиометрии зависит от условий плавки. С увеличением добавки алюминия растет и степень восстановленности расплава (табл.2). С увеличением нестехиометрии ZrO_{2-x} растет доля диоксида циркония, находящегося в метастабильном состоянии (рис.1). Для достижения одинаковой степени восстановленности расплава при разливке в шелевой кристаллизатор требуется значительно меньшая, чем на пластинчатый, добавка алюминия, так как контакт расплава с воздухом сведен к минимуму. Для устранения газовой пористости при охлаждении в шелевом кристаллизаторе достаточно присадки 1% Al ($x=0,077$), чтобы получить плотную пластину ЭЦ, с незначительной пористостью в средней части, тогда как на пластинчатом кристаллизаторе даже добавка 2% Al ($x=0,097$) не защищает расплав от вспенивания.

Зависимость фазового состава от степени нестехиометрии ZrO_{2-x}



- — охлаждение в щелевом кристаллизаторе;
- ▲ — охлаждение на пластинчатом кристаллизаторе.
- × — образцы промышленных плавов ЭЦ

Рис. 1.

Заслуживает внимания информация, полученная при исследовании пластины ЭЦ с добавками оксидов титана и магния. Как видно из табл.2, чем меньше добавка алюминия, тем большую роль в сохранении метастабильного $T-ZrO_2$ играет присутствие этих оксидов. При добавке 3% алюминия присутствие оксидов MgO и TiO_2 перестает влиять на изменение фазового состава материала и больше 90% диоксида циркония находится в тетрагональной модификации.

Термообработка пластины и зерна ЭЦ. Высокие скорости кристаллизации расплава ЭЦ, реализуемые при разливке на водоохлаждаемые валки, на пластинчатый или в щелевой кристаллизатор, объясняются необходимостью получения тонкой пластины и мелкокристаллической структуры. Первое связано с обеспечением возможности дробления слитка на зерно. Второе — с обеспечением нужного характера работы зерна при резании. Однако, теряются и, как правило не анализируются, побочные и далеко не очевидные последствия быстрой кристаллизации, влияющие на протекающие при дальнейшем охлаждении полиморфные превращения диоксида циркония. Возможность, характер, температурный интервал и степень их протекания зависят от разме-

ров кристаллов ZrO_2 , от образования при закалке пересыщенных, метастабильных растворов Al_2O_3 и примесных оксидов (TiO_2 , Ti_2O_3 , CaO , MgO) в ZrO_2 . Поэтому для получения оптимального для зерна ЭЦ фазового состава ZrO_2 нужен жестко определенный режим охлаждения закристаллизовавшейся пластины. Так количественный рентгенофазовый анализ образцов циркониевого корунда, произведенного на ЧАПО в 1988 - 1991 годах на нормальном электрокорунде (ЭН), показал, что фазовый состав ZrO_2 в материале нестабилен: доля высокотемпературной модификации ZrO_2 в материале колебалась в пределах 80-100%; ЭЦ, выплавленный в 1992 - 1993 годах на белом электрокорунде, содержал меньше, от 10 до 70% тетрагонального диоксида циркония. Все факторы, влияющие на сохранение метастабильной модификации ZrO_2 (нестехиометрия, размеры кристаллов, образование растворов, внутренние напряжения), чувствительны к термообработке, поэтому весьма нужная и интересная информация получена из экспериментальных данных по изучению влияния температуры и времени отжига закаленного и быстроохлажденного ЭЦ на его свойства.

На первом этапе исследований изучалось поведение высокотемпературной модификации ZrO_2 при отжиге в вакууме. Отжиг проводился в высокотемпературной приставке УВД-2000 к дифрактометру ДРОН-3,0. Во время выдержки проводилась непрерывная съемка в интервале углов 2θ ($27-32^\circ$ и $55-63^\circ$). Опыты проводились при пяти температурах ($950, 1100, 1250, 1400, 1550^\circ C$) и разной продолжительности отжига (от 5 минут до 8 часов). Тетрагональная решетка ZrO_2 является искаженной кубической и при переходе из кубической модификации в тетрагональную вместо одиночных линий (200), (220) и (311) должны появиться двойные линии (200)-(002), (220)-(022) и (311)-(113), линии же (111) и (222) остаются одиночными. На рентгенограмме исходной пластины нет "сдвоенных" линий - линии, соответствующие высокотемпературной модификации ZrO_2 , лишь расширены. Уширение линий на рентгенограмме исходного образца закаленной пластины ЭЦ может быть обусловлено тетрагональностью решетки с мало отличающимся от единицы отношением c/a . Такая тетрагональная фаза (T'-фаза) вполне стабильна и, в отличие от T- ZrO_2 , не претерпевает T \rightarrow M превращения ни при охлаждении до комнатной температуры, ни при механическом воздействии. Ясное представление о процессах, протекающих при изотермической выдержке образцов ЭЦ, позволяют получить обнаруженные нами изменения параметров решетки и изменения соотношения c/a (см. рис.2). Полученные данные объяс-

Изменение параметров и степени тетрагональности
решетки твердого раствора Al_2O_3 в ZrO_2
при отжиге в вакууме

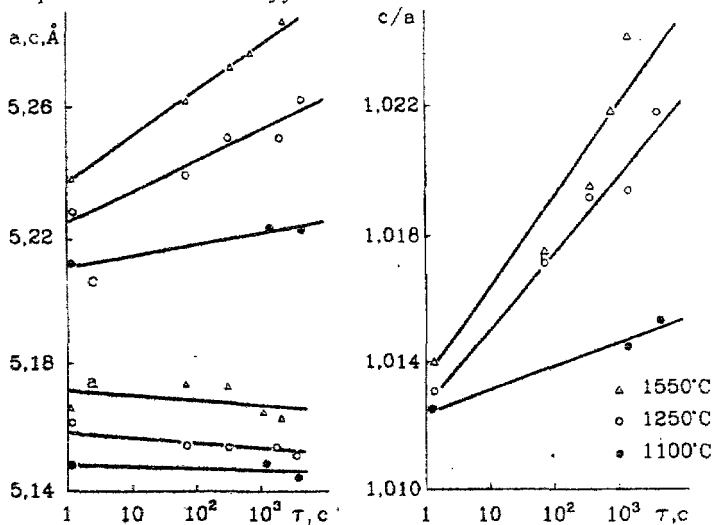


Рис. 2

Влияние времени отжига в вакууме пластины ЭЦ
на фазовый состав ZrO_2

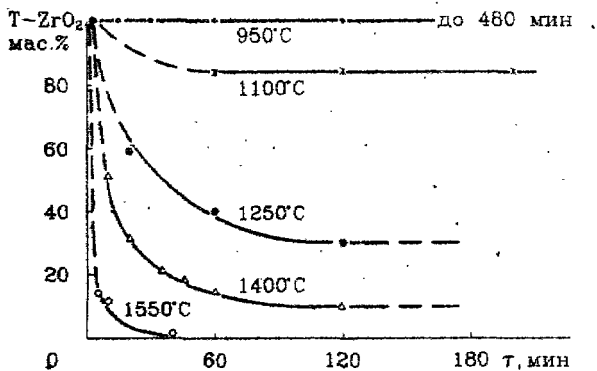


Рис. 3

няются, если предположить, что при растворении Al_2O_3 в ZrO_2 период решетки a увеличивается, а период c уменьшается. При отжиге пластины изменение параметров решетки происходит из-за распада пересыщенного раствора Al_2O_3 в ZrO_2 , образовавшегося при закалке оксидного расплава на кристаллизаторе. Как видно из рис.2 возможность распада твердого раствора и его скорость зависят от температуры. При температуре $950^\circ C$ твердый раствор Al_2O_3 в ZrO_2 , по-видимому, из-за диффузионных затруднений не распадается даже при восьмичасовой выдержке.

На втором этапе исследований изучалось $T \rightarrow M$ превращение при охлаждении после отжига: оценивались температура начала $T \rightarrow M$ превращения (M_s) и полнота протекания его в пластине (рис.3). Существует температура ($950-1100^\circ C$), отжиг ниже которой даже весьма продолжительное время не "размораживает" метастабильную модификацию. Отжиг при температурах выше $\sim 1100^\circ C$ делает возможным $T \rightarrow M$ превращение и чем выше температура и продолжительность отжига, тем раньше при охлаждении начинается $T \rightarrow M$ превращение и тем больше степень превращения после полного охлаждения. Изменение точки M_s после высокотемпературного отжига можно связать с изменением состава твердого раствора $T-ZrO_2$. При температуре M_s лишь начинает появляться в результате $T \rightarrow M$ превращения моноклинная фаза, количество которой возрастает по мере охлаждения ниже M_s . Превращение тетрагональной в моноклинную фазу сопровождается (около 9%) увеличением объема. Благодаря этому возникают внутренние напряжения как в матрице, так и в превращающейся фазе, которые препятствуют дальнейшему течению превращения. Превращение развивается лишь при охлаждении и прекращается при температурной остановке, что характерно для атермических процессов.

Известно, что $T \rightarrow M$ превращение чувствительно к окружающей атмосфере. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ в окислительной среде показал, что разрушение образцов пластины ЭЦ происходит в процессе отжига еще до начала $T \rightarrow M$ превращения. Следовательно протекание тетрагонально-моноклинного превращения не является единственной причиной катастрофического разрушения пластины ЭЦ при отжиге на воздухе. Структурное состояние и состав межзеренной фазы определяют возможность, степень релаксации и особенности распределения внутренних термических напряжений, возникающих в материале при охлаждении. В циркониевом электрокорунде, полученном из перекристаллизованного расплава, до границ зерен

имеется значительное количество карбидов, нитридов и корольков металла. При отжиге такого материала в окислительной атмосфере изменяется химический состав межзеренной фазы, что и приводит к разрушению пластины ЭЦ.

Прочность абразивного зерна. Силовые обдирочные круги из зерна циркониевого электрокорунда ЧАПО показывали при эксплуатации низкий коэффициент шлифования. Сравнительный анализ использованных для обдирочного шлифования отечественных и импортных кругов показал существенное различие их рабочих поверхностей. Зерна на рабочей поверхности импортных кругов практически все целые, но частично сношенные до образования плоских площадок, тогда как зерна отечественных кругов все разрушены. Разрушение объемное, по-видимому, зерно сразу же разваливается на мелкие частицы в результате ударного нагружения при контакте с обрабатываемым металлом. Причиной разрушения зерен является их напряженное состояние и отсутствие механизмов поглощения энергии разрушения.

Наличие внутренних напряжений и других факторов, определяющих служебные характеристики абразивного зерна ЭЦ, можно косвенно оценить по прочности единичного зерна при раздавливании и при ударном нагружении.

После установления возможности в широком диапазоне изменять неокислительным отжигом физико-химические свойства пластины ЭЦ было изучено влияние отжига гстового зерна ЭЦ на его прочность. Эксперименты проводились с товарным зерном №250. Для получения представительной информации режимы отжига зерна выбирались с учетом данных, представленных на рис. 3. Определялась прочность единичного зерна при медленном раздавливании и стойкость зерна при ударном нагружении.

Определение прочности единичного зерна первым способом состояло в раздавливании большого числа единичных зерен при одноосном медленном (практически статическом) нагружении и регистрации разрушающей нагрузки. Результаты испытаний обрабатывались с использованием статистического распределения Вейбулла - одного из наиболее корректных способов оценки прочности хрупких материалов по результатам большого числа испытаний, которые характеризуются большим разбросом. Полученная Вейбуллом формула

$$L_i = e^{-(P_i/P_0)^m} \quad (2)$$

определяет вероятность разрушения образца. Здесь L_i - доля образ-

цов от общего числа испытанных, которые не разрушились под нагрузкой P_1 . Величина P_0 принимается за статистически оцениваемую прочность образцов, а величина m характеризует разброс результатов испытаний. Зависимость прочности зерна от концентрации тетрагональной модификации ZrO_2 представлена на рис.4. Зависимости и среднеарифметической $P_{ср}$, и статистической по Вейбуллу P_0 прочности от фазового состава ZrO_2 в зерне имеют максимум при примерно 30-35% содержании Т- ZrO_2 . Такой способ определения прочности не может адекватно характеризовать служебные свойства зерна.

Нами предложен и разработан метод испытания зерна, основанный на ударе о преграду ускоренного под действием центробежной силы зерна. В изготовленной с этой целью установке для снижения аэродинамического сопротивления стальная трубка, в которой зерно разгоняется под действием центробежной силы, помещается в сборную конструкцию из двух алюминиевых дисков, жестко закрепленную на валу центрифуги. По периметру дисков напротив концов стальной трубки установлены сменные вставки со стальными пластинками, о которые под углом ударяется зерно (угол атаки регулируется, максимальная величина 75°). Зерно, ударившись о стальную пластинку, падает вниз на винтообразное дно корпуса и попадает в специальную ловушку; это позволяет испытывать любое количество зерен. Установка обеспечивает максимальную скорость удара 110 м/с.

Ударная прочность зерна оценивалась процентом неразрушившихся зерен (по массе и по количеству). На рис.5 представлены результаты испытания на удар при скорости ~ 65 м/с семи образцов, полученных после различного отжига товарного зерне ЭЦ. Хотя корреляция между ударной прочностью и его фазовым составом менее четкая, чем на рис.4, можно отметить заметное улучшение свойств после термообработки. Высокая динамическая прочность, наиболее приближающаяся к прочности импортного аналога, обеспечивается при концентрации тетрагонального ZrO_2 15-30%. По результатам испытаний зерна на прочность нами оценены оптимальные режимы отжига.

Зависимость прочности единичного зерна ЭЦ от фазового состава диоксида циркония

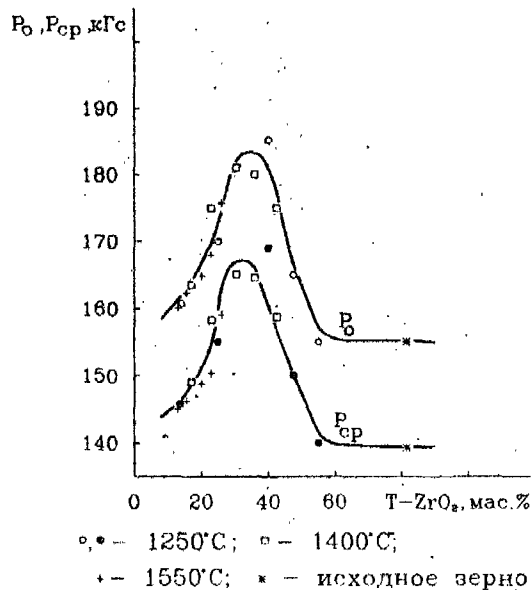


Рис. 4

Зависимость динамической прочности зерна ЭЦ от фазового состава ZrO_2 после термообработки

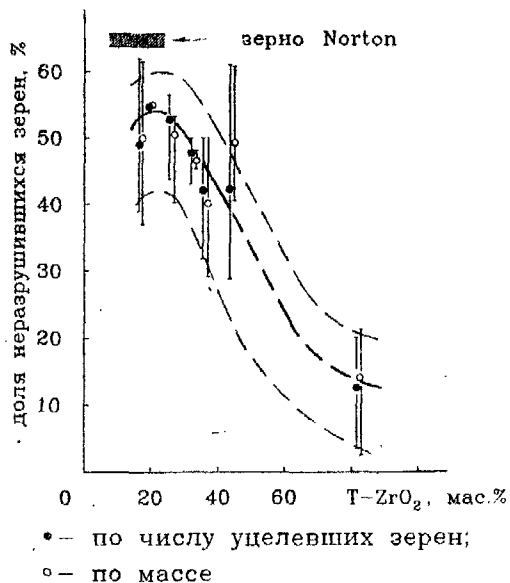


Рис. 5

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработана методика рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов пластины и зерна циркониевого электрокорунда (ЭЦ). Установлено влияние текстуры на результаты количественного анализа порошковых образцов ЭЦ. Такое влияние может быть устранено подмешиванием к исследуемым образцам 50 мас.% крахмала.

2. Выполнены обширные исследования фазового состава ЭЦ, полученного в промышленной и лабораторной печах. Установлено, что в промышленном ЭЦ, полученном по существующей технологии на основе нормального электрокорунда, практически весь диоксид циркония находится в высокотемпературной тетрагональной модификации. Метастабильный фазовый состав ZrO_2 в электрокорунде является следствием частичного восстановления расплава, образования пересыщенных растворов Al_2O_3 и примесных оксидов TiO_2 , MgO и CaO в ZrO_{2-x} при закалке расплава и большой скорости охлаждения закристаллизовавшегося материала в интервале температур 1800-1100°C.

3. На основании дериватографических исследований определены величины индекса нестехиометрии для диоксида циркония ZrO_{2-x} в образцах промышленных и лабораторных плавок. Установлено, что степень сохранения высокотемпературной модификации диоксида циркония в ЭЦ возрастает с увеличением индекса нестехиометрии x , определяемого добавкой металлического алюминия в расплав перед выпуском. Полного сохранения тетрагональной модификации следует ожидать при степени нестехиометрии $x > 0,19$. В лабораторных плавках такая величина достигается при охлаждении ЭЦ в целевом кристаллизаторе с добавкой не менее 2,5% Al в расплав перед разливкой, на пластинчатом - не менее 3,7%. Кроме того установлено, что на сохранение метастабильного $T-ZrO_2$ может влиять присутствие оксидов TiO_2 и MgO при добавках алюминия меньше 2,5 и 3,7% в зависимости от кристаллизатора.

4. Обнаружено и рентгеноструктурным анализом при высоких температурах изучено изменение кристаллографических параметров решетки ZrO_2 при бескислородном отжиге пластины ЭЦ. При 1250°C у чистого тетрагонального ZrO_2 параметры решетки $a=5,148$ и $c=5,270$ Å, тогда как у ZrO_2 в закаленной пластине ЭЦ при этой же температуре $a=5,162$ и $c=5,220$ Å. При отжиге пластины параметр c

уменьшается, параметр c увеличивается, что по-видимому связано с распадом пересыщенного твердого раствора оксидов в ZrO_{2-x} , образовавшегося в результате закалки расплава ЭЦ на кристаллизаторе.

5. Методом высокотемпературного рентгенофазового анализа изучено тетрагонально-моноклинное превращение диоксида циркония после отжига пластины ЭЦ в вакууме. Установлено, что температура начала и степень превращения ZrO_{2-x} зависят от температуры и времени отжига и меняются от 200 до 1000°C и от 0 до 100% соответственно.

6. Доказано, что окислительный отжиг приводит к разрушению пластины ЭЦ еще до начала протекания $T \rightarrow M$ превращения, то есть это превращение не является единственной причиной потери прочностю материалом при его окислении. Вероятно, при отжиге ЭЦ в кислородсодержащей атмосфере происходит изменение химического состава межзеренной фазы, что и приводит к растрескиванию и разрушению пластины и зерна циркониевого электрокорунда.

7. Исследована прочность при статическом нагружении товарного абразивного зерна ЭЦ и зерна, подвергнутого обжигу в вакууме при различных режимах. Температурно-временной режим, а значит и фазовый состав ZrO_2 , влияют на прочность единичного зерна при статическом нагружении. Кривая зависимости прочности зерна от фазового состава диоксида циркония характеризуется ярко выраженным максимумом при примерно 25-40% тетрагональной модификации независимо от того, при каком сочетании температуры и времени отжига получен такой оптимальный фазовый состав.

8. Разработана методика и изготовлена установка для испытания абразивного зерна на ударную прочность. Обнаружено увеличение динамической прочности зерна после отжига в вакууме, причем оптимальная концентрация тетрагонального ZrO_{2-x} оценивается величинами 15-30%. Однако, динамическую прочность зерна ЭЦ нельзя однозначно связывать с фазовым составом - она зависит от многих факторов, раздельное влияние которых на промышленных образцах оценить невозможно.

9. На основании выполненных исследований и установления оптимального фазового состава циркониевого электрокорунда, когда от всего диоксида циркония $25 \pm 5\%$ должно быть в тетрагональной модификации, можно предложить следующие рекомендации по совершенствованию технологии:

- повысить чистоту шихтовых материалов по примесным оксидам

TiO₂, SnO и MgO использованием в качестве компонента шихты белого электрокорунда вместо нормального электрокорунда;

снизить до минимально возможной присадку алюминия перед плавкой, причем для получения более стабильных результатов рекомендовать введение кускового алюминия вместо порошкового;

уменьшить скорость охлаждения пластины ЭЦ в интервале температур 1600-1100°C;

- исключить контакт охлаждающейся пластины с воздухом;

- рекомендовать безокислительный отжиг готового зерна для корректировки фазового состава и повышения его прочности.

Содержание диссертации представлено в следующих печатных работах:

1. Кузнецов Ю.С., Зубов А.С., Луканин В.П., Попова Т.В. Влияние азота на газовую пористость циркониевого электрокорунда. // Применение результатов физ.-хим. исследований металлург. расплавов для разраб. металлург. технологий: Тез. докл. Всесоюз. семинара. - Челябинск, 1985. - С.10.

2. Попова Т.В., Кузнецов Ю.С., Жихарев В.М., Дьячук В.В. Легирование корундового расплава оксидами хрома и титана // Структура и свойства шлаковых расплавов: Науч. сообщ. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам металл. и шлаковых расплавов. - Свердловск: УНЦ АН СССР. - 1986. - С. 89-90.

3. Попова Т.В., Кузнецов Ю.С., Зубов А.С. Влияние предварительной обработки смеси $Cr_2O_3-TiO_2$ на усвоение ее корундным расплавом //Физико-химич. основы металл. процессов: Тематич. сб. тр. - Челябинск: ЧПИ, 1987. - С. 35-39.

4. Кузнецов Ю.С., Попова Т.В., Гончарова М.Л., Зубов А.С. Термодинамическая оценка составов продуктов восстановительной плавки смесей оксидов алюминия, циркония, кремния, титана и железа //Физико-химич. основы металл. процессов: Тематич. сб. тр. - Челябинск: ЧПИ, 1989. - С. 108-117.

5. Попова Т.В., Кузнецов Ю.С., Шишков В.И., Зубов А.С. Влияние отжига закаленного электрокорунда на фазовый состав и прочность абразивного зерна //Физико-химич. основы металл. процессов: Тематич. сб. тр. - Челябинск: ЧПИ, 1992. - С. 3-17.

Попова

ЛРЖ020364. 20.01.92. Подписано в печать 08.04.94. Формат бумаги
60X84 1/16. Печать офсетная. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,99.
Тираж 100 экз. Заказ 74/141.

УОП издательства. 454030, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.