

А. Г. Анисимов², С. П. Бардаханов¹, А. П. Завьялов¹, К. В. Зобов¹
В. И. Лысенко¹, В. И. Мали², Д. Ю. Труфанов¹

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

² Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 15, Новосибирск, Россия, 630090

E-mail: Trufanov@itam.nsc.ru

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА КРЕМНИЯ*

В работе проведены исследования керамики, полученной из различных порошков оксида кремния. Опробованы два разных метода получения керамики: при последовательном прессовании и спекании, а также метод спекания в электрическом поле (SPS). Для керамики, полученной разными методами, проведено сравнение микротвердости, прочности и размеров зерна. При классическом методе спекания порошков наблюдается рост микротвердости и прочности при уменьшении размера исходных частиц порошка, хотя наблюдаемый размер зерен в керамике примерно одинаков для всех типов порошков. Стеклование образцов керамики, созданной методом SPS, происходит при значительно меньшей температуре (1 100 °С), чем при последовательных операциях прессования и спекания (1 550 °С). Значения микротвердости керамики, полученной двумя различными методами, оказались близкими (~ 2 ГПа). Величина предела прочности на сжатие (0,25 ГПа) образцов, полученных методом горячего прессования, лишь незначительно превышает величину предела прочности образцов, созданных традиционным способом (0,23 ГПа). Если при последовательных операциях прессования и спекания получается керамика с микронным размером зерна, то методом SPS зёрна полученной керамики имеют размер порядка 300 нм. Это говорит о перспективности спекания нанопорошков методом SPS, при котором сохраняются наноструктурные параметры порошка в консолидированном материале.

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

Введение

Влияние условий получения на свойства создаваемой керамики – основная задача керамического материаловедения. В настоящее время разработано множество различных способов компактировки и спекания всевозможных порошков. Помимо традиционного в порошковой металлургии метода прессования (см., например, [1]), развиты методы ударного прессования, ультразвукового и термического, в том числе и в электрическом поле (SPS). Кроме того, развива-

ются и активно используются химические методы осаждения частиц из коллоидного раствора с целью получения плотных компактов. Немаловажным фактором является и сам материал – порошок, из которого получают те или иные предварительные заготовки для последующей термической обработки. Развиваются новые методы получения порошков, каждый из которых заслуживает внимания, в особенности из-за того, что сложно сказать на первичном этапе, какого рода керамика будет из порошка, полученного новым методом. Несмотря на

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

то, что по значениям удельной поверхности, распределению частиц по размерам, кристаллической структуре первичных частиц порошки могут отличаться незначительно, микротвердость и прочность керамики после спекания таких порошков могут существенно различаться. В связи с этим работы, посвященные всестороннему исследованию процессов синтеза и спекания керамики, являются необходимыми для дальнейшего улучшения качества материалов.

Исследование свойств керамики из оксида кремния, полученной методом классического прессования и спекания

В исследованиях использовались нанопорошки двух групп: таркосил [2; 3] Т-05, Т-15, Т-20, Т-25 с удельной поверхностью 50–220 м²/г, со средним размером частиц от 13 до 60 нм (эти порошки получены авторами на установке ИЯФ-ИТПМ СО РАН на базе ускорителя электронов ЭЛВ-6 [1]), а также гидрофильный аэросил А-90 и А-380 (фирмы «Degussa», Германия) с удельной поверхностью 90 и 380 м²/г и средним размером частиц 20 и 7 нм, полученные гидролизом. Распределение первичных частиц по размерам для порошков обеих групп было сравнительно узким (размеры 50 % частиц находились в пределах ± 20 % от среднего размера наночастиц в порошке), и распределение для порошков А-90 и А-380 оказалось подобным распределению для таркосилов с соответствующей удельной поверхностью. Оценка степени гидрофильности, проведенная с помощью ИК-спектроскопии, показала, что в целом таркосил и аэросил обладают близкими значениями концентрации ОН-групп на поверхности частиц, однако таркосил Т-05 можно условно считать безводным, поскольку концентрация связанных ОН-групп как на поверхности частиц (порядка 0,3 ед./нм²), так и внутри них была очень малой. Все порошки были рентгеноаморфными без примеси кристаллической фазы.

Работы проводились по сухому и влажному прессованию порошков SiO₂, а затем осуществлялось их спекание. При максимальной температуре спекания $T_{\max} = 1500$ °С получалась плотная керамика.

При сухом прессовании образцов из чистых порошков однородные заготовки получались при давлениях не выше 16 МПа. При

более высоких давлениях из пресс-формы выходили растрескавшиеся по высоте образцы, что было особенно заметно при толщинах более 2 мм. Оказалось, что при сухом прессовании с увеличением удельной поверхности (уменьшением размера первичных частиц) склонность таблеток к растрескиванию возрастает, видимо, уменьшается упругость агломератов при прессовании. Непосредственно сухое прессование приводило к получению относительно прочных прессовок только при использовании ступенчатого нагружения.

Признаки спекания в прессованных сухих образцах таркосила проявились уже при температуре 1000 °С. Вплоть до $T_{\max} = 1500$ °С образцы из таркосила имели большую прочность, чем образцы из аэросила, но меньшую усадку. Эти данные объясняются различиями в методе получения таркосила и аэросила. В нашем случае рН порошков таркосила и аэросила несколько отличался – 3,7–3,8 и 4,2–4,3 соответственно. Химический анализ показал, что в таркосиле содержание примесей Al₂O₃ (менее 0,02 %) и TiO₂ (менее 0,02 %) в 2–2,5 раза меньше, чем в образцах аэросилов, а HCl отсутствует вовсе. В то же время содержание оксидов железа в несколько раз больше, вероятно, вследствие того, что в процессе получения таркосила используются элементы из нержавеющей стали, а в процессе производства аэросила применяются конструкции из титана. Косвенным подтверждением этого является отличие цвета образцов – образцы спеченного таркосила имели светло-коричневый оттенок, особенно на изломе. Можно также предположить, что большая усадка образцов из аэросилов (иногда она достигала 40 %, у таркосилов обычно была в пределах 20–25 %) обусловлена другой формой агломератов, хотя изучение исходных порошков обеих групп на просвечивающем электронном микроскопе не позволило выявить каких-либо особо заметных отличий (рис. 1).

Проведенные исследования показали, что увлажнение порошка (вплоть до пропорции воды и порошка 1 : 1) перед последующей загрузкой в пресс-форму способствует деградации агломератов, снижению упругих напряжений и, в конечном счете, более плотной упаковке наночастиц в прессовке. При спекании увлажненных образцов обеих групп получались сравнительно прочные

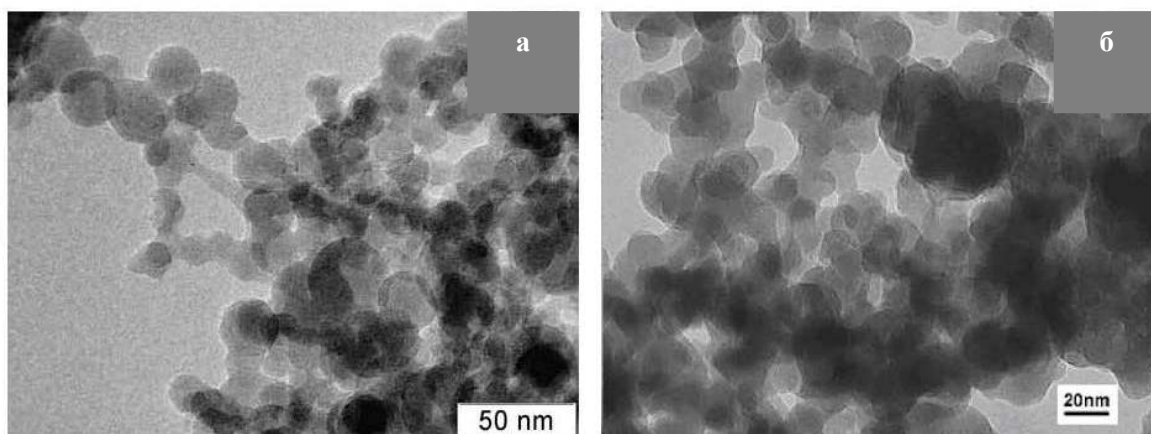


Рис. 1. Просвечивающая электронная микроскопия нанопорошков: таркосил Т-25 (а), аэросил А-380 (б)

образцы (с пределом прочности на сжатие около 0,2 ГПа и микротвердостью 2 ГПа), а их поверхности в большинстве случаев были более гладкими, чем у образцов, прессованных без увлажнения.

Образцы обеих групп, спеченные при температуре 1 500 °С, были плотными и уже имели на поверхности признаки стеклования.

Нанопорошки аэросил способны связывать значительные количества различных жидкостей. В предварительных опытах не выявилось заметных различий в водопоглощении между аэросилами и таркосилами при использовании порошков с примерно равной удельной поверхностью. При предварительном увлажнении порошка максимальное давление прессования, при котором таблетка оставалась однородной, не трескалась и не расслаивалась при извлечении из пресс-формы, повышалось до 26 МПа для порошков обеих групп.

На следующем этапе порошки диспергировались в дистиллированной воде до получения сметанообразной массы, которая высушивалась несколько суток при комнатной температуре. Полученная после высыхания крупа рассеивалась на ситах. Фракция с размерами более 1 мм и менее 2 мм подвергалась ступенчатому прессованию вплоть до 40 МПа. В результате получались не расслоенные заготовки. Они спекались в определенной последовательности температурных режимов с выдержкой при $T_{\max} = 1\,500$ °С. В результате были получены образцы, со-

хранившие форму без расслоения. Их поверхность была остеклована (некоторые тонкие верхние слои были прозрачны), однако внутренняя структура была иной.

На рис. 2 приведена картина сканирующей электронной микроскопии скола образца, спеченного из гранул 1–2 мм наноразмерного порошка таркосил Т-15 (размер первичных частиц 25 нм) с предварительной термообработкой и выдержкой в течение 5 ч при температуре 1 500 °С. Видно, что полученная керамика имеет мелкозернистую (порядка 10–20 мкм) непористую внутреннюю структуру. Аналогично керамике на основе оксида алюминия, образцы керамики из оксида кремния тоже имели одинаковый размер зерен вне зависимости от размеров исходных порошков. Данные РФА показывают, что эта керамика в фазовом отношении является кристобалитом.

Образцы керамики спекали при температурах 1 550, 1 600 и 1 620 °С. У полученных образцов зерно выросло до 15–25 мкм, при этом микротвердость понизилась, для лучшей керамики из порошка Т-25 она составила 2,1 ГПа. Образцы же керамики, спеченные при 1 400 и 1 300 °С, не были достаточно плотными, и первичный анализ показал, что их можно сломать усилием рук, поэтому для них микротвердость не измерялась. Для образцов, спеченных при температуре 1 500 °С, проведены исследования микротвердости, и установлено, что, несмотря на одинаковый размер зерна в керамике, микротвердость образцов, получен-

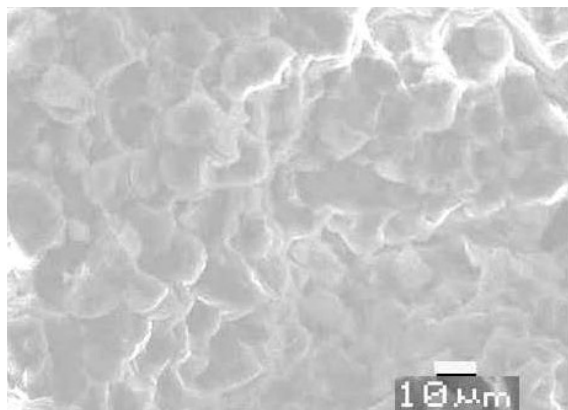


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия образца, спеченного из гранул 1-2 мм наноразмерного порошка таркосил (диоксида кремния) Т-15 с выдержкой при температуре 1500°C

ных из разных наноразмерных порошков отличается и является максимальной (2,5 ГПа) у керамики из порошков Т-25 и А-90. На рис. 3. видно, что при уменьшении размера исходных частиц порошка наблюдается рост микротвердости керамики.

Подобная закономерность наблюдалась также для значений предела прочности керамики на сжатие (рис. 4). Разрушение образцов наступало раньше у керамики, основой которой были порошки с большим размером частиц. Керамика с наибольшим пределом прочности получалась из порошков Т-25, А90 и Т20 – их предел прочности составил 0,23 ГПа, а керамика из порошков Т-15 и Т-05 имела значения предела прочности 0,21 и 0,2 ГПа соответственно.

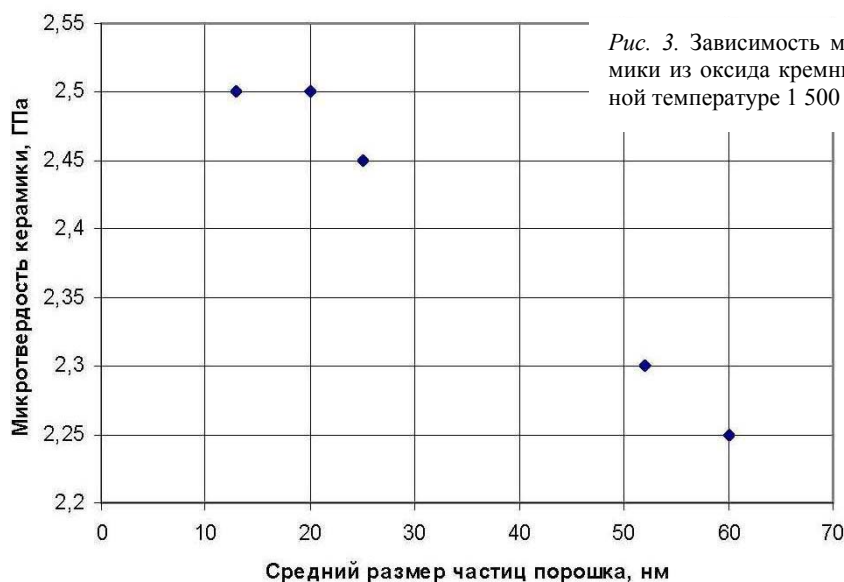


Рис. 3. Зависимость микротвердости образцов керамики из оксида кремния, спеченных при максимальной температуре 1 500 °С

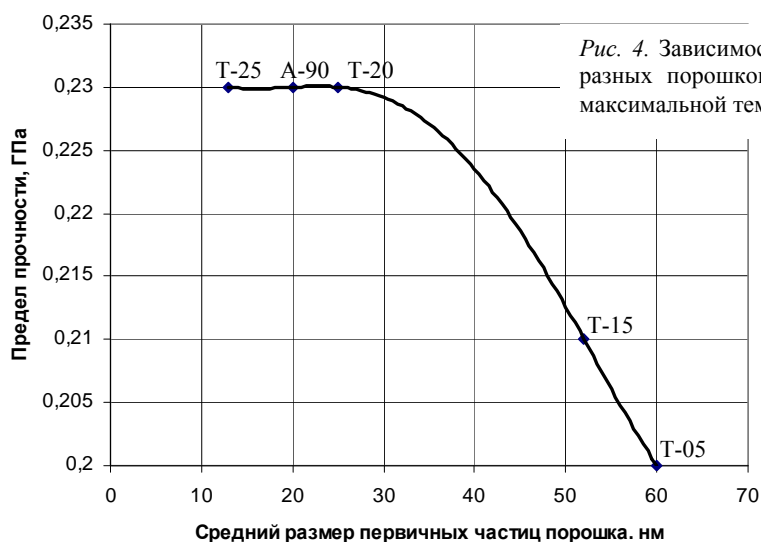


Рис. 4. Зависимость предела прочности керамики из разных порошков оксида кремния, спеченной при максимальной температуре 1 500 °С



Рис. 5. Режим спекания образца 4 ($T_{\max} = 1\,000\text{ °C}$, $P = 40\text{ МПа}$)

Исследование керамики, полученной методом горячего прессования

Для создания керамики использовался порошок диоксида кремния таркосил Т-20 со средним размером частиц 25 нм. Спекание производили методом SPS (spark plasma sintering) в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН на установке Labox 1575. 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 [4–9]. Прессование проводилось при скорости нагрева 50 °C/мин при следующих значениях температуры и давления:

Номер образца	$T_{\max},\text{ °C}$	$P, \text{ МПа}$
1	1 200	40
2	1 200	50
3	1 100	40
4	1 000	40

Режим спекания для образца 4 приведен на рис. 5.

Диаметр полученных образцов 20 мм, толщина 4 мм (образец 1), 2 мм (образец 2), 2,3 мм (образец 3), 3,1 мм (образец 4).

Плотность образца 3 (при $T_{\max} = 1\,100\text{ °C}$) $2,23\text{ г/см}^3$ (она равна плотности монолита диоксида кремния), а плотность образца 4 (при $T_{\max} = 1\,000\text{ °C}$) – $1,54\text{ г/см}^3$.

Как показали результаты спекания методом SPS, при $T_{\max} = 1\,100\text{–}1\,200\text{ °C}$ (образцы 1–3) наблюдается фаза стеклования (для традиционного метода – при последовательных прессовании и спекании – это происходило лишь при $T_{\max} = 1\,550\text{ °C}$).

Так как при прессовании порошка он (в трех случаях из четырех) был отделен от формы и пуансона графитовой «бумагой» (особенности данной технологии), то образец был покрыт графитовой «пленкой», которую для исследований свойств полученного образца необходимо было удалить.

Исследования микротвердости образцов, проведенные с помощью микротвердомера ПМТ-3, показали следующее. Для образца керамики 4, полученного при $T_{\max} = 1\,000\text{ °C}$, микротвердость была около 2 ГПа (что примерно соответствует микротвердости керамики, полученной традиционным способом), а у стеклообразного образца 3, полученного при $T_{\max} = 1\,100\text{ °C}$, микротвердость выростала до 10 ГПа (что соответствует микротвердости кварцевого стекла).

Определение предела прочности для образца керамики 4, полученного при $T_{\max} = 1\,000\text{ °C}$, показало что этот параметр примерно равен 0,25 ГПа, что лишь незначительно превышает предел прочности на сжатие образцов, полученных традиционным способом спекания (0,23 ГПа).

Для получения данных о внутренней структуре образцы были разделены на фрагменты и подвергнуты полировке. Сначала исследовалась структура образца 1, который спекался в графитовой форме и с графитовым пуансоном. Исследования проводились с помощью оптического микроскопа ИТПМ СО РАН. Было обнаружено следующее:

- 1) в процессе спекания в образце произошло стеклование; имеются прозрачные участки;
- 2) по всему объему образца стохастически распределены непрозрачные вкрапления, предположительно графит. Следова-

тельно, в процессе горячего прессования часть графита формы и пуансона диффундирует внутрь порошка;

3) в образце соседствуют участки, имеющие различную структуру и оптические свойства (рис. 6);

4) даже при самой сильной степени полировки четко прослеживаются оптические неоднородности структуры образца в виде светлых и темных пятен. Предположительно они могут быть обусловлены вариацией плотности застеклованной массы и вкраплениями графита.

При исследовании образца 1 на сканирующем электронном микроскопе получены изображения с небольшими дефектами, которые равномерно распределены по поверхности образца. Дефекты можно разделить на два типа, один связан с предварительной полировкой образца и имеет характерный размер 1 мкм, а второй тип порядка 0,1 мкм (рис. 7) определяется однородностью

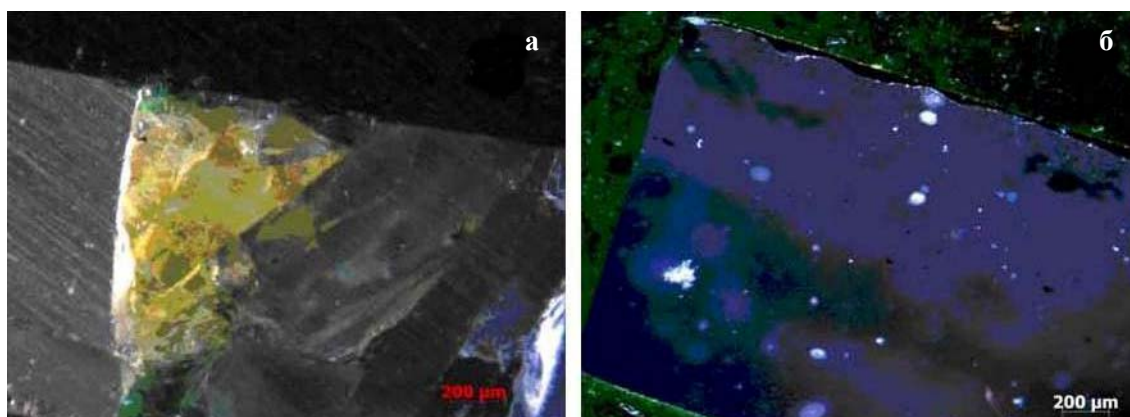


Рис. 6. Шлиф образца 1 до полировки, увеличение 58 (а), после полировки, увеличение 59 (б)

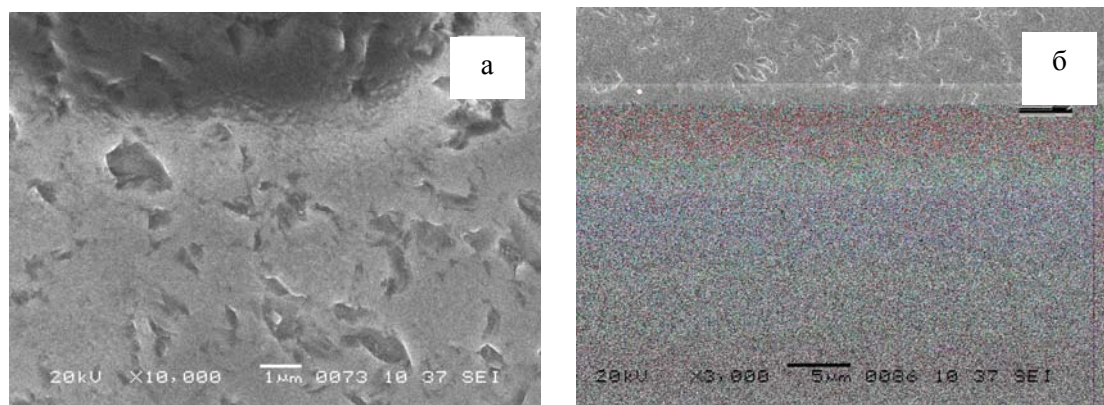
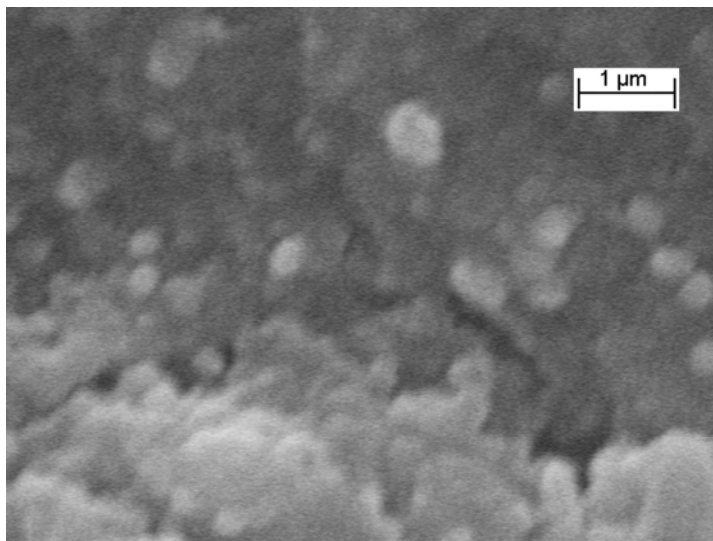


Рис. 7. Сканирующая электронная микроскопия поверхности образца 1 ($T_{\max} = 1\,200\text{ °C}$)

Рис. 8. Сканирующая электронная микроскопия среза образца 4 ($T_{\max} = 1\,000\text{ °C}$)



уплотнения образца при прессовании, т. е. является размером зерна для полученной застеклованной керамики.

Далее на электронном сканирующем микроскопе исследовались срезы керамики 4 ($T_{\max} = 1\,000\text{ °C}$), один из которых приведен на рис. 8.

В отличие от стеклообразных образцов 1–3 образец 4 представляет собой традиционную плотную керамику. Зерна этой керамики имеют размер порядка 300 нм. Традиционным способом – при последовательных операциях прессования и спекания – получают микронные размеры зерна керамики.

Выводы

При классическом методе спекания порошков наблюдается рост микротвердости и прочности при уменьшении размера исходных частиц порошка, хотя наблюдаемый размер зерен в керамике примерно одинаков для всех типов порошков.

Получено, что стеклование образцов керамики, созданной методом SPS, происходит при значительно меньшей температуре ($1\,100\text{ °C}$), чем при последовательных операциях прессования и спекания ($1\,550\text{ °C}$).

Значения микротвердости керамики, полученной двумя различными методами, оказались близкими ($\sim 2\text{ ГПа}$). Величина предела прочности на сжатие образцов, полученных методом SPS ($0,25\text{ ГПа}$), лишь незначительно превышает величину предела прочности образцов, созданных традиционным способом ($0,23\text{ ГПа}$).

Если при последовательных операциях прессования и спекания получается керамика с микронным размером зерна, то при методе SPS зёрна полученной керамики имеют размер порядка 300 нм. Это говорит о перспективности спекания нанопорошков методом SPS, при котором сохраняются наноструктурные параметры порошка в консолидированном материале.

Список литературы

1. 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.
2. Бардаханов С. П., Корчагин А. И., Кукусанов Н. К. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // ДАН. 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.
3. Korchagin A. I., Kuksanov N. K., Lavrukhin A. V. et al. Production of Silver Nanopowders by Electron Beam Evaporation // Vacuum. 2005. Vol. 77. Is. 4. P. 485–491.
4. Garay J. E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials // Annual Review of Materials Research. 2010. Vol. 40. P. 445–468.
5. 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 Sin-

tering» // J. of Applied Physics. 2008. Vol. 104 (3). No. 033305. P. 1–7.

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

7. *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.

8. *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.

9. *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.

Материал поступил в редколлегию 11.12.2012

**A. G. Anisimov, S. P. Bardakhanov, A. P. Zav'yalov, K. V. Zobov
V. I. Lysenko, V. I. Mali, D. Yu. Trufanov**

INFLUENCE OF SINTERING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CERAMICS FROM SILICA NANOPOWDERS

In this paper the ceramics obtained from various silica powders investigated. Two different methods for ceramics receiving (with consecutive pressing and sintering, and the method of hot-pressing (spark plasma sintering)) were tested. For ceramics obtained by different methods the microhardness, ultimate compression strength and grain size were compared. At a classical method of powders sintering the microhardness and durability growth is observed at reduction of the initial particles size though the observed size of grains in ceramics is approximately identical for all types of powders. It is received that vitrification of samples of ceramics created by the SPS method, happens at much smaller temperature (1100°C), than the corresponding temperature at consecutive operations of pressing and sintering (1550°C). Values of microhardness of the ceramics received by two various methods, were similar (~ 2 GPa). Ultimate compression strength value (0,25 GPa) for the samples received by a method of spark plasma sintering, only slightly exceeds the value of ultimate compression strength for the samples created in the traditional way (0,23 GPa). If at consecutive operations of pressing and sintering the ceramics with a micron size of grain turns out, at the SPS method the grains of received ceramics have the size about 300 nm. It speaks about prospects of nanopowders sintering by the method of spark plasma sintering at which nanostructural parameters of powder in the consolidated material remain.

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