

УДК 666.3-492.2:66-91

СТРУКТУРА ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА. ЧАСТЬ 2. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ*

Рассмотрены методы повышения однородности структуры порошкового компакта, условно классифицированные как технологические и структурные. При рассмотрении технологических методов основное внимание уделено оригинальным подходам, таким как проработка компакта деформированием и двуступенчатое спекание. Среди структурных отмечены методы повышения однородности компакта путем организации упорядоченных структур из агломерированных порошков и использования порошков с внутренней наноструктурой.

Ключевые слова: порошковый компакт, структура, однородность, технологические методы, структурные методы.

Все методы повышения однородности порошкового компакта в технологии конструкционной керамики условно можно подразделить по двум направлениям. Одно из них связано с усовершенствованием технологии формования порошковых заготовок или с проведением термических, механических воздействий на уже отформованный компакт. Назовем это направление технологическим. Другое направление связано с оптимизацией характеристик применяемого порошкового сырья — назовем это направление структурным. Разумеется, эта классификация не претендует на строгость, она лишь призвана организовать порядок в последовательности изложения.

ПОВЫШЕНИЕ ОДНОРОДНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Совершенствование технологических методов формования порошковых заготовок представляет собой одно из определяющих направлений развития технологии керамики. Хорошие возможности по формированию однородно-пористой структуры открываются при оптимизации агрегативной и седиментационной устойчивости рабочих суспензий в жидкофазных методах формования [1]. Ощутимый эффект при-

носит также использование метода формования всесторонним давлением — метод изостатического прессования [2]. Эти методы имеют одну общую черту — структура порошкового компакта формируется в операции формования порошковой заготовки. Эти методы связаны с оптимизацией технологии формования и достаточно полно освещены в многочисленных публикациях. В последнее время приобретают актуальность новые, оригинальные, нестандартные методы улучшения структуры порошковой отформованной заготовки, не связанные с процессом ее формования. Среди них надо отметить метод проработки структуры компакта деформированием и метод оптимизации пористой структуры отформованного компакта путем двухступенчатого спекания.

Проработка структуры компакта деформированием [3]. Основная идея этого метода заключается в том, что полученный каким-либо традиционным методом формования порошковый компакт затем подвергается воздействию интенсивных сдвиговых деформаций в условиях всестороннего сжатия. Схема устройства для деформирования порошкового компакта показана на рис. 1. Компакт, запактованный в резиновую оболочку, помещается в камеру с жидкостью между плитами прессового устройства. В камере создается давление, передаваемое на боковые поверхности компакта через эластичную оболочку. Одновременно компакт подвергается одноосной нагрузке прессовыми плитами. В этих условиях компакт «расплющивается» между плитами. Таким способом достигается проработка структуры компакта сдвиговыми деформациями без нарушения его

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 5 за 2014 г.



А. В. Галахов

E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

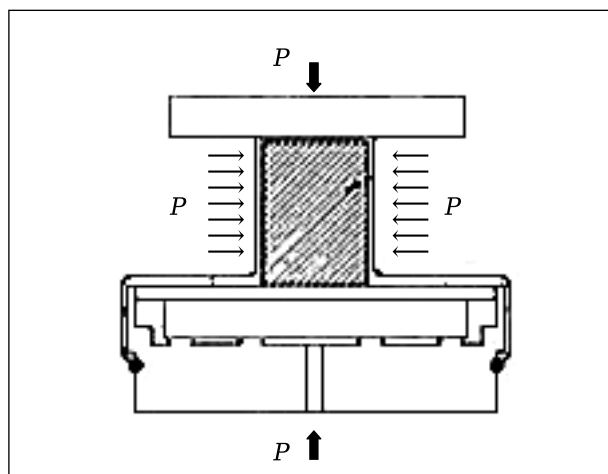


Рис. 1. Схема деформирования порошкового компакта [3]

сплошности. Интенсивные сдвиговые деформации перераспределяют частицы в нем, заставляя их заполнять межгломератные поры, снижая неоднородность порового пространства.

Способ был применен для деформирования компактов, полученных литьем из жидких суспензий — шликерным литьем. Суспензии готовили из порошков оксида алюминия. Одна суспензия содержала сильно флокулированные частицы — далее флокулированная суспензия. Из нее получались компакты, имеющие крайне неоднородную упаковку. Для сопоставления приготавливали суспензию, в которой, регулируя рН, получали оптимальную для изготовления плотного однородного компакта агрегативную устойчивость частиц — далее диспергированная суспензия. Заготовки, полученные из флокулированной суспензии, подвергали интенсивной сдвиговой деформации. Все компакты спекали при 1550 °С. Кривые уплотнения при спекании показаны на рис. 2. Повышение однородности порового пространства за счет деформационной проработки структуры влечет за собой заметное улучшение кинетики спекания и увеличение плотности спеченного материала. Плотность материала, полученного из флокулированной суспензии и затем продеформированной заготовки, сопоставима с плотностью материала, отлитого из диспергированной суспензии.

Особенно заметно эффективность применения данного метода отразилась на результирующей структуре спеченного материала. На рис. 3 показано распределение зерен по размерам для керамики, спеченной из исследованных компактов. С ростом однородности упаковки частиц в компакте разброс зерна по размеру в спеченном материале (ширина распределения) резко уменьшается. Одновременно уменьшается средний размер зерна с 6,4 мкм у образцов, отлитых из флокулированной суспензии, до 3,2 мкм у отлитых из диспергированной. Еще мень-

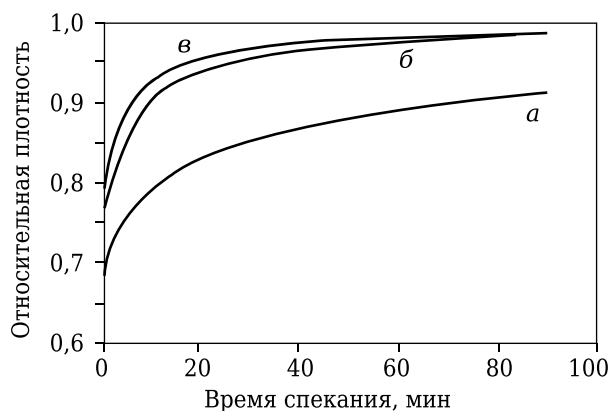


Рис. 2. Плотность спеченных при 1600 °С образцов из компактов с различной однородностью порового пространства. Компакты: а — из флокулированной суспензии; б — из диспергированной суспензии; в — из флокулированной суспензии, проработанные сдвиговой деформацией [3]

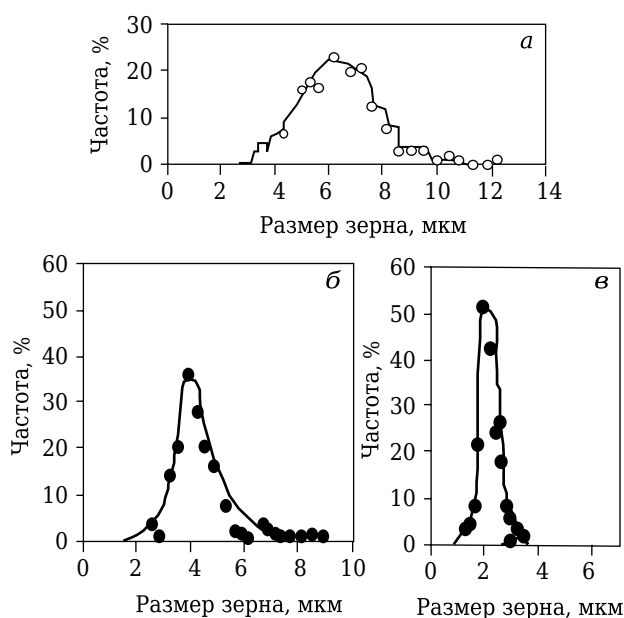


Рис. 3. Распределение зерен по размерам в спеченных образцах керамики. Образцы: а — из флокулированной суспензии; б — из диспергированной суспензии; в — отлитые из флокулированной суспензии и подвергнутые проработке сдвиговой деформацией [3]

шей величины (2,3 мкм) средний размер зерна у образцов, спеченных из компактов, полученных из флокулированной суспензии и «промятых» сдвиговой деформацией.

Двухшаговое спекание. Рассмотренный выше метод включает операции с внешним механическим воздействием на уже отформованный

компакт. Между тем существует возможность оптимизации структуры компакта в рамках стандартной операции технологического цикла — спекания. Наиболее полно эта методика освещена в работе [4]. Суть метода состоит в предварительной перед окончательным спеканием термообработке порошкового компакта при температуре, когда процесс уплотнения еще не начался или находится в начальной стадии. В работе [4] для демонстрации эффективности этого метода использовали субмикронные порошки Al_2O_3 со средним размером частиц 0,18 мкм. Компакты получали одноосным прессованием с дальнейшим доуплотнением их изостатическим обжатием. Одну партию компактов оставляли в исходном состоянии, другую подвергали длительной термообработке. Температуру термообработки подбирали таким образом, чтобы, с одной стороны, получить достаточно высокую активность диффузионных процессов, обеспечивающих внутренний массоперенос, а с другой — исключить заметную усадку компакта. Оставились на 50-ч обжиге при 800 °С. Структура исходного и термообработанного компактов представлена на рис. 4. По этим снимкам невозможно заметить каких-либо кардинальных различий в структуре компактов, кроме достаточно заметного «выглаживания» формы частиц и их сфероидизации. Более полную информацию о процессах, происходящих в порошковом компакте при предварительной термообработке, можно увидеть из сопоставления распределений пор по размерам, полученных методом ртутной порометрии (рис. 5). Прошедший в компакте диффузионный массоперенос без заметной усадки образцов произвел кардинальную перестройку порового пространства. Исчез бимодальный характер распределения за счет усадки и исчезновения пор малого размера. Единственный пик распределения сдвинулся в область более крупных пор, ширина распределения существенно сократилась. Если за критерий неоднородности порошкового компакта принять ширину распределения пор по размерам, то из данных рис. 5 становится ясно, что предварительная термообработка способствует заметному уменьшению этой характеристики.

Окончательное спекание образцов проводили в высокотемпературном dilatометре. По всем меркам классической теории спекания увеличение среднего размера пор должно понижать потенциал к спеканию. Тем не менее компакты с крупной пористостью, так же как компакты из исходных порошков, достигали 99 %-ной плотности при одинаковой температуре (1450 °С). Более того, крупнопористые, термообработанные компакты по плотности после спекания превосходили компакты без термообработки. О результатах протекания структурообразования в компактах при спекании можно судить по рис. 6.

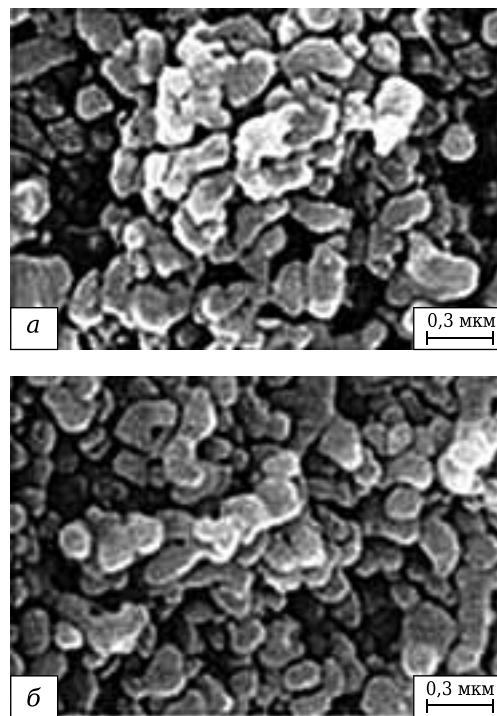


Рис. 4. Компакты: а — исходный; б — после 50-ч термообработки при 800 °С [4]

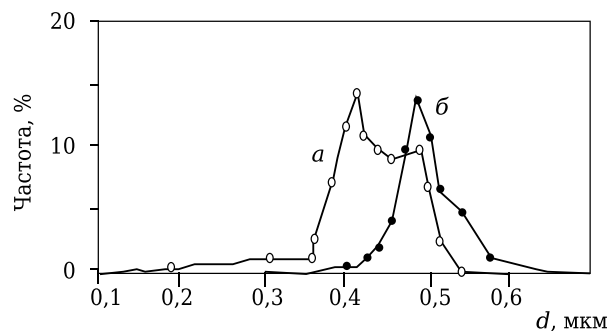


Рис. 5. Распределение пор по размерам: а — исходный компакт; б — после 50-ч термообработки при 800 °С [4]

Видно, что однородность порового пространства играет заметную роль в формировании структуры спеченного материала. Если в компакте без термообработки на промежуточной стадии уплотнения (1350 °С) формируются плотноспеченные области, окруженные крупными порами, то в компакте, прошедшем длительную термообработку, поры имеют меньший размер и однородно распределены. Соответственно, различаются результирующие структуры материалов. В полученном из неоднороднопористого компакта материале структура характеризуется значительным разбросом зерен по размеру при крупном их среднем размере. В материале, спеченном из компакта, прошедшего эволюцию порового пространства, формируется однородная мелкозернистая структура.

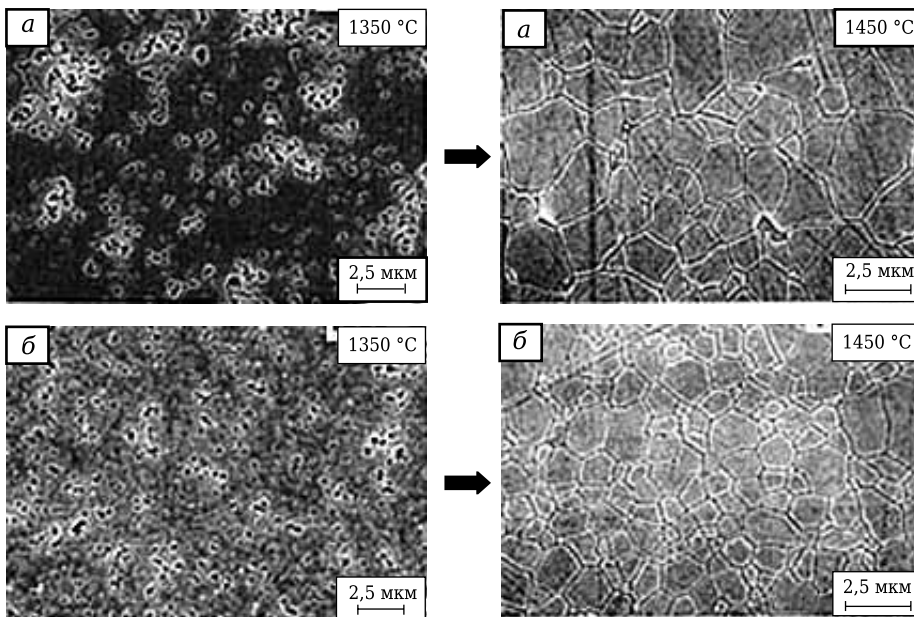


Рис. 6. Микроструктура спеченного при различных температурах материала: *а* — из исходных компактов; *б* — из термообработанных в течение 50 ч при 800 °С [4]

ПОВЫШЕНИЕ ОДНОРОДНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ ПУТЕМ ОПТИМИЗАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВОГО СЫРЬЯ

В предыдущем разделе рассмотрены технологические методы повышения однородности упаковки частиц в порошковом компакте. В основном они связаны с оптимизацией технологии формования компакта, с механическим или термическим воздействием на уже сформированный компакт. В то же время необходимо затронуть другую немаловажную возможность, позволяющую во многом разрешить проблему неоднородности структуры порошкового компакта. А именно подготовку порошкового сырья с целью оптимизации его характеристик в последующих операциях формования и спекания. Не случайно подготовка порошкового сырья — неременный атрибут любой промышленной порошковой технологии. Традиционным методом подготовки порошкового сырья является механическое измельчение порошков, т. е. повышение дисперсности порошкового сырья. Однако традиционные операции подготовки порошкового сырья (помол) — путь не единственный и не самый эффективный. Не меньших результатов в этом направлении можно достичь организацией структуры компакта из агломерированных порошков без увеличения их дисперсности.

Порошковые компакты с упорядоченной агломератной структурой. В первой части настоящего обзора [5] наличие агломератов в ультрадисперсном порошковом сырье рассматривалось под негативным углом зрения — как

фактор, понижающий однородность порового пространства в порошковом компакте. В то же время в практической технологии широко применяется искусственная агломерация порошков — гранулирование. Она особенно важна при работе с ультрадисперсными порошками. Часто ее используют как составную часть операции введения связующего при прессовании изделий. Гранулированные порошки обладают хорошей сыпучестью, что важно для автоматизации операции прессования. Кроме того, гранулированные порошки после прессования дают более плотные формовки по сравнению с негранулированным «пылящим» сырьем. В работе [6] гранулирование было использовано как удобный метод приготовления искусственно агломерированных порошков для изучения процесса спекания в неоднородно-упакованных порошковых компактах. Исходным сырьем служил глинозем марки Г-00. В качестве добавки, сдерживающей интенсивный рост зерен, использовали оксид магния в количестве 0,5 мас. %. Порошки готовили по традиционной схеме: введение добавок в Г-00 в виде водорастворимых солей, перевод Г-00 в α-форму при 1250 °С, интенсивный помол в планетарной мельнице. Удельная поверхность полученных порошков 3,65 м²/г, эквивалентный средний размер частиц 0,40 мкм. Из порошков при невысоком давлении (0,001 МПа (1 т/м²)) прессовали пластины, которые протирали через сито с размером ячеек 0,1 мм. Полученные гранулы подвергали высокотемпературному обжигу при 1350 °С в течение 4 ч. Указанная температура достаточна для протекания начальной стадии спекания в микрообъемах гранул с образованием прочных многочастичных кластеров — агломератов. Исходные (гранулированные, но необожженные) порошки далее в тексте обозначены АР, гранулированные и обожженные при 1350 °С — АР135. На рис. 7 показаны распределения частиц (агломератов) по размерам в исходных порошках АР и искусственно агломерированных порошках АР135. Распределение для исходных порошков АР имеет единственный пик. Средний размер частиц (агломератов) в исходных порошках 206 нм. В

порошки после прессования дают более плотные формовки по сравнению с негранулированным «пылящим» сырьем. В работе [6] гранулирование было использовано как удобный метод приготовления искусственно агломерированных порошков для изучения процесса спекания в неоднородно-упакованных порошковых компактах. Исходным сырьем служил глинозем марки Г-00. В качестве добавки, сдерживающей интенсивный рост зерен, использовали оксид магния в количестве 0,5 мас. %. Порошки готовили по традиционной схеме: введение добавок в Г-00 в виде водорастворимых солей, перевод Г-00 в α-форму при 1250 °С, интенсивный помол в планетарной мельнице. Удельная поверхность полученных порошков 3,65 м²/г, эквивалентный средний размер частиц 0,40 мкм. Из порошков при невысоком давлении (0,001 МПа (1 т/м²)) прессовали пластины, которые протирали через сито с размером ячеек 0,1 мм. Полученные гранулы подвергали высокотемпературному обжигу при 1350 °С в течение 4 ч. Указанная температура достаточна для протекания начальной стадии спекания в микрообъемах гранул с образованием прочных многочастичных кластеров — агломератов. Исходные (гранулированные, но необожженные) порошки далее в тексте обозначены АР, гранулированные и обожженные при 1350 °С — АР135. На рис. 7 показаны распределения частиц (агломератов) по размерам в исходных порошках АР и искусственно агломерированных порошках АР135. Распределение для исходных порошков АР имеет единственный пик. Средний размер частиц (агломератов) в исходных порошках 206 нм. В

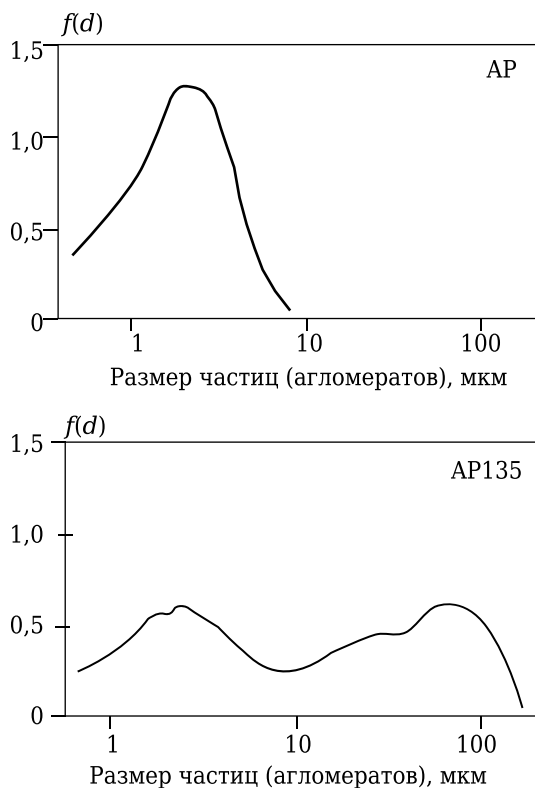


Рис. 7. Распределение частиц (агломератов) по размерам в исходных порошках AP и искусственно агломерированных AP135

порошке AP135 в области больших размеров появляется четко очерченный второй пик, относящийся к сформировавшимся при обжиге агломератам. Средний размер частиц (агломератов), вычисленный для первого пика распределения, близок к среднему размеру частиц в исходных порошках — 242 нм. Второй пик соответствовал образовавшимся агломератам. Их средний размер 670 нм.

Компакты из исходных AP и агломерированных AP135 порошков получали одноосным прессованием. Отпрессованные из порошков AP компакты имели относительную плотность 56 %, из агломерированных — 52 %. Структуру порового пространства в компактах изучали методом ртутной порометрии. Распределение пор по размерам представлено на рис. 8. Пик в области больших размеров соответствует межагломератным порам. Пологий участок, лежащий в области малых размеров, относится к внутриагломератным порам. Модальный размер пика на распределениях, соответствующий среднему размеру межагломератных пор, для компакта AP имел значение 278 нм. Межагломератные поры в компакте с искусственными агломератами были заметно больше (384 нм). Для оценки неоднородности порового пространства модальных распределений удобно использовать

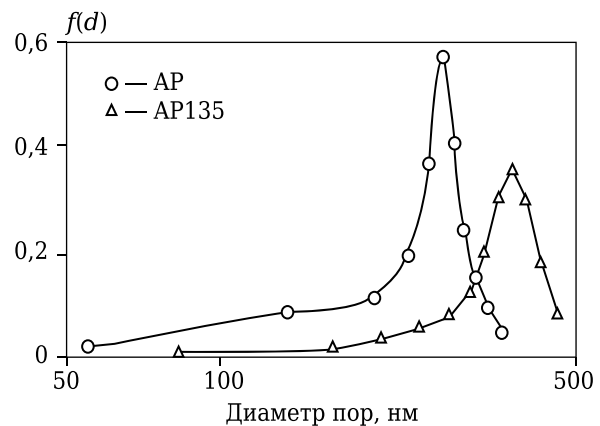


Рис. 8. Распределение пор по размерам в компактах AP и AP135

коэффициент вариации распределения v (отношение стандартного отклонения к среднему размеру частиц). По этому критерию исходный компакт ($v = 0,166$) уступает компакт из искусственно агломерированных порошков ($v = 0,149$), т. е. получен неожиданный результат — структура компакта из искусственно агломерированных порошков оказалась более однородной.

Компакты были спечены при 1550, 1600, 1650 и 1700 °С. Рост плотности в функции температуры спекания показан на рис. 9, а. Начиная с 1600 °С величины относительной плотности спеченных образцов мало разнятся, а после спекания при 1700 °С и те и другие образцы практически достигают 100 %-ного уплотнения. Размеры зерна в материале, спеченном из исходных и агломерированных порошков, не сильно различались (рис. 9, б).

Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ спеченных образцов определяли испытанием по схеме трехточечного изгиба (рис. 9, в). С повышением температуры спекания (ростом плотности) до 1650 °С наблюдается стабильный прирост $\sigma_{изг}$ материала как из AP, так и из AP135. И, как ни странно, $\sigma_{изг}$ образцов из компактов, содержащих самые крупные и прочные агломераты (AP135), во всем температурном интервале спекания превосходил эту величину для компактов из исходных порошков AP. Более того, для образцов AP рост $\sigma_{изг}$ сменялся падением при температуре выше 1650 °С, тогда как для образцов, спеченных из компакта AP135, прочность росла монотонно во всем исследованном интервале температур. Наивысшее среднее значение предела прочности при изгибе (462 МПа) продемонстрировал материал AP135, спеченный из менее плотного, но более однородного порошкового компакта, содержащего прочные агломераты. В то же время материал AP, полученный из более плотного порошкового компакта из слабо агломерированных порошков, но с невысокой однородностью упаковки частиц, показал низ-

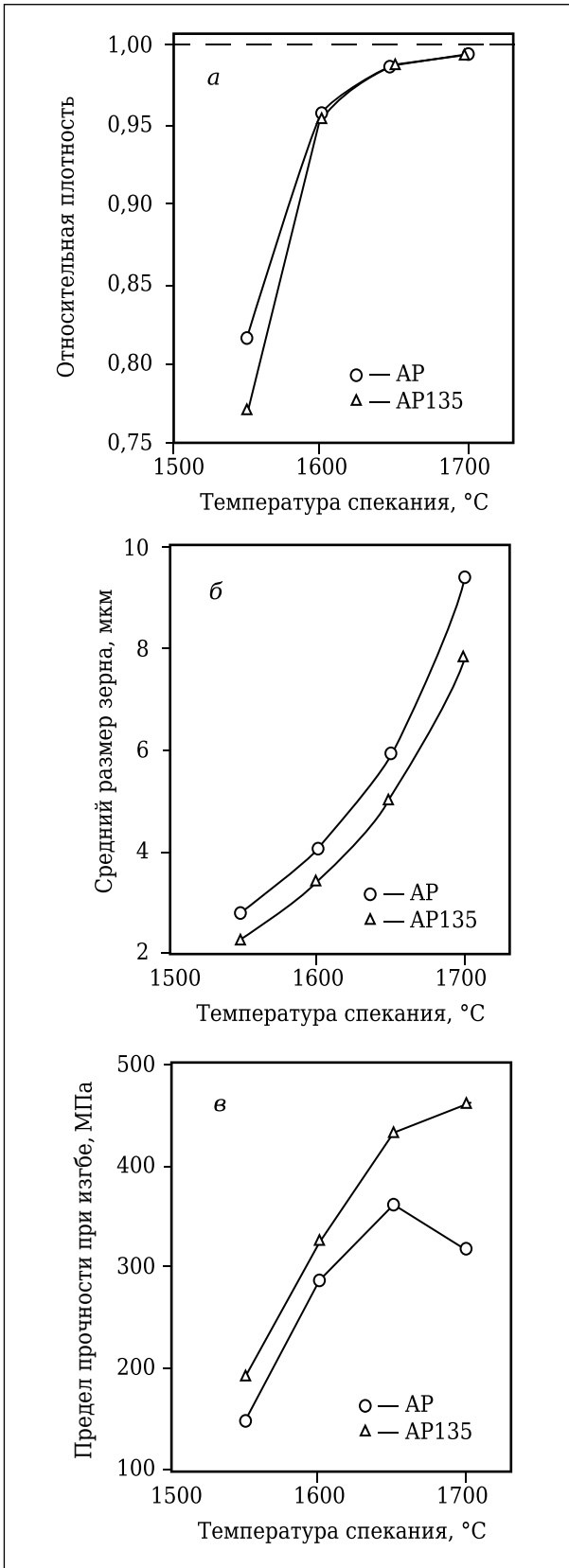


Рис. 9. Свойства образцов AP и AP135 в зависимости от температуры спекания: а — относительная плотность; б — средний размер зерна; в — предел прочности при изгибе

кое среднее значение $\sigma_{изг}$ после спекания в аналогичных условиях (321 МПа).

Вероятная причина понижения $\sigma_{изг}$ может быть установлена при рассмотрении различий в поровой структуре исходных компактов (рис. 10). Высокое содержание в компакте из порошков AP мелкой межчастичной пористости обусловлено высоким содержанием в исходном порошке индивидуальных частиц (см. рис. 8). Вследствие этого межагломератные поры агломератного каркаса формовки были частично или полностью заполнены индивидуальными частицами (рис. 10, а) с образованием внутри этих каверн локальных областей с низкой плотностью упаковки индивидуальных частиц. Малый размер частиц в этих низкоплотных областях обеспечивал их высоким потенциалом к спеканию. Таким же потенциалом обладали соседние внутриагломератные области, сформированные из этих же частиц. Однако плотности этих соседствующих областей существенно разнятся. Неравноплотность в соседних локальных областях неизбежно приводит к эффекту зонального обособления, описанного в статье [5]. Усадка плотного агломератного каркаса не успевает за усадкой наполненных мелкими частицами неплотных областей в межагломератных порах, оставляя на границах областей с разной плотностью дефекты в виде микротрещин, служащих дефектами (концентраторами напряжений), на которых зарождается разрушение материала при невысоком уровне приложенной нагрузки. В противоположность этому компакт из порошков AP135 структурно представляет собой каркас, сложенный из прочных изолированных от индивидуальных частиц агломератов. Поэтому он спекается однородно вплоть до достижения полной плотности.

Приведенные ранее многочисленные экспериментальные наблюдения [5] прямо указывали на негативную роль многочастичных скоплений

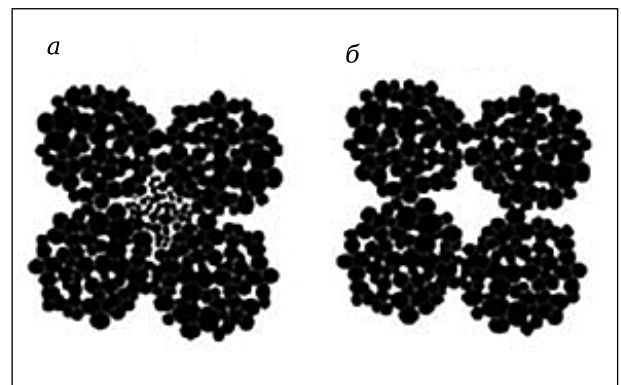


Рис. 10. Схематическое изображение поровой структуры порошковых компактов AP (а) и AP135 (б) с разным содержанием индивидуальных частиц

(агломератов) в структуре порошкового компакта. Оказалось, что формируя в компакте упорядоченную агломератную структуру без присутствия индивидуальных частиц можно получить материал с мелкозернистой структурой, обладающий высокими механическими свойствами. Логическим продолжением данного подхода является идея получения порошков в виде крупных спекшихся до полной плотности агломератов, сохраняющих активность при спекании за счет внутренней поликристаллической структуры — наноструктурированных порошков. Другими словами, формирование искусственных, но абсолютно плотных поликристаллических агломератов, в которых процесс рекристаллизации не развился настолько, чтобы превратить внутренние области в монокристалльные. Применение таких крупных порошков снимает многие проблемы при формовании из них плотного, однородноупакованного компакта обычными технологическими методами.

Наноструктурированные порошки. Для традиционной керамической технологии получение плотных поликристаллических агломератных частиц — задача сложная. В то же время ее с успехом можно решить другими методами. К ним относится метод распылительного пиролиза, позволяющий получать порошки с внутренней наноразмерной поликристаллической структурой, которые можно рассматривать как спекенные до абсолютной плотности агломераты.

Метод распылительного пиролиза имеет своим предком широко применяемый сегодня в керамической промышленности для гранулирования порошков метод распылительной сушки, сущность которой заключается в распылении в обогреваемую рабочую камеру суспензии порошков. Во время нахождения капельной струи суспензии в пространстве рабочей камеры растворитель испаряется из капель аэрозоля. Сформированные гранулы (агломераты) уносятся потоком газа из камеры и поступают в сборник. Процесс распылительного пиролиза (рис. 11) имеет такую же последовательность операций, за исключением того, что в рабочую камеру вместо суспензии подают аэрозоль из раствора соединений, имеющих требуемый компонентный состав, а этап удаления растворителя совмещен с высокотемпературным синтезом этого соединения. В зависимости от технологических факторов распылительный пиролиз позволяет реализовать большое разнообразие характеристик получаемого порошкового продукта. В методе заложены возможности целенаправленного управления фазовым составом порошков, дисперсностью и морфологией частиц. На рис. 12 [7] приведены примеры, иллюстрирующие возможности метода в части получения частиц с различной морфологией. Чаще всего этим ме-

тодом получают абсолютно плотные частицы правильной сферической формы (см. рис. 12, а).

Работы по изучению распылительного пиролиза начаты сравнительно недавно. Исследования по синтезу порошков этим методом охватывают большую гамму материалов. Среди них порошки для оксидной конструкционной керамики ZrO_2 [8, 9], Al_2O_3 [10, 11], $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит) [12], порошки для сверхпроводящей керамики [13]. В большинстве своем исследования по синтезу порошков методом распылительного

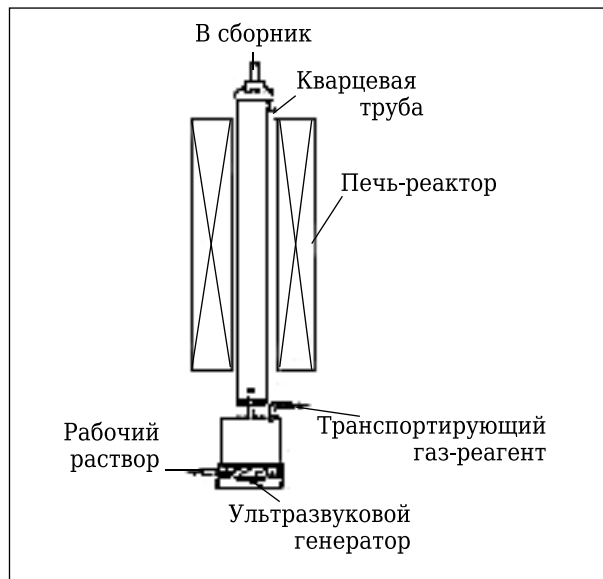


Рис. 11. Схема установки распылительного пиролиза

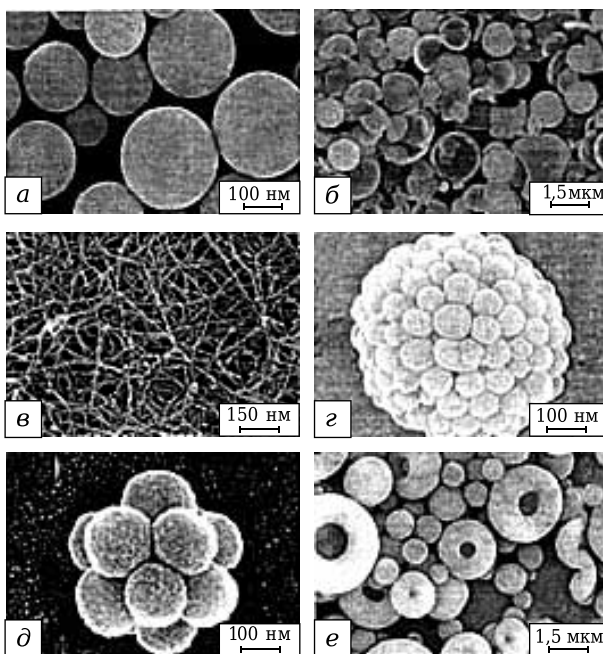


Рис. 12. Морфология частиц (а–е), получаемых методом распылительного пиролиза [7]

пиролиза ограничиваются описанием гранулометрии, морфологии и фазового состава получаемых порошков. Изучение внутренней структуры частиц, процесса спекания компактов из них и формирование структуры спеченного материала, его механических и других характеристик занимает очень скромное место.

Впервые на внутреннюю структуру порошковых частиц, получаемых распылительным пиролизом, обратили внимание авторы работы [14]. На рис. 13 показаны микрофотографии порошковых частиц ZrO_2 , имеющих моно- и поликристаллическое строение. Авторы статьи [14] экспериментально оценили вклад внутренней структуры частиц в уплотнение компактов при спекании. Отформованные образцы из двух видов порошков — монокристаллических и с внутренней поликристаллической структурой — спекали в серии процессов с разной температурой и выдержкой. Зависимости относительной плотности спеченного материала от используемого вида порошка показаны на рис. 14. Из представленных графиков с очевидностью следует, что внутренняя структура частиц влияет на кинетику уплотнения компактов при спекании заметным образом. Компакты из наноструктурированных порошков достигали высокой плотности уже при небольшом времени выдержки, компакты из порошков с монокристаллическими частицами спекались заметно медленней. Очевидно, что в интенсификацию спекания в компактах из порошков с поликристаллической структурой весомый вклад вносит диффузионный массоперенос по внутричастичным границам. Как иллюстрация процесса формирования структуры материала в работе [14] приведены микрофотографии спекающихся порошковых частиц (рис. 15). Видно, что в точке контакта монокристаллических частиц даже после длительной выдержки при температуре образуется только шейка (см. рис. 15, а), частицы с внутренней структурой к этому времени полностью объединяются (см. рис. 15, б), не теряя поликристаллическости. Еще одним достоинством порошков, получаемых распылительным пиролизом и обладающих внутренней поликристаллической структурой, является возможность формирования в спеченном материале структуры с размером зерна менее средней величины исходных порошковых частиц [9, 15, 16]. Структура спеченного компакта наследует внутреннюю структуру порошковых частиц, в которых процесс внутризеренной собирательной рекристаллизации не завершился полностью к моменту достижения материалом полной плотности. Это позволяет получать материал с высокими механическими характеристиками.

Высокая активность при спекании порошков с внутренней структурой, а также отсутствие необходимости использования традиционных

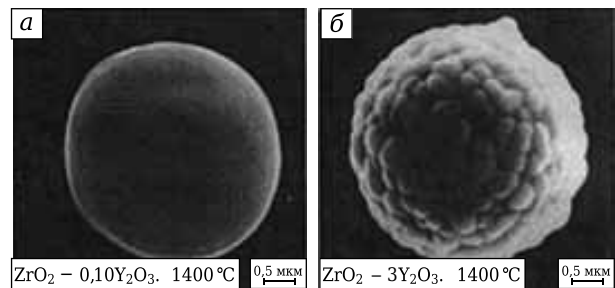


Рис. 13. Частицы оксида циркония, полученные методом распылительного пиролиза: а — монокристаллические; б — с внутренней поликристаллической структурой [14]

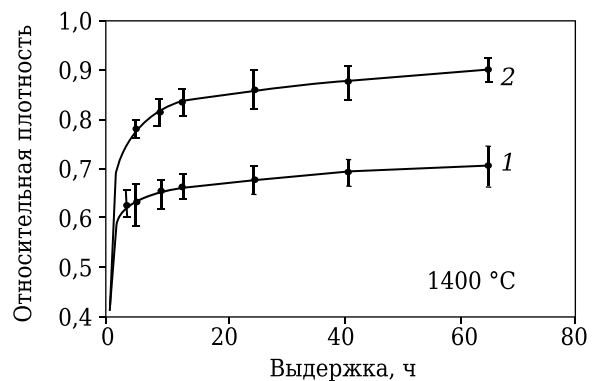


Рис. 14. Относительная плотность керамики из порошков ZrO_2 с монокристаллической (1) и поликристаллической (2) структурой в функции времени спекания [14]

операций подготовки сырья (помол, гранулирование) делают наноструктурированные порошки весомой альтернативой ультрадисперсным. Этот вывод желательно подтвердить экспериментальными фактами. В работе [9] такое сопоставление провели на двух видах порошков состава $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$. Одну часть рабочего раствора на базе оксихлорида циркония использовали для получения ультрадисперсных порошков традиционным способом — соосаждением (далее эти порошки именуется термином «соосажденные»). Другую партию порошков получали из того же раствора методом распы-

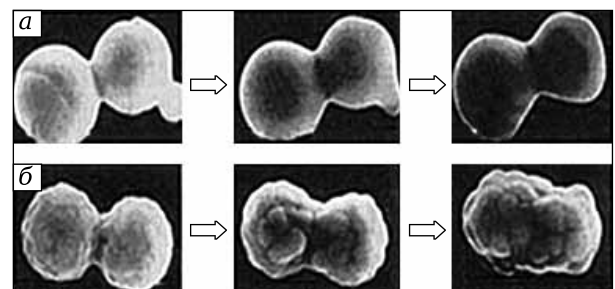


Рис. 15. Формоизменение при спекании [14] пары монокристаллических (а) и поликристаллических (б) частиц ZrO_2

лительного пиролиза (далее именуются термином «аэрозольные»). Снимки аэрозольных и соосаженных порошков представлены на рис. 16. Аэрозольные порошки состояли из неагломерированных достаточно крупных частиц (0,27 мкм, или 270 нм) правильной сферической формы. Размер частиц в соосаженных порошках, полученный просвечивающей электронной микроскопией, составил 0,022 мкм (22 нм), т. е. более чем на порядок менее. Размер внутреннего зерна в аэрозольных порошках, определенный анализом уширения рентгеновских пиков на рентгенограммах, был одного порядка с размером индивидуальных монокристаллических частиц в соосаженных (26,2 нм). Соосаженные порошки были сильно агломерированы. Средний размер агломератов в них, полученный из седиментационных измерений, составил 10,8 мкм, что соответствует фактору агломерации (отношению размера агломератов к размеру индивидуальных частиц), равному 491. Характеристики для сравниваемых порошков просуммированы в таблице.

Образцы для изучения спекания приготавливали водным шликерным литьем. При этом наблюдали заметное различие в плотности получаемых компактов. Для формовок из аэрозольных порошков она составляла 58,2 % от теоретической плотности. Для формовок из соосаженных порошков она была значительно меньше — 42,4 %. Это объясняется крайне неоднородной упаковкой ультрадисперсных частиц. Компакты подвергали 1-ч спеканию в печи с воздушной атмосферой. Плотность спеченных образцов в функции температуры спекания представлена на рис. 17. Характер прироста плотности с повышением температуры спекания для наноструктурированных порошков и соосаженных различается кардинально. Уплотнение компактов из тех и других начинается при 800 °С. С дальнейшим повышением температуры идет интенсивный набор плотности, который сменяется завершающим периодом со спадом интенсивности. Проходя эти стадии, компакты из аэрозольных порошков достигают плотности 99,6 % уже при 1200 °С. Уплотнение компактов из соосаженных порошков на заключительном этапе спекания практически прекращается. Максимальная плотность

Характеристики порошков $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$

Порошок	Строение частиц	Средний размер частиц, мкм	Размер, мкм	
			внутричастичного зерна	агломератов
Аэрозольный	Поликристаллическое	0,27	0,026	Нет
Соосаженный	Монокристаллическое	0,022	Нет	10,8

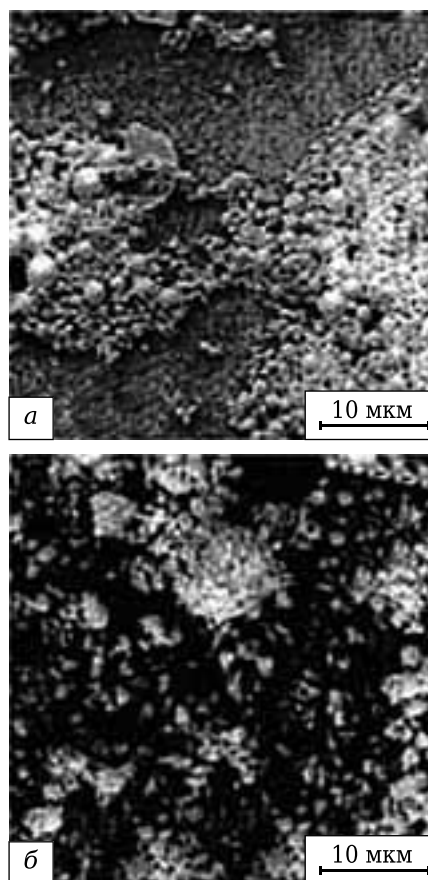


Рис. 16. Снимки порошков $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$: а — аэрозольный наноструктурированный; б — соосаженный [9]

при 1450 °С не превышает 94 % и имеет слабую тенденцию к дальнейшему увеличению.

Последнее объясняется наличием в структуре материала крупных межагломератных пор. Высокую интенсивность прироста плотности для соосаженных порошков в интервале 800–1000 °С обеспечивает процесс спекания во внутриагломератных областях компакта. Когда процесс заканчивается, в сформировавшихся

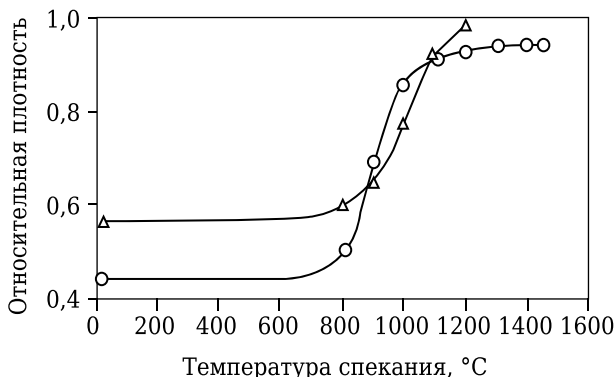


Рис. 17. Относительная плотность образцов состава $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ в функции температуры спекания: Δ — аэрозольные наноструктурированные порошки; \circ — соосаженные

плотных внутриагломератных областях начинается интенсивная рекристаллизация, приводящая к уменьшению количества путей диффузионного массопереноса (межзеренных границ) и, следовательно, ресурсы для заполнения оставшихся крупных межагломератных пор оказываются исчерпаными.

В справедливости последнего заключения можно убедиться при рассмотрении снимков на рис. 18. Структура материала, полученного из ультрадисперсных монокристалльных порошков (см. рис. 18, а), крайне неоднородна. Она состоит из областей, сформированных из мелкого зерна и крупных зерен. Средний размер зерна 0,86 мкм. Этот размер существенно превышает средний размер индивидуальных частиц в соосажденных порошках — 0,022 мкм. Последнее свидетельствует о протекании интенсивной рекристаллизации в материале на заключительной стадии спекания. Противоположная картина наблюдается для материала из аэрозольных порошков (см. рис. 18, б). Средний размер зерна оказался ниже среднего размера исходных индивидуальных частиц — 0,12 и 0,27 мкм соответственно. Этот эффект объясняется тем, что когда процесс полного уплотнения компакта уже закончен, процесс рекристаллизации внутричастичного зерна еще не достиг степени развития, превращающего область, занимаемую частицей, в монокристаллическую. Другими словами, сформированная структура — продукт незавершенного процесса рекристаллизации внутричастичных зерен. Вполне в соответствии со структурой и соотношением механической прочности образцов. При испытаниях по схеме трехточечного изгиба материал из аэрозольных порошков показал среднюю прочность 862 МПа, тогда как материал из ультрадисперсных соосажденных порошков только 424 МПа.

Полученные результаты продемонстрировали, что, несмотря на крупный размер частиц в аэрозольных порошках, их активность при спекании находится на одном уровне с активностью ультрадисперсных, т. е. известный постулат физической теории спекания о том, что порошки с частицами меньшего размера спекаются более активно, для порошков с внутренней наноструктурой напрямую не действует. Не действует и традиционный критерий для оценки их потенциала к спеканию — величина удельной поверхности S_{out} . В обозначении S_{out} индекс *out* используется не случайно. Им подчеркивается, что это удельная поверхность внешних границ частицы. Для аэрозольных и соосажденных порошков величины внешней удельной поверхности значительно различаются: для аэрозольных порошков она равна 3840 см²/г, для соосажденных 40712 см²/г, т. е. внешняя удельная поверхность соосажденных порошков примерно на порядок превосходит этот показатель для аэро-

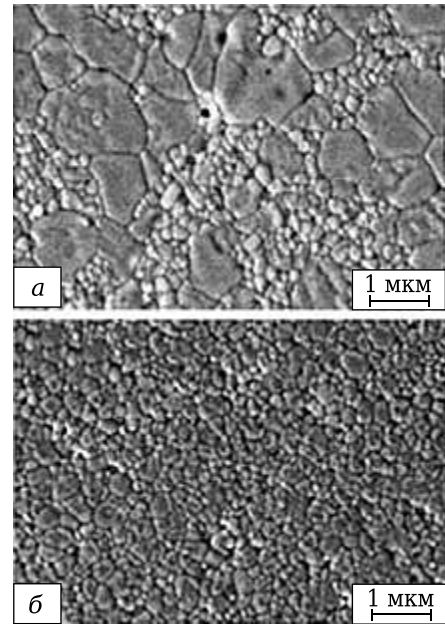


Рис. 18. Микроструктура спеченных образцов $ZrO_2 + 3$ мол. % Y_2O_3 : а — материал из наноструктурированных порошков; б — из соосажденных

зольных. В классическом варианте прогноз активности при спекании аэрозольных порошков в сравнении с соосажденными выглядит удручающе. Однако, вспомнив о том, что внутренние межзеренные границы тоже служат путями диффузионного массопереноса, по которым реализуется процесс уплотнения порошкового компакта, следует учесть в прогнозе вклад и этой составляющей.

Удельная поверхность внутричастичных межзеренных границ аэрозольных порошков 50136 см²/г. Эффективная удельная поверхность $S_{эфф}$ порошков складывается из поверхностной и зернограничной составляющих. Подсчитанное значение эффективной удельной поверхности для аэрозольных порошков 53916 см²/г превосходит значение внешней удельной поверхности для соосажденных, которая равна 40712 см²/г. Соответственно, и по прогнозируемой спекаемости эти порошки, несмотря на крупный размер частиц, должны по крайней мере не уступать ультрадисперсным. Это подтверждают полученные результаты. При этом основной вклад в увеличение диффузионной активности вносят внутризеренные границы. Этот вклад можно оценить количественно. Для аэрозольных порошков он составил 93 % — т. е. основной вклад в процесс массопереноса вносят внутричастичные границы, вклад внешней поверхности частицы пренебрежимо мал и не превышает 7 %.

Приведенная выше информация, касающаяся наноструктурированных порошков, получена при изучении материала состава $ZrO_2 + 3$ мол. % Y_2O_3 . Этим составом список композиций для

конструкционной керамики на базе ZrO_2 не исчерпывается. К таким материалам относится керамика из ZrO_2 , стабилизированного добавкой SeO_2 . В отличие от керамики в системе ZrO_2 – Y_2O_3 эта керамика, проявляет стойкость при работе во влажной атмосфере [17]. Кроме того, она имеет более высокую трещиностойкость, достигающую 10 – 12 $МПа \cdot м^{1/2}$ [18]. Исследования, выполненные в работе [19], показали, что керамика из наноструктурированных порошков состава $ZrO_2 + 12$ мол. % SeO_2 (рис. 19, а), обладающая мелкозернистой однородной структурой (рис. 19, б), имеет высокий уровень механических свойств (предел прочности при изгибе 683 $МПа$, трещиностойкость $K_{Ic} = 13,7$ $МПа \cdot м^{1/2}$), достаточный для применения в ответственных изделиях различного назначения.

В публикации [20] приведены результаты исследования керамики из наноструктурированных порошков в системе Al_2O_3 – ZrO_2 . Исследованная керамика (рис. 20) занимает свою нишу в классе материалов для инструмента. Из нее изготавливают режущие пластины. Полученный в работе [20] материал (см. рис. 20) по своим механическим характеристикам значительно превосходит традиционно применяемую в России инструментальную корундовую керамику, известную под маркой Микролит. При прочности 586 $МПа$ керамика из аэрозольных порошков имела трещиностойкость $K_{Ic} = 3,16$ $МПа \cdot м^{1/2}$. Соответствующие показатели для керамики Микролит: $\sigma_{изг} = 350$ $МПа$, $K_{Ic} = 0,5$ $МПа \cdot м^{1/2}$. Кроме того, использование этой керамики взамен традиционной имеет несомненные экономические преимущества. Для получения режущих пластин из микролита применяют дорогостоящий и малопродуктивный способ — горячее прессование в графитовых пресс-формах при 1700 $^{\circ}C$. Для получения режущих пластин высокого качества из наноструктурированных порошков достаточно обычного спекания в воздушной атмосфере при 1550 $^{\circ}C$.

Применение наноструктурированных порошков не ограничивается только конструктивными приложениями. Хорошие возможности открываются в использовании аэрозольных порошков для изделий из функциональной керамики, в частности прозрачной. В последнее время в лазерной технике наблюдается заметная активность в области использования взамен монокристаллов из алюмоиттриевого граната $5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$ для активных тел твердотельных лазеров прозрачной поликристаллической керамики [20]. Такая замена продиктована положительным эффектом с точки зрения как технической целесообразности, так и экономической. В технологии прозрачной керамики для лазеров используется смесь высокочистых ультра-

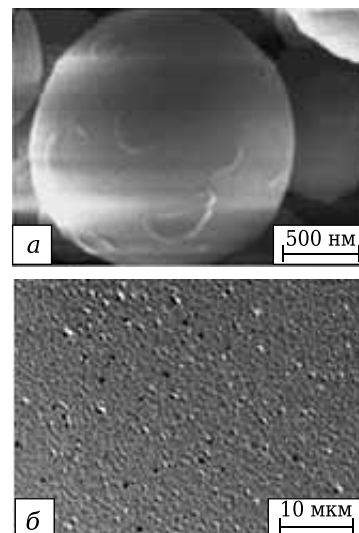


Рис. 19. Наноструктурированный порошок состава $ZrO_2 + 12$ мол. % SeO_2 (а) и структура спеченного материала (б) [19]

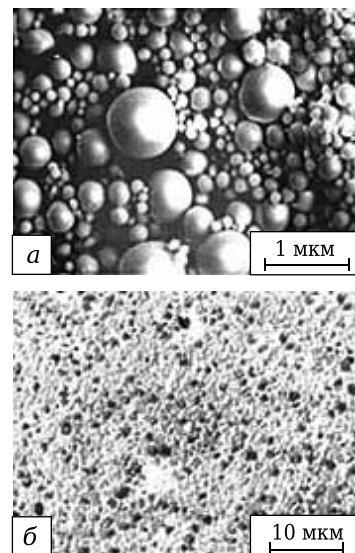


Рис. 20. Наноструктурированный порошок $Al_2O_3 + 15$ мас. % ZrO_2 (а) и структура материала, спеченного при 1550 $^{\circ}C$ (б)

градисперсных порошков Al_2O_3 и Y_2O_3 [22]. Технология получения изделий из них требует применения специальных методов подготовки сырья, формования и спекания. Кроме того, синтез соединения $5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$ обычно совмещен с процессом реакционного спекания. Более простую, более экономичную и не менее эффективную технологию получения прозрачной керамики алюмоиттриевого граната (YAG) можно создать, используя в качестве сырья наноструктурированные порошки. В работе [11] получили такие порошки. После спекания в вакууме при 1750 $^{\circ}C$ материал из

наноструктурированных порошков достигал полной плотности и приобретал прозрачность (рис. 21, б).

Приведенная в данном разделе обзора информация показывает, что использование нестандартных технологических приемов или порошкового сырья со специальной структурой, обеспечивающих повышение однородности упаковки частиц в порошковом компакте, может дать ощутимый технический эффект в технологиях конструкционной и функциональной керамики.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Galakchov, A. V. Influence of pore structure inhomogeneities in green compacts on strength and reliability of Y-TZP / A. V. Galakchov, V. Ja. Shevchenko // J. Europ. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 6, № 5. — P. 317–322.
2. Галахов, А. В. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков тетрагонального диоксида циркония / А. В. Галахов, С. В. Куцев, В. А. Крючков [и др.] // Огнеупоры. — 1993. — № 2. — С. 5–11.
3. Cameron, C. P. Better Sintering through Green-State Deformation Processing / C. P. Cameron, R. Raj // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 7. — P. 2032–2037.
4. Frank, J. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique / J. Frank, T. Lin, L. C. De Jonghe [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80, № 9. — P. 2269–2277.
5. Галахов, А. В. Структура порошкового компакта. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 22–32.
6. Галахов, А. В. Неоднородность упаковки в порошковых компактах и прочность получаемой из них керамики / А. В. Галахов, Е. В. Цибайло // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 14–19.
7. Nandiyanto, Asep Bayu Dani. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges / Asep Bayu Dani Nandiyanto, Kikuo Okuyama // Advanced Powder Technology. — 2011. — Vol. 22. — P. 1–19.
8. Ishizawa, Hitoshi. Homogeneous Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 powder by spray pyrolysis method / Hitoshi Ishizawa, Osamu Sakurai, Nobuyasu Mizutani [et al.] // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1986. — Vol. 65, №10. — P. 1399–1404.
9. Галахов, А. В. Наноструктурированные порошки для керамики / А. В. Галахов, Л. В. Виноградов, В. И. Антипов, А. Г. Колмаков // Российские нанотехнологии. — 2011. — Т. 6, № 9/10. — С. 131–135.
10. Tani, Takao. Dynamics of hollow and solid alumina particle formation in spray flames / Takao Tani, Kazumasa Takatori, S. E. Pratsinis // J. Amer. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87, № 3. — P. 523–525.
11. Baranwal, R. Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano-mullite powder: Powder characterization and sintering behavior / R. Baranwal, M. P. Villar, R. Garcia [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 84, № 5. — P. 951–961.

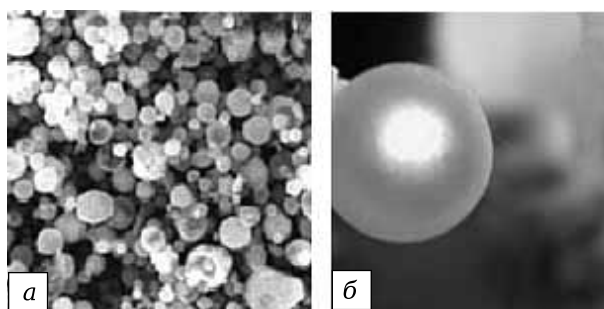


Рис. 21. Наноструктурированный порошок алюмоиттриевого граната [66] (а) и прозрачная поликристаллическая YAG керамика (б). Просвечивание лучом лазера

12. Kodas, T. T. Aerosol flow reactor production of fine $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ powder: Fabrication of superconducting ceramics / T. T. Kodas, E. M. Engler, V. Y. Lee [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1988. — Vol. 52, № 19. — P. 1622–1624.
13. Slamovich, E. B. Spherical zirconia particles via electrostatic atomization: Fabrication and sintering characteristics / E. B. Slamovich, F. F. Lange // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 1988. — Vol. 121. — P. 257–262.
14. Галахов, А. В. Особенности спекания аэрозольных порошков / А. В. Галахов // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 1/2. — С. 29–33.
15. Галахов, А. В. Спекание наноструктурированных порошков / А. В. Галахов, Л. В. Виноградов, В. И. Антипов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 5. — С. 16–22.
16. Tsukuma, K. Mechanical properties and thermal stability of CeO_2 containing tetragonal zirconia polycrystals / K. Tsukuma // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1986. — Vol. 65, № 10. — P. 1386–1389.
17. Tsukuma, K. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO_2 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals (Ce-TZP) / K. Tsukuma, M. Shimada // J. Mater. Sci. — 1985. — Vol. 20. — P. 1178–1184.
18. Антипов, В. И. Трансформационно-упрочненная ZrO_2 - CeO_2 керамика на основе порошков, синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза / В. И. Антипов, А. В. Галахов, Л. В. Виноградов [и др.] // Перспективные материалы. — 2011. — № 1. — С. 53–58.
19. Галахов, А. В. Композиционные порошки оксида алюминия с 15 % оксида циркония для конструкционной керамики / А. В. Галахов, Н. П. Абрамова, Г. А. Фомина // Керамика в народном хозяйстве. — М. : ВИМИ, 1994.
20. Ikesue, A. Synthesis of Advanced Ceramics Lasers / A. Ikesue, Y. L. Aung // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1936–1944.
21. Maitre, A. Effect of silica on the reactive sintering of polycrystalline Nd : YAG ceramics / A. Maitre, C. Salle, R. Bulesteix [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 2. — P. 406–413.
22. Галахов, А. В. Наноструктурированные аэрозольные порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики / А. В. Галахов, Л. В. Виноградов, В. И. Антипов [и др.] // Перспективные материалы. — 2009. — № 3. — С. 33–37. ■

Получено 14.03.14

© А. В. Галахов, 2014 г.