

05

Сверхмикротвердость керамики на основе нанодисперсных порошков оксида алюминия с добавками нанопорошков оксидов магния и кремния

© А.В. Номоев

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия
E-mail: nomoevav@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2010 г.

Получена мелкозернистая корундовая керамика прессованием и последующим спеканием наноразмерных порошков оксида алюминия, оксида магния и диоксида кремния. Структура и свойства полученной керамики исследованы методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии, рентгенофазового анализа. Установлено, что модифицирующая нанодисперсная добавка диоксида кремния в количестве 0.05% приблизительно на 40% увеличивает микротвердость керамики.

Известно, что многократное повышение износостойкости керамик, в том числе корундовой, на основе Al_2O_3 может быть реализовано путем создания материала с тонкой однородной структурой и предельной плотностью. Подобные условия, как правило, обеспечивают высокую трещиностойкость и повышенную микротвердость керамики и могут быть реализованы либо добавлением к основному материалу ряда оксидов (MgO , TiO_2 , ZrO_2), либо использованием в процессе синтеза керамики наноразмерного исходного порошка и адекватных методов его консолидации [1], либо сочетанием этих подходов. Материалы на основе керамики $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ являются востребованными и перспективными материалами для получения на их основе жестких компьютерных дисков [2], а также электроизоляционной и термостойкой керамики. Ранее нами проводились работы [3] по получению прочной керамики на основе оксидов алюминия и магния. На основе данных рентгенофазового анализа показано, что добавление малого количества (0.05 wt.%) нанопорошка диоксида кремния марок аэросил (Degussa, Германия) и таркосил, произведенного по методу [4], в керамику на

основе нанопорошков оксида алюминия с добавкой оксида магния приводит к появлению аморфной фазы диоксида кремния в керамике, что может быть использовано в создании металлизированной керамики. Многие исследования посвящены изучению влияния различных добавок на улучшение процесса синтеза и спекания материалов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Целью настоящей работы являлось получение керамики на основе порошка оксида алюминия АКР-50 с добавками наноразмерных порошков диоксида кремния, оксидов алюминия и магния и исследование свойств полученных образцов, в частности их микротвердости. Оценивалось влияние этих добавок на структуру и механические свойства керамики. Проведены исследования по получению керамики из композиции крупноразмерного (средний диаметр частиц ~ 200 nm) порошка оксида алюминия Al_2O_3 и наноразмерных порошков оксидов магния, алюминия, диоксида кремния. В качестве основы использовался порошок оксида алюминия АКР-50 (Al_2O_3 , со средним размером первичных частиц ~ 200 nm) — Sumitomo Chemicals, Япония. Композиция один под названием АКР состоит из АКР-50 с добавками порошков оксида магния SG (MgO , размер частиц 73 nm) — Sukkyoung Co, Южная Корея в количестве 2 wt.% весовых, оксида алюминия aluminum oxide C (Al_2O_3 , с размером частиц 13 nm) — 3 wt.%. Композиция два (под названием АКР-А380) — из тех же самых компонентов и в том же количестве, что и композиция один с добавлением порошка диоксида кремния А-380 (SiO_2 , с размером частиц 7 nm) — Degussa, Германия в количестве 0.05 wt.%. Заготовки получались в стальной пресс-форме методом сухого одноосного прессования по нескольким циклами нагрузка—разгрузка при максимальном давлении 75 МПа: нагружение до достижения некоторого давления на порошок, выдерживание для деформирования арочных (мостиковых) агломератов и перераспределения напряжений в прессуемом порошке с разгрузкой для релаксации напряжений. Затем процесс повторялся при большем давлении (рис. 1, *a*) с последующим спеканием с температурным режимом, приведенным на рис. 1, *b*. Максимальная температура T_0 изменялась от 1200 до 1600°C. Спечено по пять образцов керамики АКР и АКР-А380 с разными значениями температуры спекания T_0 (1200, 1300, 1400, 1500, 1600°C). Измерение микротвердости керамики производилось на модифицированном приборе ПМТ-3 методом вдавливания пирамиды Виккерса с предварительной полировкой поверхности образца. Суть модификации состоит в использовании видеокамеры высокого разрешения ((1024 × 768 пикселей) Imaging source DFM 31BF03,

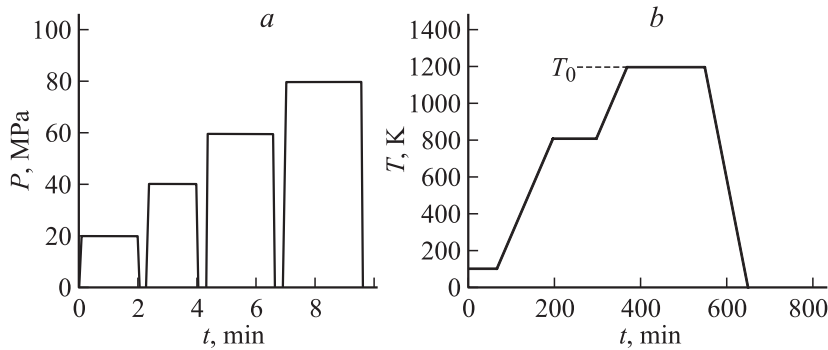


Рис. 1. Режимы прессования (а), спекания (б).

Япония) и электронной платы захвата изображения отпечатка с последующей обработкой с помощью программы *scorphoto*. Увеличение с высоким качеством изображения, полученное таким усовершенствованным прибором, составляет 2000, что приблизительно в пять раз превышает увеличение ПМТ-3. Качество изображения улучшается в связи с регистрацией камерой дополнительного ближнего ИК-излучения от примененного источника освещения поверхности исследуемых образцов (лампа накаливания *koito E4 2DTW21W 7440*, Япония). Изображение полученного отпечатка индентора Виккерса керамики АКР с нанодисперсными добавками представлено на рис. 2. Пористость образцов определялась с помощью программы *imagej 1.28*. Проводились измерения микротвердости керамики по Кнупу.

По снимкам, полученным на сканирующем электронном микроскопе, оценивался средний размер зерен. У образцов АКР и АКР-А380 с температурой спекания 1200°C керамика имеет однородную по размерам и форме зерен картину, и размер зерен составляет ~ 200 нм. В отличие от образцов с $T_0 = 1400$ и 1600°C частицы порошка не образовали сплошного массива зерен. Средние размеры зерен двух видов керамик с $T_0 = 1200^{\circ}\text{C}$ и 1400°C были примерно одинаковы, у АКР с температурой спекания 1400°C составляет 550 нм, с температурой 1600°C — $2.5 \mu\text{m}$. В случае композиционной керамики АКР-А380 средний размер зерен у образцов с температурами спекания 1400 и 1600°C составляет ~ 550 нм и $1.5 \mu\text{m}$ соответственно. Для керамики

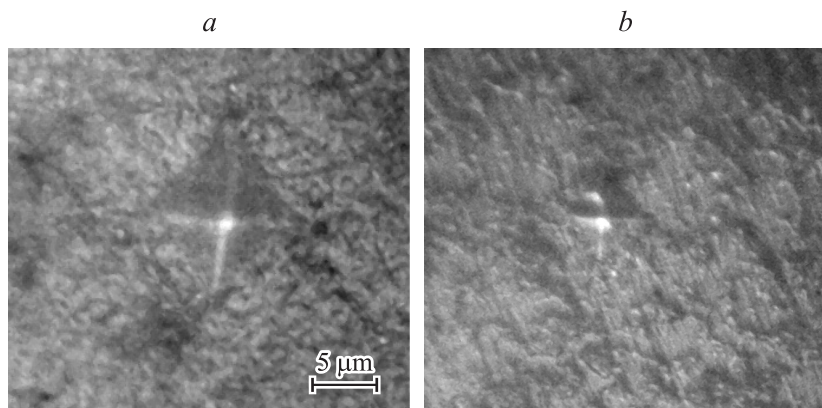


Рис. 2. Фотографии отпечатков пирамиды Виккерса на поверхности керамики АКР с $T_0 = 1300^\circ\text{C}$ (a) и $T_0 = 1600^\circ\text{C}$ (b).

АКР наблюдается сильный разброс по размерам зерен, присутствуют зерна различных размеров $0.8\text{--}4\ \mu\text{m}$ при $T_0 = 1600^\circ\text{C}$. Однако для АКР-А380 разброс зерен по размерам значительно меньше при той же температуре, в основном присутствуют зерна с размерами $0.5\text{--}2.5\ \mu\text{m}$. Таким образом, керамика АКР-А380 при $T_0 = 1600^\circ\text{C}$ имеет меньший размер и разброс по размерам зерен сравнительно с АКР. Все полученные образцы керамик состоят из зерен, примыкающих друг к другу, с незначительным количеством пор, а размер зерен увеличивается с увеличением температуры спекания. Из этих данных следует, что при температуре 1200°C идет процесс первичной рекристаллизации зерен, когда рост зерен происходит в результате поглощения недеформированными зернами других, деформированных зерен той же фазы, а с 1400°C начинается вторичная рекристаллизация. Как известно, в ходе вторичной рекристаллизации способность к росту обладают не все зерна, поэтому происходит неравномерный рост размеров зерен и структура характеризуется зернами различных размеров. Изображения, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Solver Next для образца из АКР с температурой спекания 1200°C , показывают, что размер зерен, также как и на снимках, полученных с помощью СЭМ, можно оценить величиной $\sim 200\ \text{nm}$ (рис. 3).

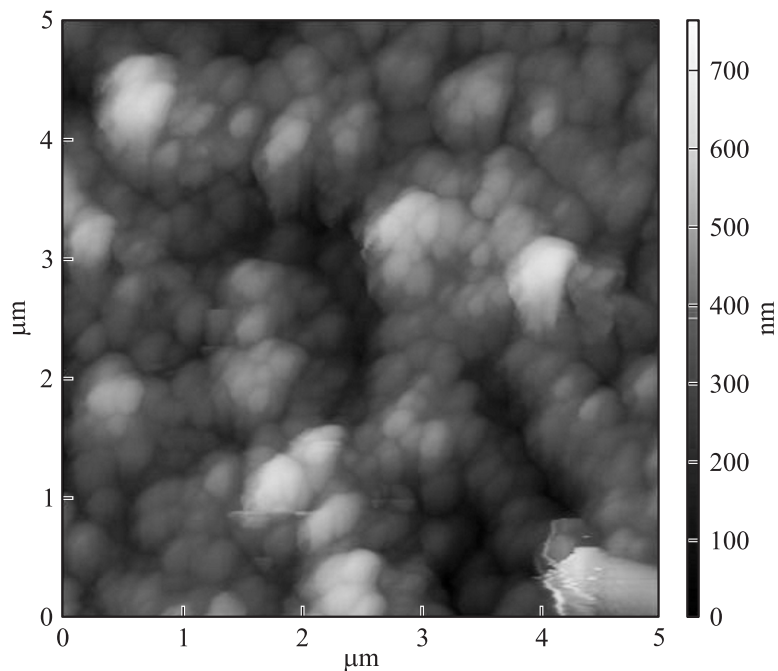


Рис. 3. Изображения СЗМ образца АКР с температурой спекания 1200°С.

Исследования микротвердости показали, что в целом все образцы являются прочными, однако наблюдается изменение значений микротвердости в различных точках площади образцов. Это свидетельствует о неоднородном распределении нанопорошков по объему в исходной шихте и обусловлено недостаточной эффективностью примененного механического способа их размешивания. Соответствующие образцы с $T_0 = 1200, 1300, 1400^\circ\text{C}$ из АКР и АКР-А380 имеют приблизительно равные значения микротвердости. Существенная разность по микротвердости наблюдается только у образцов с $T_0 = 1500$ и 1600°C . Как видно из рис. 4, микротвердость образцов увеличивается с увеличением температуры T_0 . Самое большое значение микротвердости ~ 35 GPa получено для керамики АКР с добавками диоксида кремния при $T_0 = 1600^\circ\text{C}$, что почти в полтора раза превышает значения микро-

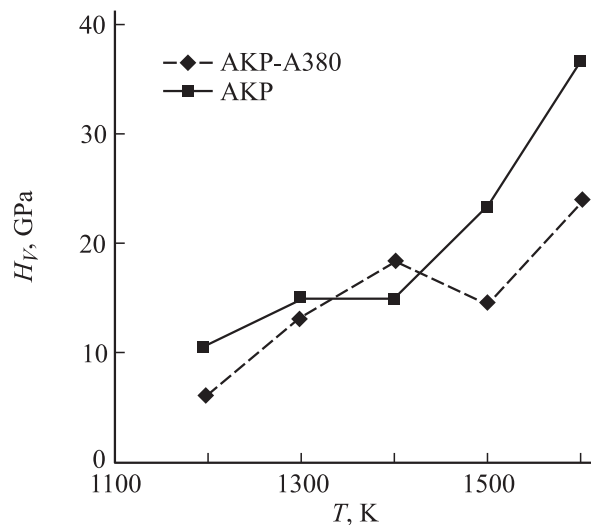


Рис. 4. Микротвердость образцов керамики по Виккерсу.

твердости керамики без диоксида кремния. Увеличение микротвердости наблюдается также при измерениях методом вдавливания пирамиды Кнупа, при котором отпечаток имеет разные длины диагоналей.

Таким образом, добавка диоксида кремния приводит к значительному увеличению микротвердости. Известно, что с уменьшением размера зерна для металлических керамик происходит увеличение микротвердости, что замечено и для оксидных керамик.

Фазовый анализ кермик показал наличие ромбической α -фазы оксида алюминия, с примесью шпинельной фазы и в случае добавки в керамику диоксида кремния приводит к появлению его аморфной фазы в керамике АКР-А380. Исходя из количественных соотношений оксидов алюминия и магния (95 wt.% Al_2O_3) в исходной смеси порошков и состава шпинели Al_2MgO_4 (~ 72 wt.% MgO, ~ 28 wt.% Al_2O_3) можно предположить, что керамика в основном состоит из α -фазы оксида алюминия с незначительной долей шпинели (не более 1 wt.%). Этот вывод согласуется с результатами работы [5], в которой исследовались наноразмерные порошки корунда двух типов. В обоих порошках при температуре отжига $1200^\circ C$ все существующие метастабильные фазы

корунда превращаются в одну стабильную ромбическую α -фазу оксида алюминия.

Повышенные значения микротвердости, немногим более 20 GPa для обоих образцов, обусловлены наличием в исходной шихте смеси нанопорошков оксида алюминия различных по размерам частиц. Эффект упрочнения керамики происходит вследствие того, что более маленькие частицы оксида алюминия заполняют пустоты между крупными частицами оксида алюминия. Это приводит к более плотной их упаковке и, как следствие, к повышению механических свойств. Так, например, модифицирующая добавка нанокристаллического порошка оксида алюминия с размерами частиц 4–6 nm, предварительно обработанного бензином, к тонкодисперсному порошку оксида алюминия с размерами частиц от 1 до 3 μm приводит к повышению предела прочности на изгиб до 800 МПа и микротвердости до 24 GPa алюмооксидной керамики [6].

Дальнейшее увеличение микротвердости от 20 до 35 GPa при температурах 1400 и 1600°C объясняется уменьшением в керамике размеров и разброса по размерам зерен по сравнению с керамикой без диоксида кремния при одних и тех же температурах, как было указано выше. Уменьшения количества пор в этом случае уже не происходит, как показывает их подсчет. Добавление нанодисперсного порошка диоксида кремния приводит к замедлению роста зерен, что проявляется в уменьшении среднего размера зерен при этих температурах с 2.5 до 1.5 μm .

Другими словами, наноразмерный порошок диоксида кремния в количестве 0.05 wt.% является в системе на основе оксида алюминия дополнительным к MgO эффективным ингибитором роста зерен. Действительно, как известно, аморфная фаза вещества, так называемая стеклофаза, образование которой проявляется при рентгенофазовом анализе, является сдерживающим фактором в процессе укрупнения зерен. Подтверждением этому заключению является следующее. Так, хорошо известно, что наиболее перспективным для улучшения механических свойств корундовой керамики является использование модифицирующих добавок, образующих при ее спекании жидкую фазу. Жидкая фаза в процессе спекания керамики может образовываться разными способами. Одним из них является введение в качестве добавки нанодисперсных порошков. В настоящей работе такой добавкой является нанопорошок аморфного диоксида кремния. Хотя монокристаллический диоксид кремния имеет температуру плавления $\sim 1700^\circ\text{C}$, нанодис-

персный порошок может расплавиться и образовать стеклообразное состояние при более низких температурах. В работе [7] нанопорошок диоксида кремния марки Таркосил Т-20 начинал спекаться при 1000°C, тот же порошок, спеченный при 1620°C, обладал полупрозрачностью (translucent) в видимой области спектра, а для ультрафиолетового диапазона длин волн прозрачность полученного стекла выше, чем у оконного, что свидетельствует об образовании стеклообразной фазы.

Пластичность материала может качественно определяться по рельефу поверхности отпечатка пирамиды Виккерса. Поверхность отпечатка, как видно из снимка на рис. 2, без существенных искажений, ступеней и трещин, что свидетельствует об определенной пластичности образца керамики АКР-А380. Упругие свойства керамики также можно качественно оценить по величине упругого последействия после вдавливания пирамиды Кнупа и снятия нагрузки. Упругое последействие, как показывают изображения, приводит к уменьшению малой диагонали отпечатка, а большая диагональ остается слабо измененной.

Таким образом, для исследованных образцов создан процесс получения мелкозернистой (порядка нескольких микрон), плотной, пластичной керамики со сверхмикротвердостью вплоть до 35 GPa.

Список литературы

- [1] Котов Ю.А., Иванов В.В. // Вестник Российской академии наук. 2008. Т. 78. № 9. С. 777–791.
- [2] Zhang P., Gao L., Peng H., Ren X., Zhang D. // Advanced Material Research. 2010. V. 92. P. 65–71.
- [3] Бардаханов С., Ким А., Лысенко В., Маслов Н., Номоев А., Рожин И., Труфанов Д. // Наноиндустрия. 2009. № 2. С. 2–5.
- [4] Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврузин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В. // ДАН. 2006. Т. 409. № 3. С. 320–323.
- [5] Степанов Е.И., Григорьев М.В., Кирко В.И. // Журнал СФУ. Сер. Техника и технологии. 2008. № 3. С. 162–167.
- [6] Саванина Н.Н., Русин М.Ю., Горчакова Л.И., Саломатина Л.И. Способ изготовления изделий из корундовой керамики. Патент РФ № 2379257 С1. МПК С04 35/10. Опубликовано 20.10.2010. Бюл. № 2.
- [7] Бардаханов С.П., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю. // Физика и химия стекла. 2009. Т. 34. № 4. С. 665–667.