

УДК 620.22.66.067.124

*Асп. О.М. Мельник*

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ С ПРЯМЫМ ПРОПУСКАНИЕМ ТОКА СИСТЕМЫ  $ZrO_2-Al_2O_3$  В ОТНОШЕНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ С РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИЕЙ ИСХОДНЫХ НАНОПОРОШКОВ**

*Представил д-р техн. наук, профессор Э.С. Геворкян*

**Постановка проблемы.** Повышенный научный интерес к динамическим методам компактирования ультрадисперсных (нано) порошков объясняется возможностью более эффективно воздействовать на порошковую среду. В понятие эффективности воздействия вкладывается связь между внешними факторами компактирования (температура, давление, время выдержки) и плотностью компакта, равномерность плотности по всему объему образца (без применения пластификаторов как потенциальных источников пористости), ингибирование роста зерна. В полной мере обеспечить соответствие этих факторов высокому качеству изделия позволяет применение высокоэнергетических методов

компактирования, частным случаем которого и является метод горячего прессования с прямым пропуском высокоамперного тока (электроконсолидация).

Благодаря комплексному воздействию на структуру и фазовый состав обработка высоким давлением перспективна для снижения температуры спекания нанокристаллических порошков на основе  $ZrO_2$ .

Однако в обобщенном виде основной количественной оценкой эффективности компактирования является оценка по величине пористости компакта: чем ниже пористость, тем выше эффективность компактирования. Пористость определяется по формуле

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{пор}}}\right) \cdot 100\% ,$$

где  $\rho_{\text{пор}}$  – теоретическая (рентгенографическая) плотность беспористого материала;  
 $\rho$  – плотность порошкового компакта.

Удачное, с точки зрения эффективности, совмещение и управление двумя основными процессами при консолидации – рекристаллизация и усадка – является краеугольным камнем при сохранении исходной наноструктуры и описании характера ее образования под воздействием внешних факторов компактирования.

Также высокая плотность компактов может быть обеспечена путем введения модифицирующих добавок, которые в зависимости от характера взаимодействия с основным оксидом влияют на структурообразование системы. Так, добавление низкорастворимого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к основному оксиду  $\text{ZrO}_2$  дает возможность получить мелкокристаллическое строение материала и прогнозировать высокие свойства получаемого.

**Цель работы.** Установить оптимальное количество вводимого модификатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для оптимизации структуры и свойств полученного материала при горячем прессовании, уточнить взаимосвязь между масштабом структуры, режимами электроконсолидации и плотностью полученных керамик на основе исходных порошков разной топологии.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Проблема компактирования нанопорошков представляет значительный интерес в связи с развитием способов получения наноструктурированных материалов методами порошковой металлургии [1, 2].

Для получения наноструктурных материалов из тугоплавких соединений, в том числе нетокопроводных, в последнее время расширяется практика использования техники и технологий FAST-метода спекания электрически активированным

внешним полем (Field Activated Sintering Technic), а также SPS-метода прямого электронагрева (Spark Plasma Sintering). Процессы спекания обычных порошков тугоплавких соединений подробно рассмотрены в работе [3]. Авторами работы [4] изучены закономерности спекания различных неметаллических нанопорошков, в том числе тугоплавких соединений. Если процесс влияния электрического тока на спекание металлических порошков также можно считать достаточно исследованным [5], то процесс горячего прессования с применением электрического тока при спекании нанопорошков, несмотря на многочисленные зарубежные публикации в области спекания этих порошков, изучен мало, в том числе в части механизмов спекания порошков на основе  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , изделия из которого показывают высокие механические свойства.

Экспериментально уже давно установлено, что нанопорошки прессуются значительно труднее, чем порошки из более крупных частиц [6, 7].

Ранее проведенные авторами статьи исследования в работе [8] показали, что спекание первоначально подпрессованных образцов в воздушной среде или в вакууме до теоретической плотности с целью получения максимальных механических характеристик керамики сопряжено с большими (свыше 40 %) усадками и, соответственно, значительными искажениями первоначальной формы.

**Основная часть.** Исследования проводились на образцах, полученных горячим прессованием с пропуском электрического тока нанопорошков оксида циркония: гранулированных частично стабилизированного 5mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с размером зерен 90 нм и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером зерен 40 нм (рис. 1, б) и нанопорошков диоксида циркония с размером частиц 19 нм, полученных по технологии, разработанной в ДонФТИ НАНУ с характерной чешуйчатой топологией частиц (рис. 1, а).

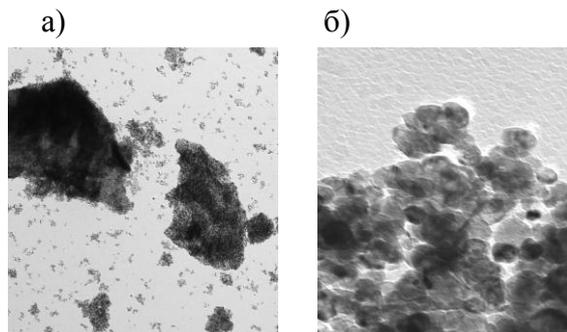


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок порошка  $ZrO_2$  с чешуйчатой (а) и сфероидизированной (б) топологией

Электроконсолидация порошковых смесей проводилась с помощью установки горячего прессования с пропусканием тока [9]. Использование установки для горячего прессования позволяет получить конечный результат с новым уровнем физико-механических свойств, снизить при этом значение температуры спекания и время выдержки, что позволяет значительно снизить производственные расходы, а также интенсифицировать процесс получения материалов за счет скорости подъема температуры, самой температуры и времени выдержки. При этом подавляется рост зерна, что положительным образом сказывается на физико-механических характеристиках полученного конечного продукта. Используемый в установке принцип прямого пропускания электрического тока обеспечивает равномерное распределение плотности в прессовках, в том числе и в прессовках сложной формы, без применения каких-либо пластификаторов.

Кривая спекания (электроконсолидации) порошковых смесей изображена на рис. 2.

Плотность образцов из  $ZrO_2$  с ростом температуры увеличивается в интервале 89...100 %. Особый интерес представляют образцы с наименьшими показателями относительной плотности (77,21 и 74,26 %), полученные при температуре 1130 °С. Частицы данного порошка (П1)

практически монодисперсные, ассоциированные в рыхлые агрегаты с низкой прочностью межчастичной связи, а топология частиц имеет несфероидизированный характер, что также может свидетельствовать об анизотропии свойств полученного материала.

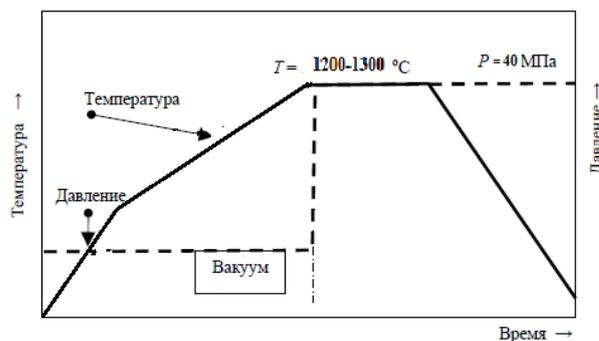


Рис. 2. Кривая спекания (электроконсолидации) порошковых смесей

На рис. 3 отображена зависимость относительной плотности образцов на основе  $ZrO_2$  с разным содержанием  $Al_2O_3$  от температуры консолидации.

Кроме того, порошок ДонФТИ НАНУ в виду относительного малого размера зерен (19 нм) характеризуется большей агломерированностью вследствие того, что на поверхности кристаллитов велика концентрация ненасыщенных химических связей, которые насыщаются при контакте частиц и обуславливают высокие адгезионные межчастичные силы. Поэтому для ультрадисперсных порошков адгезионные силы достигают больших величин, что обуславливает их сильную агломерацию [10, 11]. Следовательно, ультрадисперсный порошок состоит из сильно агломерированных нанокристаллических частиц, что приводят к низкой эффективности прессования ультрадисперсных порошков.

На рис. 4 изображены кривые усадки при спекании наноконпозиционных прекурсоров на воздухе.

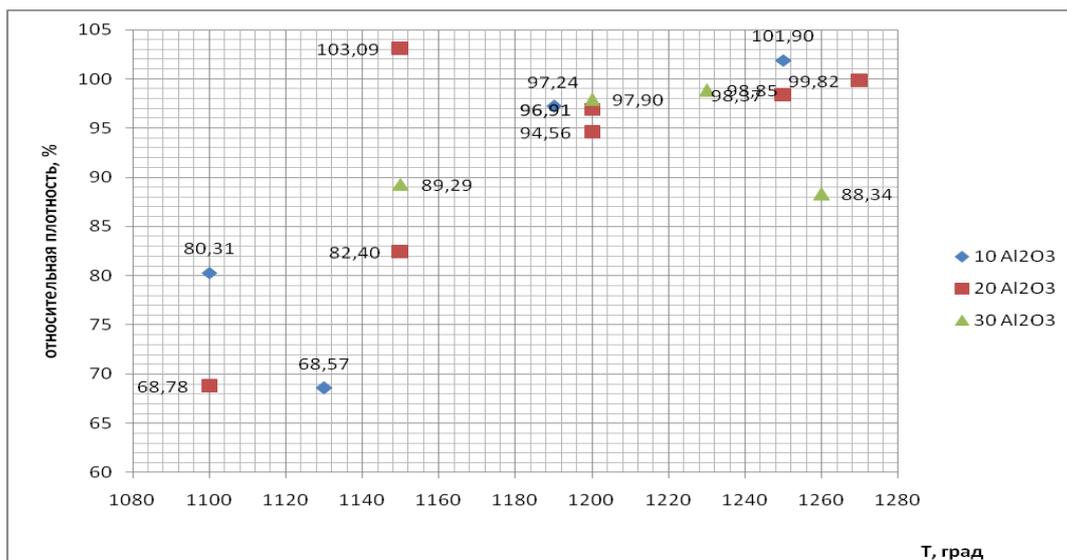


Рис. 3. Зависимость относительной плотности образцов на основе  $ZrO_2$  с разным содержанием  $Al_2O_3$  от температуры консолидации

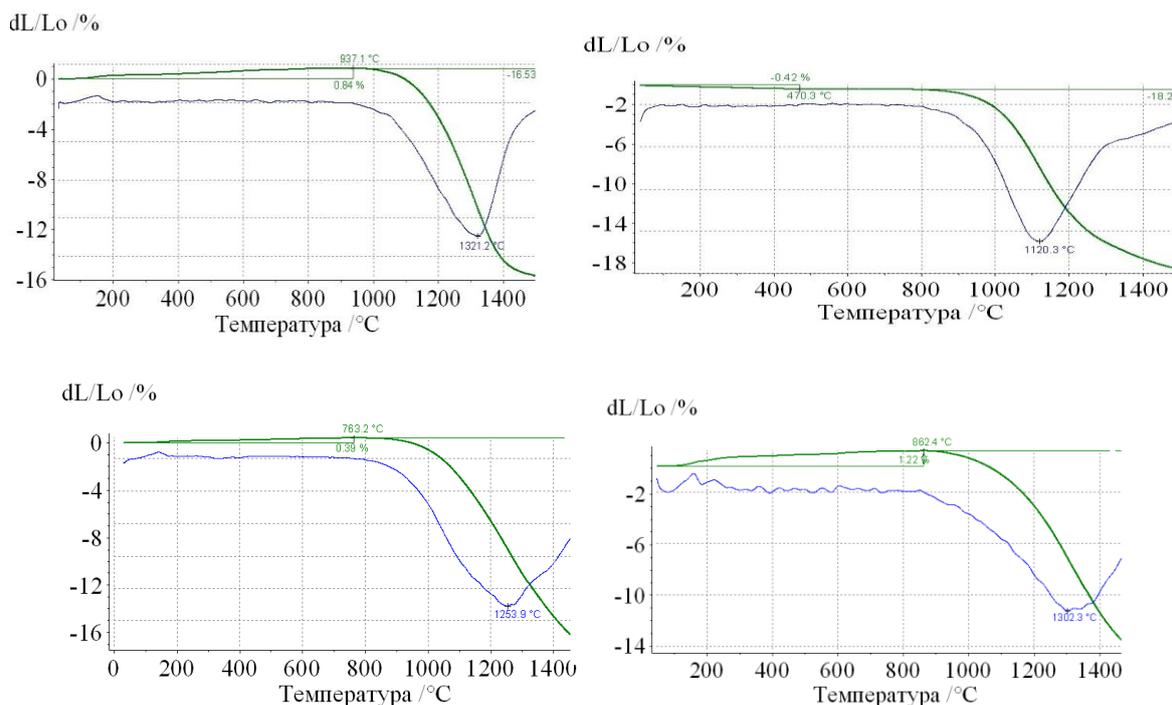


Рис. 4. Кривые усадки  $ZrO_2$  (а),  $ZrO_2-10\%Al_2O_3$  (б),  $ZrO_2-20\%Al_2O_3$  (в),  $ZrO_2-30\%Al_2O_3$  (г)

Кривые усадки имеют двухстадийный характер, где первая стадия соответствует увеличению образцов от 0,39 до 1,22 % вследствие дегазации порошка в интервале температур 100-900 °С. Усадка, соответствующая процессам уплотнения,

начиналась при температуре > 950°C и заканчивалась при температуре >1500°C.

Стоит отметить, что при консолидации порошков на установке горячего прессования с пропусканием электрического тока удалось получить

образцы с относительной плотностью порядка 99,6 % уже при температуре выдержки 1200 °С, а пористость составов на основе П1 (рис. 5, а) выше, чем пористость состава на основе гранулированного порошка П2 (рис. 5, б) со средним размером кристаллитов 90 нм при одинаковых условиях прессования. Кроме того, стоит отметить, зерна в П2 в процессе компактирования росли с меньшей интенсивностью и в конечном образце составили ~ 230 мкм, что в свою очередь позволило достигнуть почти теоретической плотности при высоких скоростях нагрева (200 °С/мин), когда уплотнение преобладает над коалесценцией во всем температурном интервале, и рост пор подавлен.

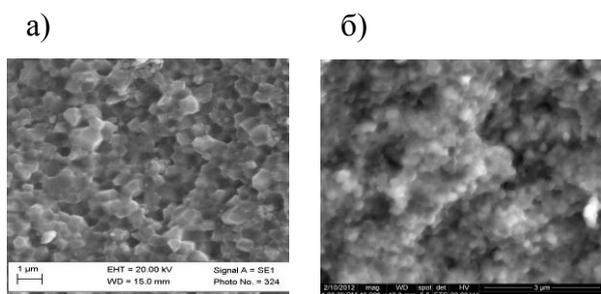


Рис. 5. Микроструктура образцов  $ZrO_2$ -20мас. %  $Al_2O_3$  чешуйчатой (а) и сфероидизированной топологии (б)

Взаимосвязь масштаба структуры, режимов спекания, плотности полученных керамик состоит в следующем. Приложение давления ( $P=40$  МПа) на начальной стадии спекания обеспечивает высокую стартовую плотность образца, что позволяет снизить температуру выдержки до 1200 °С, которая является достаточной для получения зерен размером ниже 250 нм.

Повышение плотности и равномерное распределение пористости достигается при приложенном давлении и такой температуре спекания, когда процесс

интенсивной рекристаллизации еще не начался.

Кроме того, локальный рост размеров пор в диоксиде циркония может являться следствием зонального отделения усадки и явлением «коркового» спекания [4] в результате температурного градиента между поверхностью и сердцевиной образца по причине низкой теплопроводности  $ZrO_2$  (2 Вт/м·К<sup>-1</sup>). Это явление, сопровождающееся растягивающими и сжимающими напряжениями, провоцирует накопление микродеформаций. В свою очередь это приводит к потере дальнего порядка во взаимном расположении атомов, что дает возможность говорить об образце состава  $ZrO_2$ -20мас. %  $Al_2O_3$  как о «паракристаллическом» объекте. Данный эффект отображается на дифрактограмме наличием широких и низких пиков (рис. 6).

**Выводы.** Метод электроконсолидации позволяет получить объемные образцы субмикронной керамики составов  $ZrO_2$  – n мас. %  $Al_2O_3$  (n=10, 20, 30) с плотностью до 99 % теоретической и масштабом микроструктуры порядка 270 нм. Такие данные о структуре больше характерны для порошков с формой зерен в основном изометричным (близких к округлым). Порошки чешуйчатой формы обладают меньшей прессуемостью, а получение объемных материалов на их основе требует увеличения температуры компактирования, что в свою очередь провоцирует укрупнение зерна выше субмикронного размера. Большинство образцов характеризуется гетерогенной структурой, а добавки метастабильных нанопорошков  $Al_2O_3$  вызывают сдвиг начала усадки тетрагонального YSZ к высоким температурам, оказывают влияния на снижение размера зерна тетрагонального YSZ до 170-200 нм.

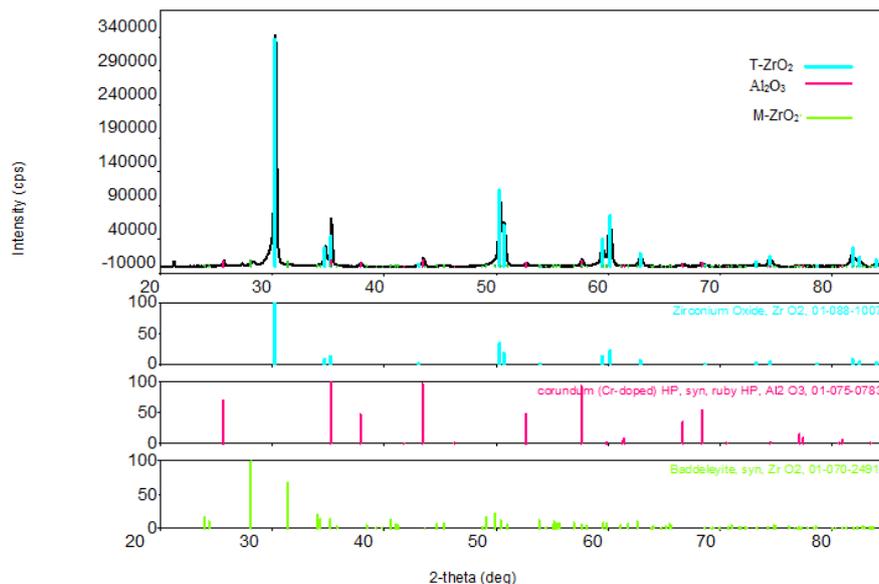


Рис. 6. Рентгенограмма нанокристаллического образца  $ZrO_2$ -20мас.% $Al_2O_3$

### Список литературы

1. Хрустов, В.Р. Наноструктурные композитные керамические материалы системы  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  [Текст] / В.Р. Хрустов, В.В. Иванов, Ю.А. Котов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – Вып. 4. – С. 526-535.
2. Болтачев, Г.Ш. Меделирование радиального магнитно-импульсного уплотнения гранулярной среды в квазистатическом приближении [Текст] / Г.Ш. Болтачев, Н.Б. Волков, С.В. Добров [и др.] // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – Вып. 10. – С. 58-67.
3. Кислый, П.С. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов [Текст] / П.С. Кислый, Н.И. Боднарчук, Я.О. Горичок. – К.: Наук. думка, 1986. – 208 с.
4. Скороход, В.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах [Текст] / В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля. – К.: Академперіодика, 2001. – 180 с.
5. Райченко, А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока [Текст] / А.И. Райченко. – М.: Металлургия, 1987. – 128 с.
6. Филоненко, В.П. Компактирование порошков вольфрама различной дисперсности гидростатическим давлением до 5 ГПа [Текст] / В.П. Филоненко, Л.Г. Хвостанцев, Р.Х. Баграмов [и др.] // Порошковая металлургия. – 1992. – № 4. С. 16-20.
7. Vassen R., Stover D. Compaction mechanisms of ultrafine. SiC powders [Text] // Powder Technology. – 1992. – V. 72. – P. 223-226.
8. Геворкян, Э.С. Горячее прессование нанопорошков состава  $ZrO_2$ -5% $Y_2O_3$  [Текст] / Э.С. Геворкян, В.П. Нерубацкий, О.М. Мельник // Зб. наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, 2010. – С. 106-110.
9. Пристрій для гарячого пресування порошоків шляхом прямого пропускання електричного струму [Текст]: пат. 72841 Україна: МПК (2012.01) B22F3/00/ Азаренков М.О., Геворкян Е.С., Литовченко С.В., Чижкало В.О., Тимофеева Л.А., Мельник О.М., Гуцаленко Ю.Г., заявник і патентовласник Геворкян Е.С. – № u 2012 03031; заявл. 15.03.12; опубл. 27.08.12, Бюл. № 16. – 7 с.

10. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы [Текст] / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2001. – 223 с.

11. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы [Текст] / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.

**Ключевые слова:** электроконсолидация, усадка, плотность, нанопорошки, структурообразование.

### *Аннотации*

Розглянуто ефективність гарячого пресування з прямим пропусканням струму нанопорошків системи  $ZrO_2-Al_2O_3$  з метою встановлення необхідної кількості модифікатора  $Al_2O_3$ . Порошки лускатої форми мають меншу здатність до пресування, а отримання об'ємних матеріалів на їх основі вимагає збільшення температури компактування, що у свою чергу провокує укрупнення зерна вище субмікронного розміру.

Рассмотрена эффективность горячего прессования с прямым пропусканьем тока нанопорошков системы  $ZrO_2-Al_2O_3$  с целью установления необходимого количества модификатора  $Al_2O_3$ . Порошки чешуйчатой формы обладают меньшей прессуемостью, а получение объемных материалов на их основе требует увеличения температуры компактирования, что в свою очередь провоцирует укрупнение зерна выше субмикронного размера.

The efficiency of hot-pressed with direct current transmission system nano  $ZrO_2-Al_2O_3$  in order to establish the required number of modifier  $Al_2O_3$ . Scaly powder form are less compressibility, and receiving of bulk materials based on them requires an increase in temperature compaction, which in turn provokes the grain coarsening above submicron size.