

УДК 541.16; 621.762

С.В. МАТРЕНИН, Б.Б. ОВЕЧКИН, А.А. КОНДРАТЮК, Т.А. СЯМЕНЧИК

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ АКТИВИРОВАНИЯ КОНСОЛИДАЦИИ
ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ И НИТРИДОВ¹**

Представлены результаты исследования физико-механических свойств керамических материалов, полученных консолидацией порошков оксидов алюминия, циркония и оксинитрида алюминия с применением технологии искрового плазменного спекания. Установлено, что керамики, полученные данным методом, имеют повышенную плотность и микротвердость по сравнению с материалами, спеченными в высокотемпературной печи сопротивления.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, оксинитрид, наноиндентирование.

Введение

В последнее время эффективным методом консолидации порошковых материалов принято считать искровое плазменное спекание (ИПС, англ. Spark Plasma Sintering (SPS)) [1-4]. Процесс ИПС начинается с прессования порошкового материала под требуемым давлением. Затем подачей электрического импульса большой мощности, формируемого с помощью генератора постоянного тока, в межчастичных контактах концентрируется энергия высокой плотности, которая обеспечивает высокие локальные температуры в местах контактов. По сравнению с традиционными методами консолидации порошковых материалов, такими, как печное спекание и горячее прессование (ГП), метод ИПС позволяет получать высокоплотные спеченные материалы при меньшей температуре за короткий промежуток времени изотермической выдержки [5]. Основным отличием ИПС от ГП является способ нагрева порошкового материала, осуществляемый электрическим током, который пропускается непосредственно через графитовую пресс-форму и размещенный в ней порошок периодическим импульсом с энергией порядка 100 кДж и периодом 3...300 мс с частотой 50 Гц. В этом случае на границе контакта частиц материала возникает искровой плазменный разряд, который способствует переносу вещества с искровой плазмой и образованию физических межчастичных контактов, дальнейшему увеличению их площади и пластическому течению материала под воздействием внешнего давления [6]. Во время консолидации порошковых материалов методом ГП тепловая энергия сообщается материалу извне (от индукционного или резистивного нагревателя), в результате чего в объеме материала возникает значительный градиент температур. Вследствие этого, цикл ГП занимает относительно большое время, поскольку приложение давления можно осуществлять только после определенной изотермической выдержки (не менее 0,5 ч).

В настоящей работе исследовались физико-механические свойства керамических материалов, полученных консолидацией порошков Al_2O_3 , ZrO_2 и $AlN-Al_2O_3$ методом ИПС.

Эксперимент

В качестве исходных материалов использовали промышленные ультрадисперсные порошки Al_2O_3 и ZrO_2 (5 мол. % Y_2O_3), полученные методом плазмохимического синтеза. Размер частиц данных порошков составлял 100...500 нм. Порошок состава $AlN-Al_2O_3$ был получен путем механической обработки спёка, образованного сжиганием электровзрывного нанодисперсного порошка алюминия. Данный метод синтеза оксинитридов разработан профессором Ильиным А.П. (ТПУ, кафедра общей неорганической химии) [7]. Основным продуктом при сгорании нанопорошка алюминия является AlN . В продуктах сжигания присутствует остаточный алюминий, а также α - Al_2O_3 и оксинитрид алюминия.

Для улучшения технологических характеристик (насыпная плотность, текучесть) и повышения активности исходные порошки обрабатывали в энергонапряжённой планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» в течение 40 минут при частоте вращения размольных сосудов 30 с^{-1} . Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. Обработанный порошок $AlN-Al_2O_3$ просеивали через сито № 0040 в течение 10 минут на виброприводе С. 1 для получения фракции < 40 мкм. Первую партию порошков пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. После грануляции и сушки пластифицирован-

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-98011\14

ные порошки формовали методом одноосного прессования в жесткой пресс-форме, давление прессования составляло 400 МПа. Полученные прессовки представляли собой цилиндры диаметром $10 \pm 0,01$ мм и высотой $5 \pm 0,01$ мм. Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки – 1600°C и 1 ч, охлаждение с печью. Вторую партию порошков без добавления пластификатора консолидировали методом ИПС в установке SPS-515S (Sumitomo), расположенной в научно-образовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ (директор О.Л. Хасанов). Режимы спекания указаны в табл.1.

Таблица 1

Режимы ИПС

Состав порошка	Давление прессования, МПа	Время изотермической выдержки, мин	Температура спекания, °С
Al ₂ O ₃	40	5	1400
ZrO ₂ (5 мол. % Y ₂ O ₃)	40	5	1500
AlN-Al ₂ O ₃	40	5	1850

Спеченные методом ИПС образцы представляли собой цилиндры диаметром $15,0 \pm 0,1$ мм и высотой $2,0 \pm 0,2$ мм. Плотность спеченных образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте ($\rho_{\text{сп}} = 0,807$ г/см³ при 20°C) с погрешностью $\pm 0,001$ г. Также рассчитывали относительную плотность образцов Θ в соответствии с выражением

$$\theta = \frac{\rho}{\rho_T} \cdot 100 \%,$$

где ρ_T – теоретическая плотность керамики. Для исследованных составов ρ_T принимали в соответствии с данными, приведенными в [8].

Образцы полировали алмазными пастами, полученные микрошлифы исследовали с помощью микроскопического комплекса «Лабомет – М». Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом ISO 14577.

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рис. 1.

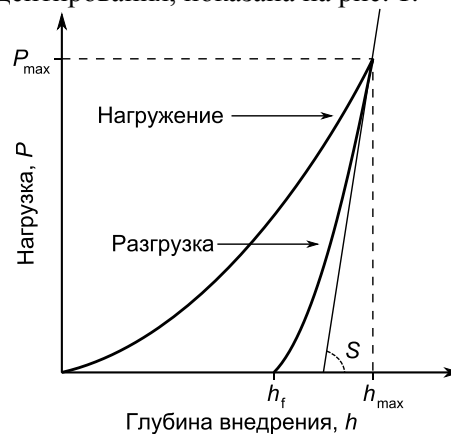


Рис.1. Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

По диаграмме определяются пиковая нагрузка P_{max} , глубина внедрения индентора h_{max} , остаточная глубина после разгрузки h_f и наклон начальной части кривой разгрузки $S = dP/dh$, который характеризует упругую жесткость контакта. В табл. 2 приведены физико-механические характеристики керамических образцов, спеченных в высокотемпературной печи сопротивления.

Таблица 2

Свойства керамики, спеченной в высокотемпературной печи сопротивления

Состав	ρ , г/см ³	Θ , %	E_{IT} , МПа	H_{IT} , МПа
Al ₂ O ₃	3,232	82	389538	18662
ZrO ₂	5,345	88	242703	10582
AlN-Al ₂ O ₃	2,177	67	-	-

Физико-механические характеристики оксинитридной керамики не определяли, поскольку данные образцы имели высокую остаточную пористость, которая препятствует корректному проведению индентирования. В табл. 3 приведены физико-механические характеристики образцов, спеченных методом ИПС. На рис. 2...4 показаны сравнительные диаграммы, иллюстрирующие уровень физико-механических свойств керамических материалов, полученных консолидацией печным спеканием и методом ИПС.

Таблица 3

Свойства керамики, спеченной методом ИПС

Состав	ρ , г/см ³	Θ , %	$E_{ГТ}$, МПа	$H_{ГТ}$, МПа
Al ₂ O ₃	3,629	92	405616	20058
ZrO ₂	5,539	91	247293	11837
AlN-Al ₂ O ₃	3,063	94	290663	20269

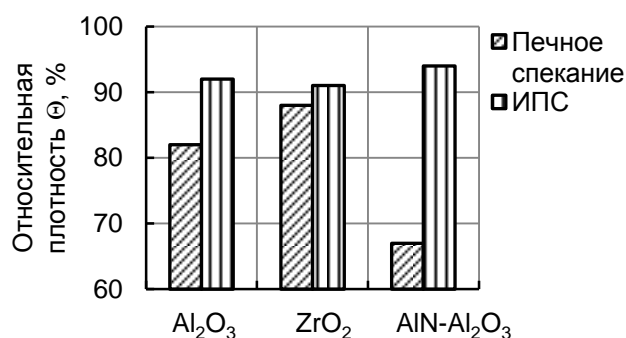


Рис. 2. Относительная плотность спеченной керамики

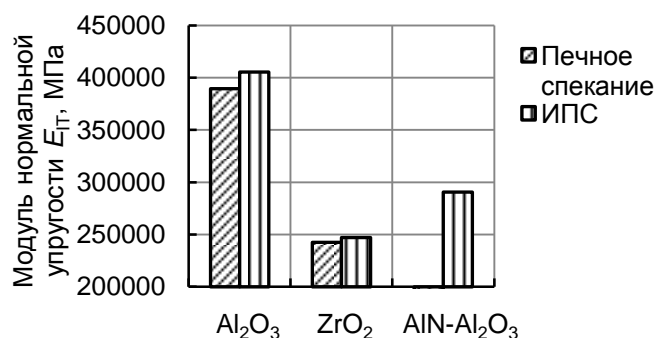


Рис. 3. Модуль нормальной упругости спеченной керамики

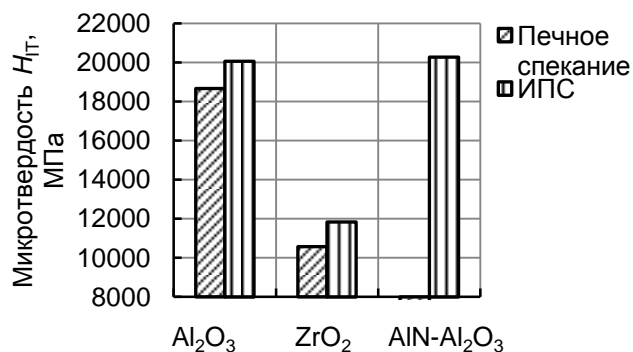


Рис. 4. Микротвердость спеченной керамики

Консолидирование порошков, полученных из продуктов сгорания нанопорошка алюминия посредством ИПС позволило получить высокоплотную оксинитридную керамику AlN-Al₂O₃, имеющую микротвердость, превышающую твердость корундовой керамики.

Заключение

Проведен сравнительный эксперимент с целью установления влияния способа консолидации оксидных и оксинитридных порошков на физико-механические свойства спеченной керамики. Показано, что печным спеканием прессовок из данных порошков не достигается высокий уровень плотности спеченной керамики. Это обусловлено тем, что изотермическая выдержка при температуре 1600°C не обеспечивает в полной мере диффузионный массоперенос в исследованных керамиках, в результате чего процесс залечивания пор затормаживается. Его продолжение возможно при повышении температуры спекания, однако при этом неизбежна рекристаллизация спекаемого материала, результатом которой будет являться крупнозернистая структура спеченной керамики. Такая структура приводит к деградации прочностных свойств. Получение плотной керамики на основе AlN-Al₂O₃ печным спеканием невозможно вследствие окисления AlN.

Показано, что эффективным методом консолидации оксидных и оксинитридных материалов является искровое плазменное спекание. Керамики, спеченные методом ИПС, имеют повышенный уровень физико-механических свойств по сравнению с материалами, полученными печным спеканием. Консолидирование порошков, полученных механической обработкой продуктов сгорания нанопорошка алюминия посредством ИПС позволило получить высокоплотную оксинитридную керамику состава AlN-Al₂O₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // *Materials Science and Engineering*. – 2009. – R 63. – P. 127-287.
2. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Howe S.D., Atkinson H.V. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – V. 393. – P. 108-113.
3. K.A. Khor, L.G. Yu, S.H. Chan, X.J. Chen. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS) // *Journal of the European Ceramic Society*. – 23 (2003). – P. 1855-1863.
4. Jun Adachi, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamana. Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 423 (2007). – P. 7-10.
5. НИТУ МИСиС, <http://www.misis.ru/tabid/2773/Default.aspx>
6. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // *J. Material Science*. – 2004. – V. 5, № 45. – P. 78-82.
7. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // *Известия Томского политехнического университета*. – 2003. – Т.306, №1. – С. 133-139.
8. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. // Челябинск, Металлургия. – 1989. – 368 с.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Матренин Сергей Вениаминович – канд. тех. наук, доцент каф. ММС ИФВТ ТПУ
Овечкин Борис Борисович – канд. тех. наук, доцент каф. ММС ИФВТ ТПУ
Кондратюк Алексей Алексеевич – канд. тех. наук, доцент каф. ММС ИФВТ ТПУ
Сяменчик Татьяна Анатольевна – магистрант каф. ММС ИФВТ ТПУ