

Анненков Юрий Михайлович

Annenukov Yuri Mikhailovich

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

National Research Tomsk Polytechnic University

Профессор кафедры «Электромеханических комплексов и материалов»

Professor of Electromechanical Facilities and Materials Department

д.ф.-м.н./профессор

E-Mail: annenukov_ym@tpu.ru

Окенова Асыл Океновна

Okenova Asyl Okenovna

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

National Research Tomsk Polytechnic University

студент группы 5АМ1И/student group 5АМ1И

E-Mail: ivaschutenko@mail.ru

Ивашутенко Александр Сергеевич

Ivashutenko Aleksandr Sergeevich

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

National Research Tomsk Polytechnic University

Заведующий кафедрой «Электромеханические комплексы и материалы»

Head of Electromechanical Facilities and Materials Department

к.т.н.

E-Mail: ivaschutenko@mail.ru

Двухстадийная технология спекания корундовой и циркониевой керамики

Two-stage sintering of alumina and zirconia ceramics

Аннотация: В работе проведено исследование процесса двухстадийного спекания и его влияния на микроструктуру корундовой и циркониевой керамики. Порошковые компакты Al_2O_3 , ZrO_2 (стабилизированный 3mol% Y_2O_3) были получены холодным изостатическим методом и спечены при различных температурных режимах. Установлено, что метод двухстадийного спекания не вызывает значительного уменьшения конечного размера зерна в корундовой и циркониевой керамики.

The Abstract: In this paper was investigated a two-step process of sintering. In paper assessed the influence of process parameters on the microstructure of alumina and zirconia ceramics. Powder compacts of Al_2O_3 and ZrO_2 (stabilized 3mol% Y_2O_3) were obtained uniaxial static method and sintered at different temperatures. In the paper found that the two-step sintering method does not cause a significant decrease in the final grain size in alumina and zirconia ceramics.

Ключевые слова: Al_2O_3 -, ZrO_2 -керамика, двухстадийное спекание, микроструктура.

Keywords: Al_2O_3 -, ZrO_2 -ceramics, two-step sintering, microstructure.

Введение

Целью спекания современных керамических материалов является получение материала с высокой относительной плотностью и гомогенной мелкозернистой микроструктурой. Общее представление об обычных методах спекания пресс-образцов можно найти в литературе так же как о влиянии режима спекания на конечный размер зерна и конечную плотность. Основываясь на теоретической модели спекания, было предположено, что конечная плотность, несомненно, определяет размер зерна спеченных тел. С другой стороны, есть работы, где продемонстрированы мелкодисперсные структуры, полученные благодаря правильно выбранному процессу спекания [1]. Одним из способов реализации данных положений является двухстадийное спекание (ДС). Двухстадийное спекание состоит из следующих этапов: 1) для достижения относительной плотности $>75\%$ пресс-образец спекается при температуре T_1 ; 2) для получения большей плотности образец выдерживается затем десятки часов при меньшей температуре спекания T_2 . Согласно данному положению рост керамического зерна ограничен из-за низкой температуры второго этапа спекания, при этом спекаясь до той же высокой плотности, но с меньшим зерном, чем у образцов, полученных при обычном одностадийном спекании (ОС). Достижение высокой плотности, и в то же самое время маленького размера зерна, важно для получения мелкозернистых структур керамических материалов, это приводит, в свою очередь, к улучшению механических свойств, таких как твердость, износостойкость и прочность. Другой способ улучшения микроструктуры спеченной керамики - это приложение давления и/или воздействие электрического поля [2].

Цель данной работы заключалась в том, чтобы оценить эффект двухстадийного спекания на наиболее распространенных структурах керамических материалов обычно используемых на практике – корундовой и циркониевой керамики. Исследование показало, что с той же самой конечной плотностью ДС привело к несколько меньшим размерам зерна, чем при обычном ОС с постоянным увеличением температуры спекания и выдержки времени. Однако существенного эффекта, на примере корундовой и циркониевой керамики, от использования данной методики обнаружено не было.

Материалы

Компактированию подвергались ультрадисперсные оксидные порошки, полученные с помощью плазмохимического синтеза. В основе технологии синтеза порошков лежит термическое разложение водных растворов соответствующих солей металлов в плазме высокочастотного разряда [3]. Размер частиц порошка (агломераты) по данным электронной микроскопии не превышал 0,5 мкм. В работе использовались составы ультрадисперсных порошков на основе оксида алюминия и диоксида циркония.

По данным электронной микроскопии (рис. 1) ультрадисперсные порошки состава состоят из поликристаллов в форме чешуек и полых сфероидов размером 0,1...1 мкм (рис. 2), при этом кристаллиты, из которых состояли поликристаллы, имели размеры 20...40 нм (по данным рентгеноструктурного анализа).

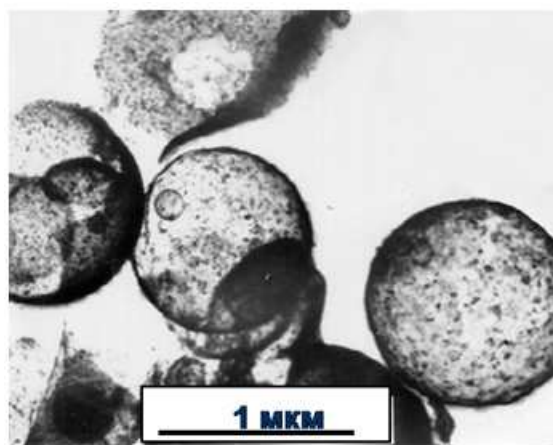


Рис. 1. Микрофотография порошка корунда, полученная с помощью HitachiTM3000

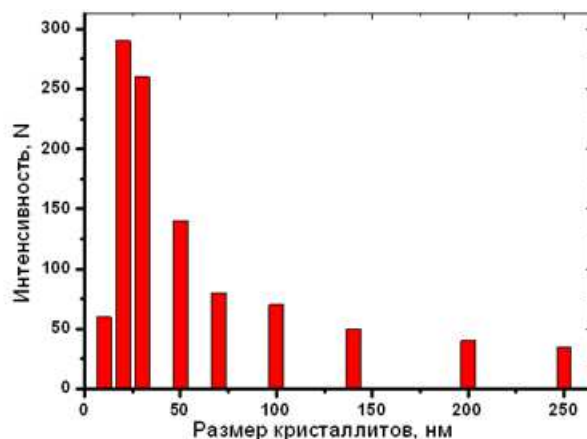


Рис. 2. Гистограмма распределения размеров кристаллитов порошка

Подготовка керамических пресс-образцов

Таблетки диаметром 15 мм и высотой около 3-5 мм были получены по традиционной технологии. Формование проводилось на статическом прессе Р-50 при давлении 400 МПа с выдержкой времени 10 минут. Пресс-образцы были предварительно спечены при 800 °С в течение 1 часа.

Спекание керамических прессовок

Двухстадийное спекание керамики было выполнено в печи сопротивления NABERTHERM (Германия) в атмосфере воздуха. Основываясь на экспериментальных данных, были выбраны температуры для первого этапа, при которых были достигнута относительная плотность выше 75 %. Были проверены несколько комбинаций температур первого (T_1) и второго (T_2) этапов спекания для каждого материала. Выдержки времени при T_2 составляют 0, 3, 6, 9, и 12 часов. Спекание проводилось при скорости нагревания 10 °С/мин до температуры 800 °С и далее при 5 °С/мин до температуры спекания первой стадии. Снижение от температуры первой стадии спекания до температуры второй продолжалось со скоростью 50 °С/мин.

Для сравнения ДС с ОС технологий спекания образцы корундовой и циркониевой керамики также были спечены при постоянном увеличении температуры до температуры спекания и выдержки времени.

Исследование микроструктуры спеченных образцов

Относительный удельный вес образцов был определен на основе закона Архимеда и теоретических значений удельного веса 3.99 г/см³ для корунда и 6.08 г/см³ для диоксида циркония, согласно ГОСТ 18847-84. Шлифовка и полировка поверхности керамических образцов проводилась с помощью шлифовальной машины TegraPol-31 (Struers, Германия). Для выявления границ зерен образцы керамики были подвержены термическому травлению (корунд при 1300 °С в течение 10 минут; диоксид циркония при 1245 °С в течение 10 минут). Микроструктура образцов была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM3000, Япония). Размер зерна был оценен линейным методом. Для каждого образца были сделаны три фотографии микроструктуры; на каждой микрофотографии были выбраны пять линейных сегментов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3а-3г представлены зависимости относительной плотности всех исследуемых материалов от выдержки времени при различных температурах на первом и конечном этапах спекания.

Очевидно, что низкая относительная плотность после первого этапа спекания (ρ_{T_1} не много выше, чем 75 %) не гарантирует достижение довольно высокого относительного удельного веса даже после 12 часов выдержки при T_2 (см. рис. 3а). В работе только благодаря высокой температуре на первом этапе и достигнутого высокого относительного удельного веса (выше, чем 75 %) можно было гарантировать достаточный конечный относительный удельный вес ($> 98\%$ для Al_2O_3 и ZrO_2) при T_2 (см. рис. 3б-3г). Очевидно, что метод двухступенчатого спекания не может быть characterized только определением относительной плотности на первом и втором этапах спекания; необходимо оптимизировать методы определения относительного размера зерна и метода формирования, касающиеся самого материала.

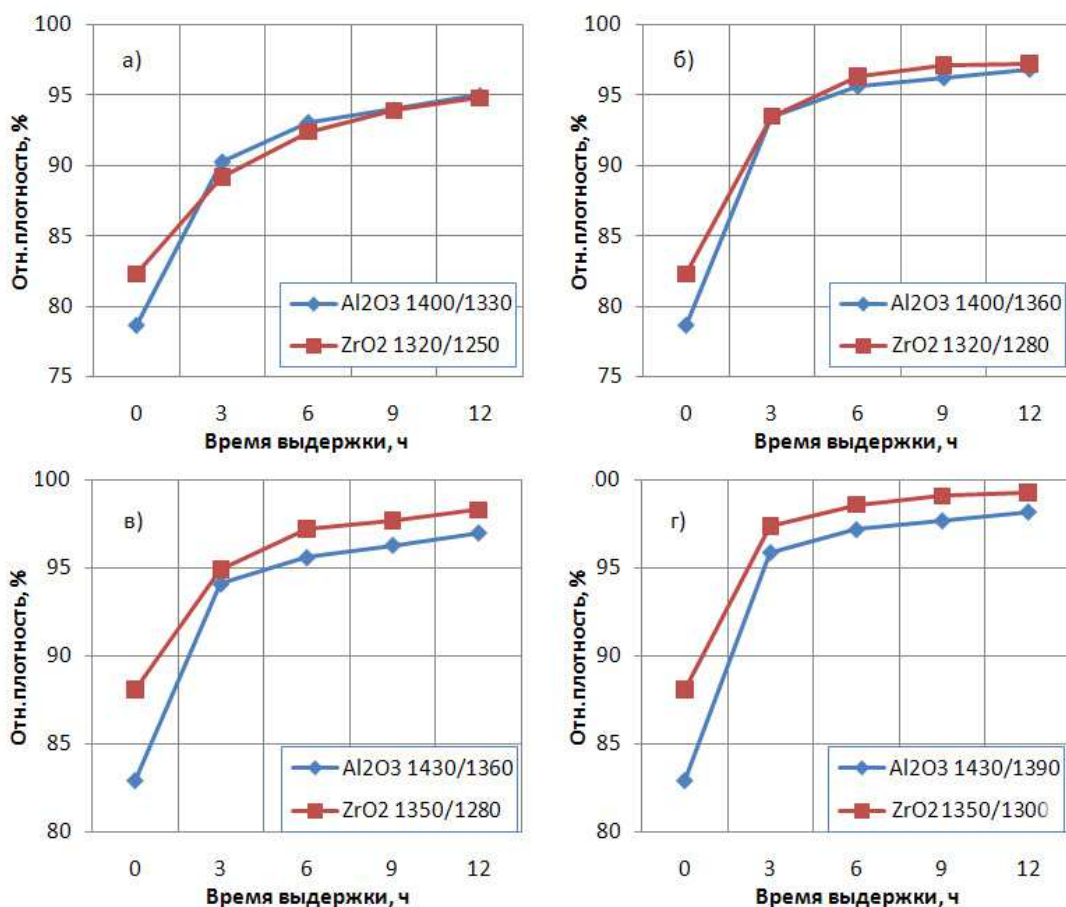


Рис. 3. Зависимость относительной плотности керамических образцов от времени выдержки и температуры первого и второго этапов спекания

Сравнение ДС-спекания с обычным ОС циклом спекания

Для того чтобы выявить положительный эффект метода ДС при уменьшении среднего размера зерна, керамика была также получена по традиционной ОС технологии. В таблице отмечены режимы спекания, плотность и средние размеры зерен, полученных ДС и ОС методами, с одинаковыми значениями конечной плотности. Для керамики на основе ZrO_2 эффект от применения двух стадий спекания установлен не был.

Для керамики на основе Al_2O_3 , керамическое зерно, полученное методом ДС, было меньше практически на $0.1 \mu\text{m}$, чем зерно, полученное в случае одностадийной методики. Однако это отклонение сопоставимо со стандартными значениями размера зерна самого материала (рис. 4).

Подобные результаты были получены и для субмикронного корунда [4]. Авторы данной работы пришли к заключению, что для корунда эффект от использования ДС метода меньше, чем для других керамических материалов при одинаковых значениях энергии активации спекания и роста керамического зерна.

Большие расхождения размеров зерен, полученных ДС и ОС методами, ожидалось при конечной относительной плотности оксидной керамики более 95 %. В действительности полученный экспериментальный результат оказался практически идентичный (см. табл.).

Таблица

Сравнение ДС и ОС методов спекания корундовой и циркониевой керамики

Материал	Двухстадийное спекание					Одностадийное спекание			
	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	Выдержка, час	$\rho, \%$	D, nm	$T, ^\circ\text{C}$	Выдержка, мин	$\rho, \%$	D, nm
ZrO_2	1320	1270	9	98,6	176	1450	5	98,5	182
Al_2O_3	1420	1370	12	97,4	435	1550	10	97,5	524

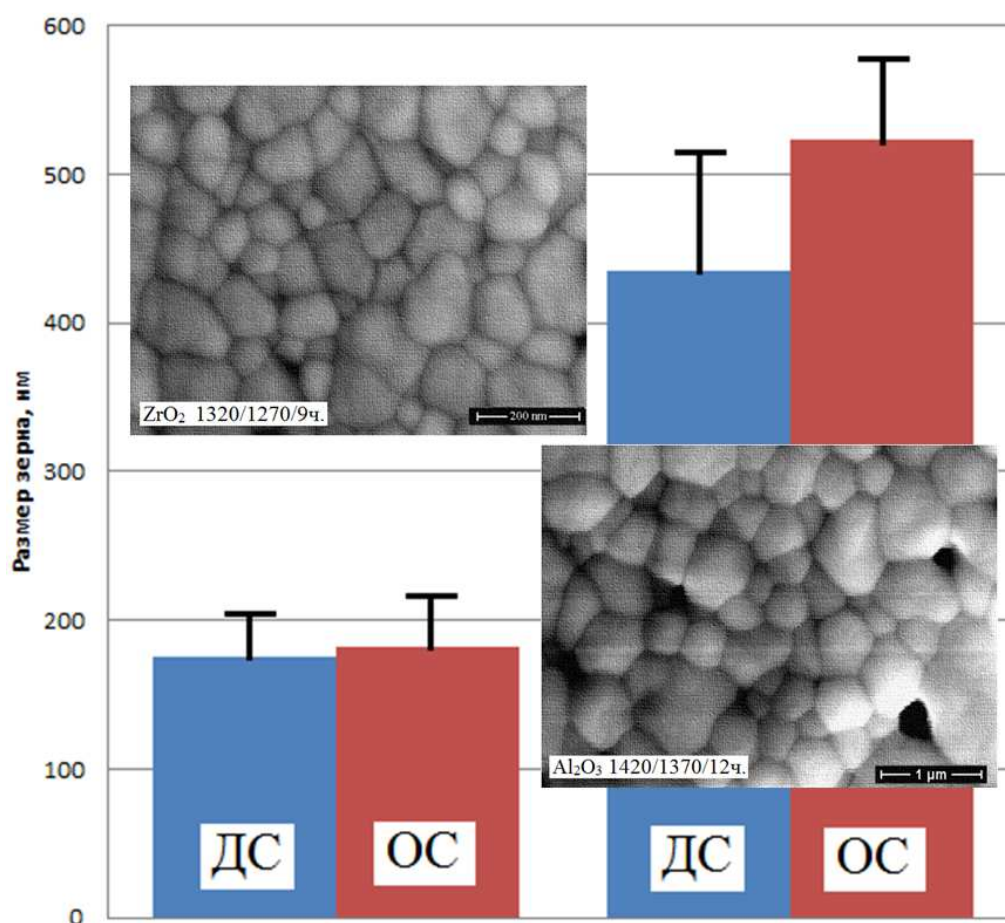


Рис. 4. Сравнение структуры корундовой и циркониевой керамики, полученной по ДС и ОС технологиям

Заключение

Таким образом, в работе был рассмотрен и изучен метод двухстадийного спекания керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 (стабилизированный 3mol % Y_2O_3). Ранее высказанные мысли относительно влияния температуры спекания на структуру керамики для корунда и циркония оказались не подтвержденными. Для циркониевой керамики положительный эффект от использования предложенной технологии, то есть получение керамической структуры с меньшим размером зерна, обнаружен не был (ДС – 176 нм, ОС – 182 нм). Несколько отличные значения были получены у корундовой керамики (ДС – 435 нм, ОС – 524 нм), однако данный результат нельзя считать показательным, поскольку он сопоставим со стандартными значениями размера зерна самого материала керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анненков Ю.М., Иванов В.В., Ивашутенко А.С., Кондратюк А.А. Эффективность методов прессования корундо-циркониевых порошков различной дисперсности // Известия ТПУ. 2005. №7. С. 39-42.
2. Анненков Ю.М., Акарачкин С.А., Ивашутенко А.С. Физическая модель искрового плазменного спекания керамики // Бутлеровские сообщения. 2012. Т.31. №9. С. 130-137.
3. Иванов Ю.Ф., Дедов Н.В. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных порошков // Физика и химия обработки материалов. 1995. №1. С. 177-183.
4. Chen I. W. and Wang X. H., Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth // Nature. 2000. 404. P. 168-171.

Рецензент: Гынгазов Сергей Анатольевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников института неразрушающего контроля Национального исследовательского Томского политехнического университета