

Д. х. н. В. Н. Гурин^{1, 2} (✉), д. н. Ю. Гринь², д. с. Костманн²,
К. Мейер², к. г.-м. н. Л. И. Деркаченко¹

¹ ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе» РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт Макса Планка химической физики твердых тел (Max-Planck Institut für Chemische Physik fester Stoffe), г. Дрезден, Германия

УДК 621.039.542.33:666.762.11-492.2

СПЕКАНИЕ И СИНТЕЗ В СПАРК-ПЛАЗМЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКА КОРУНДА

Спеканием в СПАРК-плазме получены высокотвердые вещества — субоксид бора, а также бороалюминат. Последний имеет стеклообразное состояние и еще недостаточно полно изучен. Он образуется при взаимодействии на границе раздела спрессованных и спекаемых порошков Al_2O_3 и покрытия, состоящего из смеси порошков В и B_2O_3 . Приведены данные о микротвердости и результаты химического анализа в различных участках спеченных образцов.

Ключевые слова: СПАРК-плазма, керамические покрытия, корундовая основа, прослойка бороалюмината, диффузная зона, боросодержащий слой.

ВВЕДЕНИЕ

Нанесением керамических покрытий на керамику в настоящее время занимается практически узкий круг исследователей [1], в то время как такие покрытия могут существенно улучшить механические и огнеупорные свойства различных керамических изделий. Поэтому изучение процессов их образования представляет существенный практический интерес.

В настоящей работе впервые нанесение таких покрытий проведено методом так называемой СПАРК-плазмы (SPS — Spark Plasma Sintering — искровое плазменное одновременное спекание порошков покрытия и корунда при пропускании пульсирующего электрического разряда через образец при высокой температуре под давлением).

ЭКСПЕРИМЕНТЫ

В работе использовали следующие препараты в виде порошков: Al_2O_3 , 99,99 % («Chempur GmbH», Karlsruhe); B_2O_3 , 99,98 % («Alfa Aesar GmbH & Co. KG», Karlsruhe); В 99 + %, < 1 мкм (ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe); С, 99,9 + %, 100 мкм («Chempur», Karlsruhe). Исходные компоненты — порошок Al_2O_3 (основа) и покрытие (смесь порошков В и B_2O_3 , взятых из расчета получения субоксида B_6O) засыпали в специальные плотные графитовые цилиндры (высотой до 30 и диаметром 4 и 8 мм), покрытые внутри со всех

сторон графитовой тканью и закрытые также этой тканью сверху и снизу. Цилиндры помещали в установку СПАРК-плазма, создавали давление, пропускали электрический разряд, а затем происходило нагревание до 1400–1600 °С с выдержкой от 1 до 4 ч. Охлаждение проводили относительно медленно — от 3 до примерно 6 град/мин (длительность охлаждения до 600 °С после выдержки составляла 3–4 ч). Были исследованы различные варианты контактов спекаемого корунда с покрытием: вдоль длинной оси графитового цилиндра по плоскости, проходящей примерно посередине диаметра цилиндра (рис. 1, образцы 31 и 32), а также по всей поверхности спекаемого образца (образец 34). Кроме того, был получен образец из «чистого покрытия» — (В + B_2O_3) с примесью С (см. рис. 1, образец 33), что позволило выявить оптимальный состав наносимого покрытия (углерод препятствует образованию B_6O). У всех образцов исследовали химический состав различных участков на приборе CAMECA SX 100 WDX-методом и фазовый состав по рентгеновским спектрам, снятым в камере Гинье-Хэгга G670, была измерена также микротвердость на приборе ПМТ-3 с помощью пирамиды Виккерса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее интересный и важный результат в этих экспериментах заключается в образовании сравнительно тонкого стекловидного слоя (рис. 2) между покрытием (В + B_2O_3) и корундовой основой (Al_2O_3). Этот слой, по данным рентгеноспектрального анализа, представляет собой бороалюминат состава $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$ (Al_5BO_9). Бороалюминаты могут иметь различный состав [2, 3].



В. Н. Гурин

E-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

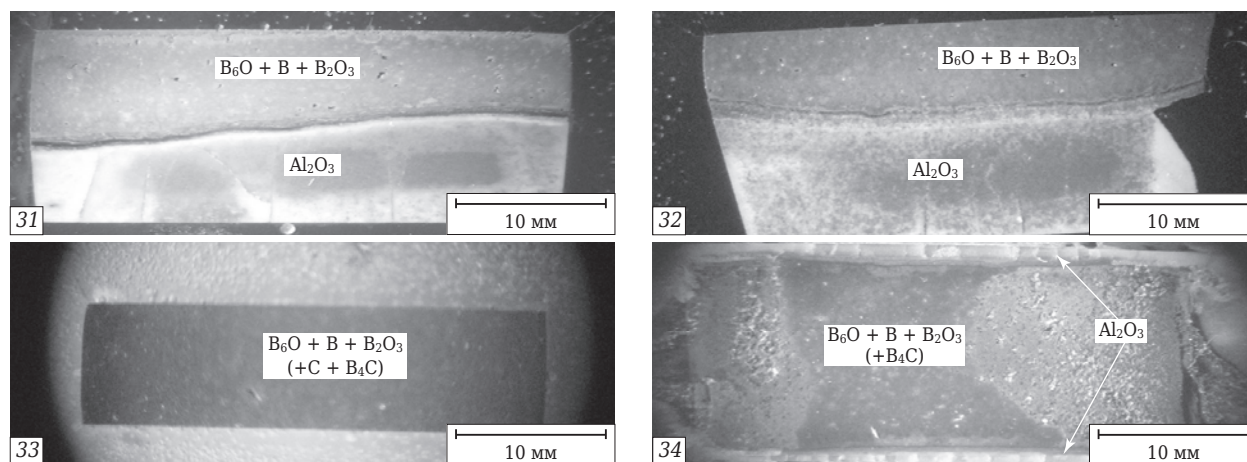


Рис. 1. Общий вид шлифов образцов, спеченных в СПАРК-плазме: 31, 32 — образцы, у которых вдоль высоты столбика одна исходная половина состояла из порошка Al_2O_3 (светлое), а другая (темная) — из смеси порошков ($\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$); 33 — образец, состоящий из продуктов взаимодействия исходной смеси порошков ($\text{B} + \text{C} + \text{B}_2\text{O}_3$), из B_6O (в основном), а также из B_4C и части непрореагировавших исходных компонентов; 34 — образец, состоящий внутри из продуктов взаимодействия смеси порошков ($\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$) и со всех сторон покрытый спеченным Al_2O_3 (светлая опоясывающая фаза — корундовая основа). Темные участки внутри светлой и темной фаз связаны с неравномерным распределением давления внутри образцов и таким же неравномерным исходным заполнением (вручную) тиглей, а также с замедлением диффузионных процессов в объеме образцов

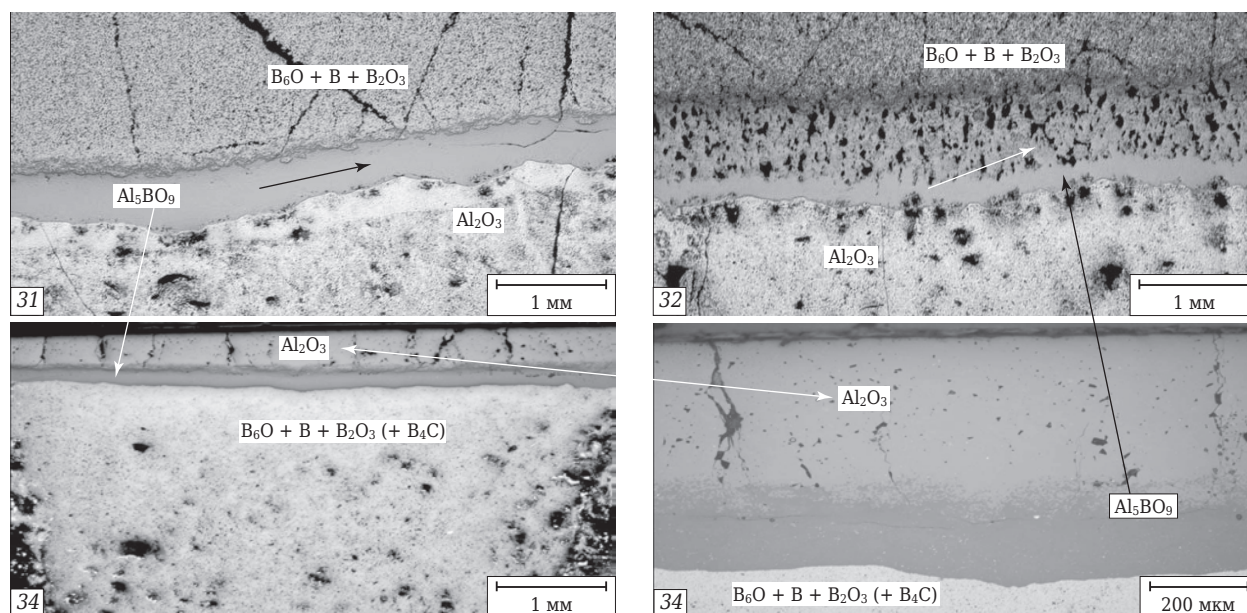


Рис. 2. Образование тонкой стеклообразной прослойки между покрытием и корундовой основой. Образцы 31 и 32 имеют продольный контакт покрытия с основой (светлые участки); в образце 34 такой контакт со сравнительно тонким слоем Al_2O_3 происходит по всей поверхности образца. Наличие такого контакта во всех этих образцах по данным рентгеноспектрального анализа (см. рис. 3) приводит к образованию сравнительно тонкой (0,2–0,6 мм) стеклообразной прослойки бороалюмината ($\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$, или Al_5BO_9)

Образование бороалюмината и субоксида бора (B_6O) показано на рентгеновских спектрах образца 34 (рис. 3, а). Субоксид бора содержится в основной массе образца, опоясанного со всех сторон тонким слоем бороалюмината, покрытого, в свою очередь, слоем Al_2O_3 (см. рис. 1, образец 34). В образце содержится также небольшое количество B_4C и B_2CO , что в определенной степени связано с диффузией углерода из обкладки — графитовой ткани, облегающей весь обра-

зец. Образование бороалюмината и субоксида бора происходит также в образцах 31 и 32 (рис. 3, б). Следует отметить, что практически во всех образцах наблюдаются неоднородность (см. рис. 1, более темные участки внутри образцов 31, 32 и 34) и некоторое содержание исходных компонентов (B , а также C , как специально добавленного — см. образец 33, так и диффундировавшего из обкладочной графитовой ткани в остальных образцах). Следует отметить, что поверхность

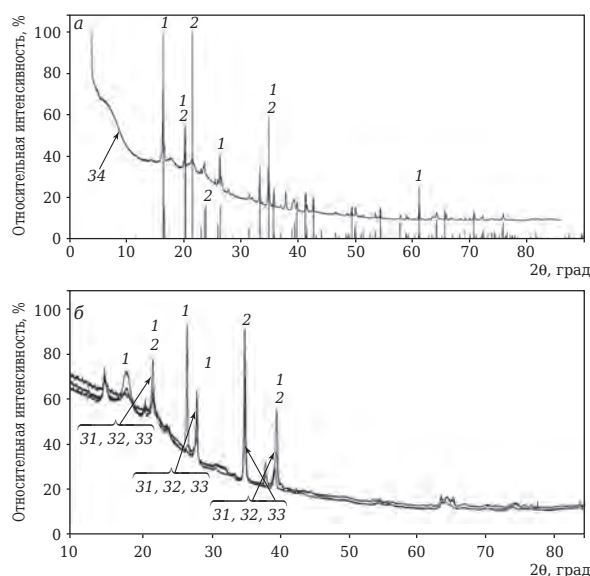


Рис. 3. Рентгеновские спектры образца 34 (а) и образцов 31, 32 и 33 (б). Наиболее интенсивные линии спектра относятся к бороалюминату (1) и субоксиду бора (2). В образце 33 наблюдается преимущественное образование субоксида бора. Размерность графиков незначительно различается

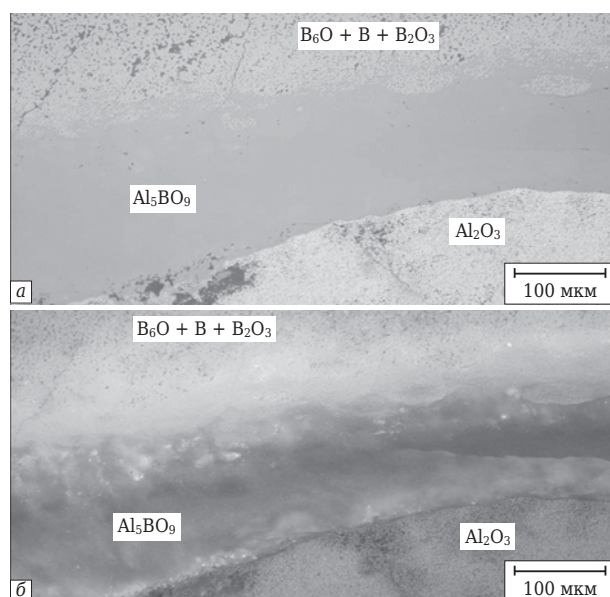


Рис. 4. Участок прослойки бороалюмината в образце 31, снятый в светлом поле (а) и в поляризованном свете (б). Видны неоднородность и ячеистая структура прослойки

всех образцов перед исследованием тщательно очищали от остатков графитовой ткани, плотно вплавившейся в поверхность.

Данные по микротвердости по Виккерсу (HV) показали значительный разброс, что связано с некоторой неоднородностью образцов. Тем не менее эти данные свидетельствуют о более высокой микротвердости тонкой прослойки бороалюмината, чем у окружающих фаз. В образце 31 соотношение микротвердости меж-

ду боросодержащим слоем, бороалюминатной прослойкой и корундовой основой составляет 17:23:21,5 ГПа (при нагрузке 50 г), в образце 32 это соотношение составляет 10:23:9,5 ГПа (при нагрузке 50 г), а в образце 34 оно существенно изменяется — 38:28:33:15:17 ГПа. Это можно объяснить другим режимом эксперимента — более высокой температурой и большой выдержкой. Ниже приведены средние значения микротвердости по результатам 10–12 измерений. Эти данные свидетельствуют о высокой прочности бороалюмината, что подтверждается также присутствием продольных трещин в его прослойке (см. рис. 2, образец 31, черная стрелка): чем более прочное соединение, тем большая вероятность образования трещин в образце при возникновении термических напряжений в процессе охлаждения.

Следует отметить, что в образце 34 со стороны корундовой основы наблюдается диффузная зона (см. рис. 2, показано стрелкой), расположенная перед прослойкой бороалюмината. Это может указывать на хорошее сцепление этой прослойки с корундовой основой. В то же время даже при большом увеличении видна четкая граница между боросодержащим слоем и бороалюминатной прослойкой. Такая же диффузная зона корундовой основы видна и в образце 32 (см. рис. 2, белая стрелка), в котором корундовые частицы еще не закончили процесс превращения в бороалюминат. По сравнению с образцом 31, полученным при 1600 °C (непродолжительная выдержка ~ 10 мин, далее выдержка до 1 ч при 1400 °C), образец 32 был получен при 1400 °C в течение 1 ч. Этим можно объяснить в нем незаконченность процессов образования прослойки бороалюмината (наличие диффузной зоны). Стеклообразное состояние бороалюмината имеет необычное строение. Это особенно хорошо видно на снимке, снятом в поляризованном свете (рис. 4, б). Видны овальные (ячеистые) образования, подобные застывшим потокам вязкой жидкости. Образцы 33 и 34 были получены при различных режимах (соответственно при 1400 °C, выдержка 1 ч и при 1600 °C, выдержка 4 ч).

Результаты пошагового химического анализа (step-by-step) на содержание элементов в некоторых участках бороалюминатной прослойки образцов 31 и 32 и «путь» анализа в образцах показаны на рис. 5 и 6. В обоих образцах путь анализа проходит через прослойку бороалюмината (Al_5BO_9), о чем свидетельствуют практически одинаковые соотношения между бором, кислородом и алюминием. На рис. 5 этот путь проходит через 2 частицы, в которых практически нет алюминия (образец 31). На графике в этих участках

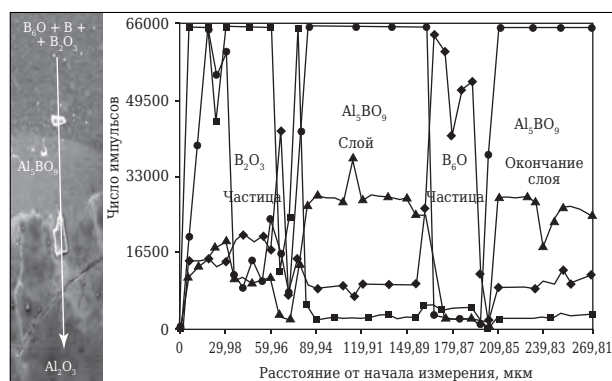


Рис. 5. Пошаговый химический анализ образца 31 (слева указан путь анализа от В-содержащего слоя через прослойку бороалюмината и через 2 частицы в сторону корундовой основы): ■ — содержание стандартного вещества MoV_4C ; ◆ — содержание В; ▲ — О; ● — Al. После слоя покрытия ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{B} + \text{B}_6\text{O}$) на графике возникает соотношение В и О, соответствующее частице B_2O_3 , и далее на расстоянии ~80 мкм наблюдается соотношение элементов В, О и Al, соответствующее составу бороалюминатной прослойки, которое заканчивается примерно при 156 мкм. Далее соотношение между В и О резко меняется, оно соответствует частице B_6O . Как видно, частицы, через которые проходит путь анализа, содержат В и почти не содержат Al

образца видно резкое изменение состава, на основе которого можно предположить, что это образования, содержащие бор и кислород (малая частица изометрической формы, предположительно B_2O_3 , и вытянутая частица B_6O). Путь пошагового анализа образца 32 проходит через прослойку бороалюмината и простирается в область основы Al_2O_3 , содержащей бор (см. рис. 6, видно резкое изменение содержания элементов). Таким образом, результаты пошагового химического анализа подтвердили состав контактных слоев в образцах и синтез бороалюмината. Эти данные, а также результаты измерения микротвердости образцов показывают возможность образования достаточно прочной прослойки бороалюмината между покрытием (состоящим из B_6O и содержащим также V_4C , B_2O_3 и В) и корундовой основой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из вышеизложенного вытекают два интересных и важных вывода:

Библиографический список

1. **Semler, C. E.** Review of Advances in Refractories / C. E. Semler // *InterCeram Refractories Manual*. — 2011. — Vol. 2. — P. 77–81 (Обзор разработок по огнеупорам // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 169–176).
2. **Bruce, C.** Local structure of alkaline-earth borosilicate crystals and glasses: I. Crystal chemical concepts-structural Predictions and comparisons to known crystal structures / C. Bruce, R. Bunker, J. Kirkpatrick [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 6. — P. 1425–1429.

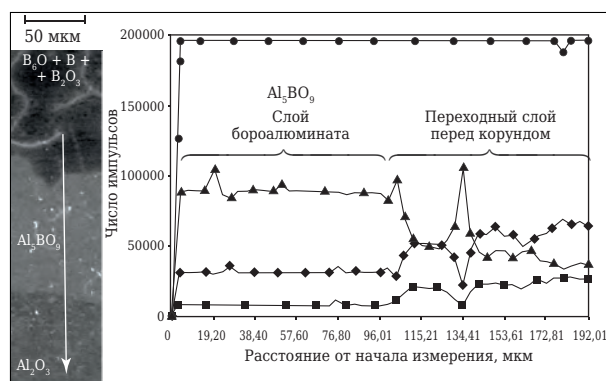


Рис. 6. Пошаговый химический анализ образца 32 (слева стрелкой указан путь анализа от В-содержащего слоя через прослойку бороалюмината к корундовой основе). Первая точка установления состава относится к слою покрытия ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{B} + \text{B}_6\text{O}$), поэтому в ней нет Al. Затем виден очень резкий скачок содержания В, О и Al, что соответствует составу прослойки бороалюмината Al_5BO_9 . Такой состав наблюдается по всей ширине этой прослойки (примерно до 100 мкм на кривой). Затем заметный скачок происходит при переходе в зону корундовой основы, где соотношение элементов приближается к составу последнего. Однако присутствие большого количества Al и заметное количество В и О свидетельствуют о более сложных процессах, происходящих на границе корундовой основы и прослойки бороалюмината (возможно, например, обеднение кислородом поверхностного слоя корундовой основы); обозначения такие же, как на рис. 5

1) в процессе СПАРК-спекания при 1400–1600 °С происходит образование тонкой (0,2–0,6 мм) прослойки бороалюмината $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$ (Al_5BO_9) на границе покрытия (из смеси исходных порошков В и B_2O_3) и корундовой основы (из порошка Al_2O_3);

2) прослойка бороалюмината является стеклообразной, беспористой, как бы «запирающей», фактически упрочняющей частью покрытия и сцепляется с боросодержащим слоем и корундовой основой.

Эти данные могут иметь практическое значение.

* * *

Авторы выражают благодарность У. Буркхардту и Ю. Веремчуку за помощь в работе.

Получено 24.10.14

© В. Н. Гурин, Ю. Гринь, С. Костманн,
К. Мейер, Л. И. Деркаченко,
2015 г.