

В. И. Лысенко, В. Н. Горев, Ю. А. Литвиненко, С. П. Бардаханов

Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: vl@itam.nsc.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ЖЕЛЕЗА *

Исследованы возможности получения керамики из нанодисперсного порошка оксида железа (II, III). С помощью установки горячего прессования создана керамика с мелкозернистой (порядка 1 мкм и меньше) структурой. Исследованы свойства полученной керамики методом сканирующей электронной микроскопии, а также определены микротвердость и прочность керамики.

Ключевые слова: нанопорошок, керамика, прочность, микротвердость, спекание.

Введение

Свойства материалов, состоящих из наночастиц (размером меньше 100 нм), существенно отличаются от свойств крупнозернистых материалов. Одним из направлений нанотехнологий является создание нанокерамики, получаемой из наноразмерных порошков. При этом желательнее сохранение как можно меньшего зерна в конечном продукте, так как развитие дислокаций задерживается на границах зерен. Чем меньше размер зерен керамики и чем больше развита зернистая структура, тем прочнее должна быть керамика.

Авторы работы на протяжении ряда лет изучают свойства керамики, полученной из нанопорошков различных оксидов [1–7]. На этот раз исследованию подверглась керамика, созданная из оксида железа.

Известны три наиболее распространенных оксида железа: (1) FeO – оксид железа (II) (минерал вюстит), (2) Fe₂O₃ – оксид железа (III) (минерал гематит), (3) Fe₃O₄ (или FeO·Fe₂O₃) – оксид железа (II, III), одновременно содержащий ионы железа (II) и железа (III) (минерал магнетит).

Оксид железа (II) (закись железа) FeO используется в доменном процессе выплавки чугуна, а также является компонентом керамики и минеральных красок. В пищевой промышленности широко используется в качестве пищевого красителя.

Оксид железа (III) (окись железа) Fe₂O₃ применяется в качестве сырья при выплавке чугуна в доменном процессе, как катализатор в производстве аммиака, компонент керамики, цветных цементов и минеральных красок, при термитной сварке стальных конструкций, как носитель аналоговой и цифровой информации (например, звука и изображения) на магнитных лентах, как полирующее средство (красный крокус) для стали и стекла, в пищевой промышленности используется в качестве пищевого красителя, является основным компонентом железного сурика (колькотара).

Изделия из плавленного магнетита (оксида железа (II, III)) Fe₃O₄ (или FeO·Fe₂O₃) используют в качестве электродов для некоторых электрохимических процессов.

Оксиды железа применяются в производстве магнитных материалов, в качестве компонентов футеровочной керамики.

* Работа выполнена при поддержке гранта 8020 Министерства образования и науки РФ.



а



б

Рис. 1. Режимы получения образцов: а – образец 1 ($T_{\max} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$); б – образец 2 ($T_{\max} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Цель данной работы – получение из нанодисперсного порошка оксида железа прочной керамики с малым размером зерна (порядка 1 мкм и меньше).

Результаты и их обсуждение

В работе использовался нанопорошок оксида железа, полученный в Лазерном инновационном центре ИТПМ СО РАН после-

довательными испарением и конденсацией при резке листа стали 3 с помощью автоматизированного комплекса для лазерного раскроя листа компании «Trumpf» (Германия) на базе CO_2 -лазера (мощностью порядка 2 кВт). Порошок обладает магнитными свойствами, имеет черный цвет.

Удельная поверхность полученного порошка, измерявшаяся методом адсорбции и десорбции газа с использованием автомати-

ческого адсорбционного прибора «Сорби-М» (адсорбтивом являлся азот), оказалась равной $63 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц около 18 нм .

Рентгенографическое исследование полученного нанопорошка, проведенное с помощью дифрактометра HZG-4 (Германия) (с кобальтовым излучением), показало, что в фазовом отношении данный образец порошка является магнетитом (закисно-окисным железом) Fe_3O_4 (75-1610) с кубической структурой, пространственной группой Fd3m (No. 227), размером решетки $a = 8,394 \text{ \AA}$ и рентгеновской плотностью $5,2$.

Для получения образцов керамики использовалась установка горячего прессования Labox «Sinter Land» Института гидродинамики им. Лаврентьева СО РАН. Спекание проводилось методом SPS (spark plasma sintering). Основным отличием метода SPS от традиционного прессования в порошковой металлургии является подведение импульсного электрического тока непосредственно к образцу, что способствует быстрому нагреву и сохранению микроструктурных параметров порошка в консолидированном материале [8–13]. Использовался пуансон из углерода. Прессование проводилось при максимальной температуре 800 и $900 \text{ }^\circ\text{C}$ и максимальном давлении 50 МПа : для образца 1 $T_{\text{max}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$; для образца 2 $T_{\text{max}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Режимы спекания приведены на рис. 1.

Была предпринята также попытка спечь образец 3 при $T_{\text{max}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, однако при такой температуре происходило сильное восстановление железа из магнетита (Fe_3O_4) углеродом пуансона, начинал разрушаться (сгорать) сам пуансон и выделялся углекислый газ (а вообще, согласно [14], восстановление углеродом железа из магнетита начинает происходить при $T > 800 \text{ }^\circ\text{C}$, причем тем интенсивнее, чем выше температура). При $T_{\text{max}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ таблетку создать не удалось, а получился лишь застывший расплав.

Диаметр полученных образцов 20 мм , а толщина $1,4 \text{ мм}$ (образец 1) и $1,3 \text{ мм}$ (образец 2).

Плотность образца 1 (при $T_{\text{max}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) составила $4,1 \text{ г/см}^3$, а плотность образца 2 (при $T_{\text{max}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$) – $4,4 \text{ г/см}^3$.

Образцы керамики 1 и 2, а также застывший расплав 3, обладают магнитными свойствами.

Рентгенографическое исследование полученной керамики, проведенное с помощью дифрактометра HZG-4, показало следующее. Образец керамики 1 (спеченный при $T_{\text{max}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) в фазовом отношении является магнетитом Fe_3O_4 (75-1610), т. е. в фазовом отношении он такой же, как и исходный нанопорошок.

Образец керамики 2 (спеченный при $T_{\text{max}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$) является магнетитом Fe_3O_4 (75-33) с кубической структурой, пространственной группой Fd3m (No. 227), размером решетки $a = 8,384 \text{ \AA}$ и рентгеновской плотностью $5,218$, т. е. небольшое изменение фазы (относительно образца 1) имеет место.

А у застывшего расплава 3 (полученного при $T_{\text{max}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ при сильном восстановлении железа) уже имела место дифракционная картина смеси следующих двух фаз: а) фаза закиси железа FeO (46-1312); б) фаза металла Fe (6-696).

Затем измерялась микротвердость образцов. Исследования, проведенные с помощью микротвердомера ПМТ-3, показали следующее. У образца керамики 1 (полученного при $T_{\text{max}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) микротвердость была $6\text{--}7 \text{ ГПа}$, а у образца 2 (полученного при $T_{\text{max}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$) микротвердость выростала до $7\text{--}8 \text{ ГПа}$.

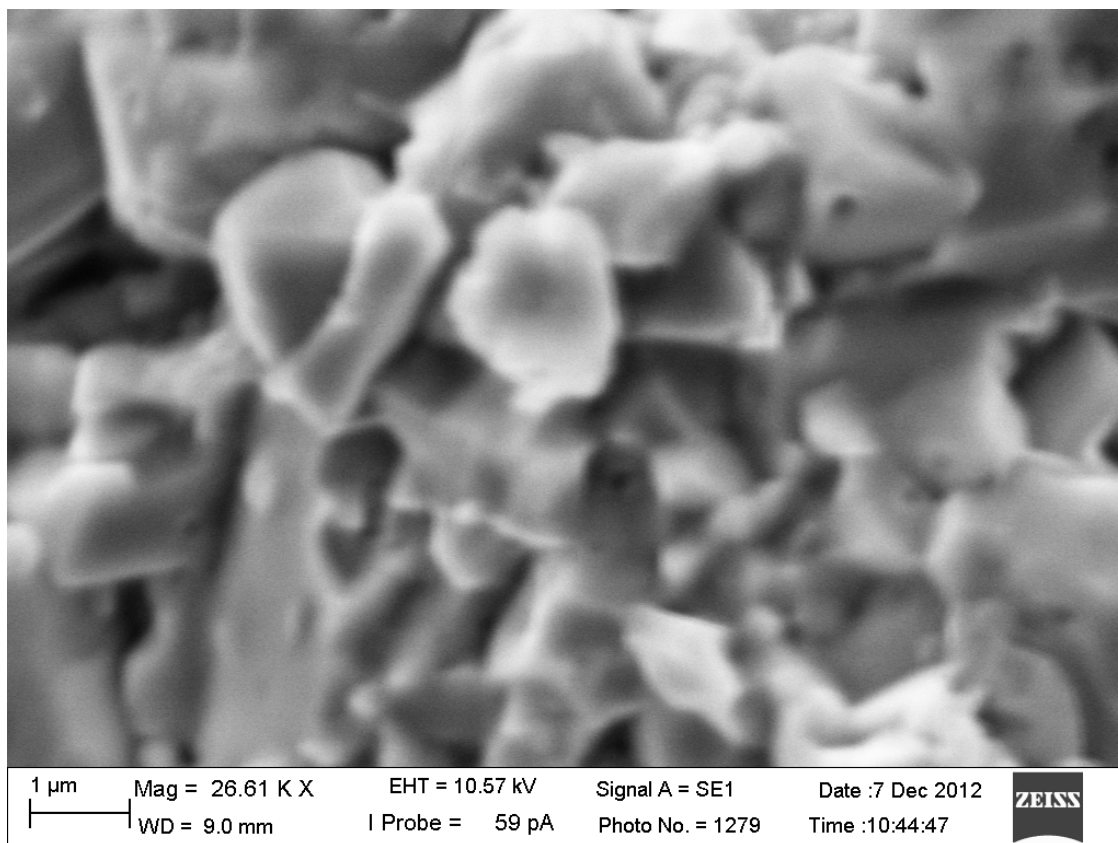
Предел прочности на сжатие определялся с помощью машины для прочностных испытаний материалов Zwick/Roell Z005 (Германия). Для керамики 1 этот предел прочности оказался равным примерно $0,6 \text{ ГПа}$, а для керамики 2 – $0,7\text{--}0,8 \text{ ГПа}$.

Затем на электронном сканирующем микроскопе ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU ИТПМ СО РАН исследовались срезы полученной керамики. На рис. 2, а приведена сканирующая электронная микроскопия среза образца 1 ($T_{\text{max}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) (после напыления золота). Видно, что зерна этой керамики имеют весьма малый размер (порядка 1 мкм и меньше).

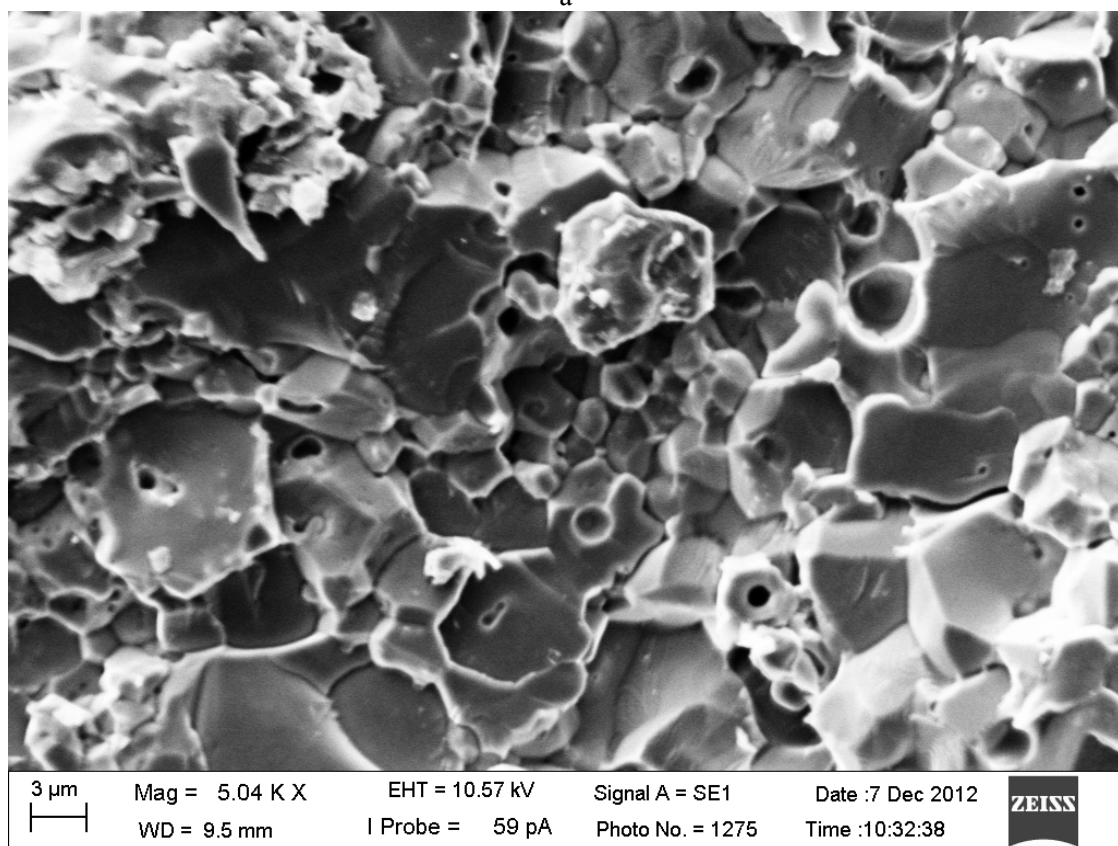
На рис. 2, б приведена сканирующая электронная микроскопия среза образца 2 ($T_{\text{max}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$). Видно, что размер зерна этой керамики ($1\text{--}5 \text{ мкм}$) уже больше, чем у керамики, спеченной при $T_{\text{max}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Выводы

Исследованы возможности получения керамики из нанодисперсного порошка оксида железа (II,III) с помощью метода горя-



a



б

Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия срезов: а – образец 1 ($T_{\text{max}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$); б – образец 2 ($T_{\text{max}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$)

чего прессования. Из этого порошка получена керамика с мелкозернистой (порядка 1 мкм и меньше) структурой. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура полученной керамики. Микротвердость керамики составила 8 ГПа, предел прочности на сжатие – 0,8 ГПа.

Список литературы

1. Бардаханов С. П., Лысенко В. И., Номоев А. В., Труфанов Д. Ю. Создание керамики из нанопорошков диоксида кремния // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 4. С. 665–667.

2. Бардаханов С. П., Лысенко В. И., Маслов А. Н., Маслов Н. А., Номоев А. В. Структура и свойства керамики на основе нанодисперсных порошков оксида гадолиния и оксида иттрия // Физическая мезомеханика. 2008. Т. 11, № 5. С. 111–114.

3. Бардаханов С. П., Ким А. В., Лысенко В. И., Номоев А. В., Труфанов Д. Ю., Буянтуев М. Д., Базарова Д. Ж. Свойства керамики, полученной из нанодисперсных порошков // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, № 3. С. 379–384.

4. Бардаханов С. П., Ким А. В., Лысенко В. И., Маслов Н. А., Номоев А. В., Рожин И. А., Труфанов Д. Ю. Структура и свойства нанокерамики на основе порошка оксида алюминия // Наноиндустрия. 2009. Т. 14, № 2. С. 22–25.

5. Бардаханов С. П., Емелькин В. А., Лысенко В. И., Номоев А. В., Труфанов Д. Ю. Получение и свойства керамики из нанопорошка диоксида циркония // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35, № 5. С. 710–714.

6. Бардаханов С. П., Лысенко В. И., Номоев А. В., Труфанов Д. Ю. Получение и свойства нанопорошка оксида вольфрама и керамики из него // Наука и технологии в промышленности. 2009. № 4. С. 39–41.

7. Бардаханов С. П., Лысенко В. И., Номоев А. В., Труфанов Д. Ю., Фокин А. В. Получение керамики из нанопорошка закиси меди и ее свойства // Вопросы материаловедения. 2010. № 3 (63). С. 82–85.

8. Garay J. E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials // Annual Review of Materials Research. 2010. Vol. 40. P. 445–468.

9. Hulbert D. M., Anders A., Dudina D. V., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E. J., Mukherjee A. K. The Absence of Plasma in «Spark Plasma Sintering» // J. of Applied Physics. 2008. Vol. 104 (3). No. 033305. P. 1–7.

10. Mamedov V. Spark Plasma Sintering as Advanced PM Sintering Method // Powder Metallurgy. 2002. Vol. 45. No. 4. P. 322–328.

11. Munir Z. A., Quach D. V. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process // J. of American Ceramic Society. 2011. Vol. 94. No. 1. P. 1–19.

12. Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J. E., Groza J. R., Munir Z. A. Fundamental Investigations on the Spark Plasma Sintering / Synthesis Process. I. Effect of DC Pulsing on Reactivity // Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 394. P. 132–138.

13. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method // J. of Materials Science. 2006. Vol. 41. P. 763–777.

14. Чекушин В. С., Олейникова Н. В. Термодинамика восстановления железа из кислородных и сульфидных соединений // J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2008. Т. 2, № 1. С. 126–134.

Материал поступил в редколлегию 14.12.2012

V. I. Lysenko, V. N. Gorev, Yu. A. Litvinenko, S. P. Bardakhanov

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CERAMICS FROM FERRIC OXIDE NANOPOWDER

Possibilities of receiving ceramics from the nanodisperse ferric oxide (II, III) powder are investigated. In a hot pressing facility (by Spark Plasma Sintering method) the ceramics with fine-grained (about 1 micron and less) structure made. Structure of the received ceramics is investigated by the method of scanning electronic microscopy. Radiographic examination of initial nanopowder and the received ceramics is also carried out. If in the phase relation the initial powder and the ceramics sintered at 800 °C are magnetite Fe₃O₄ (75-1610), the ceramics sintered at 900 °C – Fe₃O₄ (75-33), and at 1200 °C the diffraction picture of a mixture of two phases – a iron protoxide FeO (46-1312) phase and a metal Fe (6-696) phase – took place. Microhardness of the ceramics was 8 GPa, ultimate compression strength – 0,8 GPa. Thereby availability of use of the SPS method is shown.

Keywords: nanopowder, ceramics, strength, microhardness, sintering.