

Исследование механических свойств корундовой керамики, полученной из композитного порошка Al_2O_3/Al

А. С. Кайгородов, С. Н. Паранин, В. Р. Хрустов

Методом индентирования изучены механические свойства (микротвердость, трещиностойкость, объем сколотого с поверхности материала) объемных корундовых тел, полученных в результате магнитно-импульсного прессования (МИП) и спекания композитных порошковых смесей Al_2O_3/Al . Определено, что наилучшими характеристиками (микротвердость $H_V = 19,4$ ГПа, трещиностойкость $K_{IC} = 6,2$ МПа·м^{1/2}, максимальный объем сколотого материала, при нагрузке 4,9 Н, $V \sim 21 \cdot 10^3$ мкм³) обладает керамика, синтезированная из порошка с добавкой алюминия в количестве 13 масс.%. Показан положительный эффект от введения металлической фазы при МИП, выражающийся в двукратном снижении давления прессования для достижения необходимой плотности материала. Изучено изменение количества алюминия при линейном нагреве прессовки на воздухе до 1550 °С. Показано, что активное внутреннее окисление металла происходит в широком температурном диапазоне 650 – 1000 °С. Это объясняется затруднением доступа кислорода к металлическому ядру в системе “ядро – оболочка” при температурах выше температуры плавления алюминия. Исследование микроструктурных особенностей керамики показало, что использование композитной порошковой смеси с 13 масс.% алюминия позволяет сформировать по предложенному маршруту керамику с минимальными значениями пористости, среднего масштаба структуры и микроискажений кристаллической решетки.

Ключевые слова: оксид алюминия, индентирование, механические свойства.

In the study the mechanical properties (microhardness, fracture toughness, the volume of the material chipped) of the bulk corundum bodies are investigated. The ceramics is obtained by the magnetic-pulsed compaction of the composite Al_2O_3/Al powder mixtures with the following sintering. It is determined that ceramics, synthesized from the powder with 13 wt.% of Al additive has the best characteristics ($H_V = 19,4$ GPa, $K_{IC} = 6,2$ MPa·m^{1/2}, maximum chipped volume at 4,9 N indentation load $V \sim 21 \cdot 10^3$ mm³). It is shown that the addition of the metal phase allows using twice as low magnetic-pulsed compaction pressures to obtain the green body with the same density. The change of the aluminum amount upon sintering at constant heating rate in air up to 1550 °C is studied. It is shown that the active internal oxidation of the metal takes place during a wide temperature range of 650 – 1000 °C. It is explained by the difficulties of the oxygen access to the metal core in the “core – shell” system at the temperatures that are higher than that of aluminum melting point. The analysis of the microstructural peculiarities of the ceramics showed that the usage of the composite powder mixture with 13 wt.% of aluminum allows to fabricate the ceramics with the minimal values of porosity, length scale and micro distortions of the crystalline lattice.

Key words: alumina, indentation, mechanical properties.

Введение

В последние годы наблюдается устойчивая тенденция замены ответственных конструктивных металлических деталей керамическими. Однако процесс перехода к прочным, химически инертным,

износо- и термостойким материалам сдерживается чрезмерной хрупкостью последних [1]. На данный момент наиболее используемыми подходами для увеличения вязкости разрушения керамики, в частности корундовой, являются уменьшение размера зерна спеченного материала и армирование

матрицы дополнительными фазами, как правило, с повышенными механическими характеристиками. Для первого метода хорошо зарекомендовала себя технология получения нанопорошков с их последующей высокоэнергетической обработкой, например, горячее изостатическое прессование [2], электроразрядное спекание [3] и др. Для второго — использование волокон в качестве упрочняющей фазы. Недостаток приведенных выше методов — их относительно сложная реализация и высокая цена готового керамического изделия. Одно из решений данной проблемы — использование более гибкого в применении МИП смесей порошков, в том числе наноразмерных. Причем для улучшения качества керамики представляется интересным рассмотреть возможность введения в керамическую матрицу более мягкой фазы, ответственной за равномерное объемное распределение внутренних напряжений в прессовке путем интенсивной пластической деформации в процессе МИП. Для матрицы оксида алюминия в качестве демпфирующей фазы логично было бы использовать металлический алюминий в виду “родства” материалов.

Цель настоящей работы — исследование механических свойств объемных корундовых тел, полученных в результате МИП и спекания композитных порошковых смесей Al_2O_3/Al .

Эксперимент

Используемые в работе композитные порошки готовили путем смешивания в заданной пропорции (табл. 1) порошков $\alpha-Al_2O_3$ (производства компании Inframat Advanced Materials LLC, США) и металлического алюминия, Al (ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург).

Оксидный порошок имел площадь удельной поверхности $11,8 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний размер частиц около 150 нм , определенный по данным микроскопии и из удельной поверхности. Рентгеноструктурным анализом установлено, что порошок содержит только одну

стабильную α -фазу, средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) которой, определенный по уширению дифракционных линий, равен 40 нм . Порошки металлического алюминия были синтезированы методом электрического взрыва проволоки из сплава с добавкой магния ($Al + 1,3 \text{ масс.}\% \text{ Mg}$) в атмосфере аргона с последующей медленной пассивацией на воздухе [4]. Частицы порошка имели сферическую форму со средним размером 150 нм , удельная поверхность порошка составила около $14 \text{ м}^2/\text{г}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал наличие линий одной кристаллической фазы металлического алюминия и гало, характеризующее аморфную составляющую оксида алюминия. Присутствие оксида в количестве около $15 \text{ масс.}\%$ подтверждено волюмометрическим анализом порошка. Предшествующие исследования [5] подобных порошков пассивированного алюминия на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения показали, что частицы порошка представляют собой металлическое ядро, покрытое сферической оболочкой из аморфного оксида толщиной $\sim 2 - 4 \text{ нм}$.

Смеси прессовали на магнитно-импульсном прессе [6] с амплитудами давления до $1,6 \text{ ГПа}$ в диски диаметром 15 мм и толщиной около 1 мм . Термограммы прессовок были получены на приборе NETZSCH STA409. Спекание компактов проводили на воздухе в электропечи сопротивления в режиме линейных нагрева и охлаждения образца ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) и выдержкой 30 мин при температурах до $1550 \text{ }^\circ\text{C}$. Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания с погрешностью не более $1,5\%$.

Механические характеристики измеряли на установке Nanotest 600 с использованием алмазной пирамидки Виккерса. Для изучения микротвердости и модуля упругости к отполированной поверхности образца прикладывали нагрузку 2 Н в течение 10 с . Для определения трещиностойкости нагрузку увели-

Таблица 1

Основные характеристики порошковых смесей

Маркировка порошка/смеси	Химический состав порошка/смеси, масс.%	Удельная поверхность порошка/смеси, $\text{м}^2/\text{г}$
АО	$\alpha-Al_2O_3$ — 100	$11,8 \pm 0,1$
АО13А1	$\alpha-Al_2O_3$ — 85 Al_2O_3 (аморфный) — 2 Al — 12,8 Mg — 0,2	$12,3 \pm 0,2$
АО25А1	$\alpha-Al_2O_3$ — 70 Al_2O_3 (аморфный) — 5 Al — 24,7 Mg — 0,3	$12,7 \pm 0,1$

чивали до 18 Н и применяли формулу Анстиса и др. [7]. Для оценки износостойкости керамики на ее поверхность трехгранной пирамидкой Берковича наносили матрицу уколов 3×3 при нагрузке 4,9 Н. При этом последний, девятый, укол наносили в центр матрицы. Расстояние между уколами варьировали от 0 (все 9 уколов проводили в одну точку) до 50 мкм. Объем сколотого с поверхности материала определяли с помощью микроскопа Olympus VX41M путем восстановления границ разрушения по 5-ти сканам, сфокусированных на разных глубинах скола. Таким образом, данный объем включал в себя объем 9-ти отпечатков и объем отколотого в результате растрескивания керамики материала. Усреднение значений проводили по 5-ти измерениям на трех образцах для каждого типа керамики.

Результаты и обсуждения

Варьирование давлений прессования порошков (с разным содержанием металлической фракции) в широком диапазоне позволило установить влияние мягкой компоненты на уплотняемость композитной смеси. В частности показано (рис. 1), что введение в керамический порошок Al_2O_3 до 25 масс. % алюминия, приводит к увеличению относительной плотности прессовки (при больших давлениях) до 15 %. С точки зрения оптимизации технологии получения заготовки для достижения одинаковой плотности компактов из композиционного порошка и чистого оксида алюминия достаточно в первом случае использовать приблизительно в 2 раза более низкие давления прессования, чем во втором. Более того, появляется возможность формировать изделия со сложной геометрией [8].

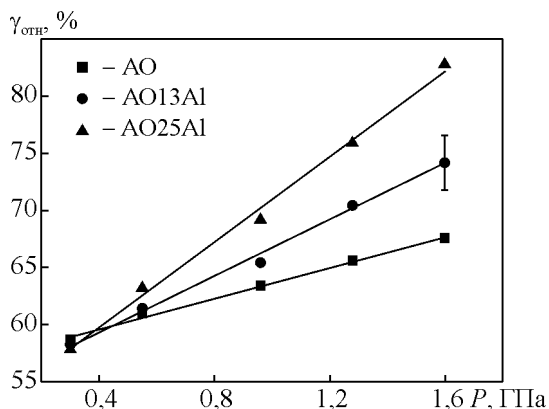


Рис. 1. Влияние импульсного давления на уплотняемость порошков Al_2O_3/Al разного состава. Плотность прессовок дана относительно теоретической плотности порошковой смеси.

В [9] установлено, что в процессе спекания композиционных Al_2O_3/Al прессовок, полученных МИП при больших давлениях, плотная упаковка частиц порошка сдерживает доступ кислорода и затрудняет внутреннее окисление металла. В связи с этим в настоящей работе использовали прессовки, полученные при умеренных амплитудах давления в диапазоне 0,3–0,5 ГПа. При этом оценку остаточного количества алюминия C , проводили по формуле:

$$C = 100 - \left(A_0 + \frac{H_{\text{экзо}} \cdot M_{Al_2O_3}}{\Delta H_{Al_2O_3}} \cdot 100 \right), \quad (1)$$

где A_0 — количество оксида алюминия в исходном композиционном порошке, $H_{\text{экзо}}$ — экзотермический эффект, рассчитанный из кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 2а), $M_{Al_2O_3}$ — молярная масса оксида алюминия (101,96 г/моль), $\Delta H_{Al_2O_3}$ — энтальпия образования оксида алюминия (1675 кДж/моль).

Привлечение данных по линейной усадке (NETZSCH DIL 402C) соответствующих порошковых составов позволило рассчитать количество алюминия

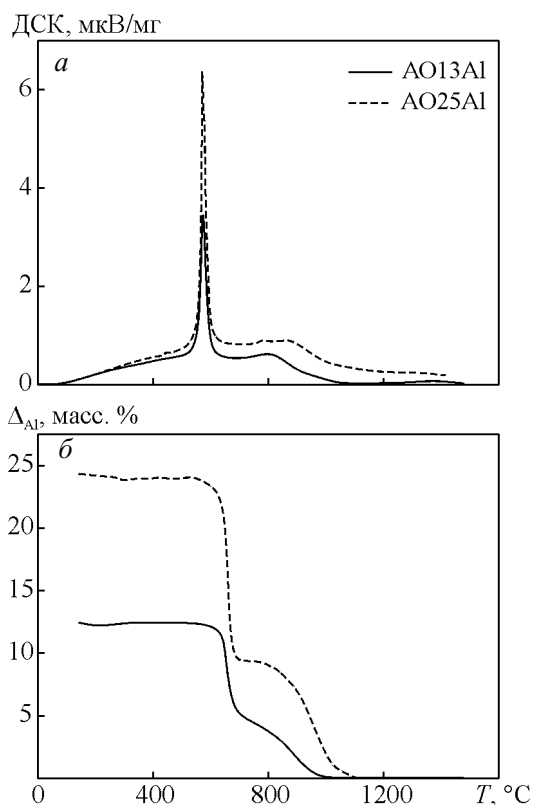


Рис. 2. а — Термограммы прессовок из композитных смесей, б — расчетная зависимость количества алюминия от температуры спекания композитной порошковой смеси.

Механические свойства спеченной керамики

Маркировка керамики*	Al, масс.%	$T_{\text{сп}}$ /выдержка, °С/мин	$\gamma_{\text{отн}}$, %	H_V , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{0,5}	$\Delta d/d$, %
АО	0	1200/30	75	5,2 ± 0,3	—	—
		1400/30	89	14,2 ± 1,2	4,9 ± 0,2	—
		1500/30	96	17,6 ± 1,4	5,6 ± 0,2	—
		1550/30	97	18,9 ± 1,0	5,8 ± 0,3	0
АО13А1	13	1200/30	75	5,4 ± 0,8	—	—
		1400/30	92	16,1 ± 0,6	5,4 ± 0,1	—
		1500/30	97	18,6 ± 0,9	5,8 ± 0,4	—
		1550/30	98	19,4 ± 1,2	6,2 ± 0,4	0,3
АО25А1	25	1200/30	76	6,2 ± 1,2	—	—
		1400/30	92	16,9 ± 0,7	5,0 ± 0,7	—
		1500/30	96	18,5 ± 0,6	5,4 ± 0,3	—
		1550/30	97	18,7 ± 0,9	5,4 ± 0,4	0,5

Al — количество алюминия в исходной порошковой смеси, $T_{\text{сп}}$ — температура спекания, $\gamma_{\text{отн}}$ — плотность спеченной керамики, отнесенная к теоретической плотности корунда, H_V , K_{IC} — микротвердость и трещиностойкость керамики со среднеквадратичными отклонениями, соответственно, $\Delta d/d$ — микроскажения кристаллической решетки (вариация межплоскостных расстояний). * — здесь и далее по тексту маркировка керамики совпадает с маркировкой исходных порошков/смесей.

в образце на стадии высокотемпературной консолидации на воздухе (рис. 2б).

На рис. 2б видно резкое уменьшение количества алюминия вблизи температуры его плавления (660 °С). Это связано с тем, что окисление металлической фракции идет по механизму термокомпрессии металла, нагреваемого и расплавляющегося внутри сферических оксидных оболочек [9]. Однако затруднение проникновения кислорода в объем прессовки по нано- и микропорам, и также затруднение доступа кислорода к не окисленной металлической сердцевине за счет его диффузии через окисленный слой не позволяют окислиться всему алюминию, находящемуся в объеме заготовки. Поэтому при дальнейшем увеличении температуры скорость трансформации металла заметно снижается, приводя к полному его окислению при температурах выше 1000 °С.

Стоит отметить, что расчетные кривые для порошковых смесей АО13А1 и АО25А1 подтверждаются данными РФА анализа, согласно которому в керамике, спеченной при температуре 1200 °С и выше, присутствуют только фазы корунда и небольшое (менее 3 масс.%) количество алюмо-магниевого шпинели.

Присутствие в керамике только твердой корундовой фазы позволяет прогнозировать высокие прочностные характеристики материала, а невысокая температура термообработки ~1200 °С — субмикронный размер зерна, что также приводит к улучшению механических свойств керамики. Однако при данной температуре формируется низкая плотность керамики, негативно влияющая на ее прочностные характеристики, в частности на твердость (табл. 2). В связи с этим для получения приемлемых

для конструкционного применения плотностей керамики 95 – 99% по описанному выше маршруту целесообразно дальнейшее увеличение температуры спекания.

Из табл. 2 видно, что использование нагрева композитной прессовки до 1550 °С с выдержкой 30 мин позволяет синтезировать корундовую керамику с высокими механическими свойствами, сравнимыми со свойствами мировых аналогов [10, 11]. Введение в исходный оксидный порошок металлической фазы, в количестве 13 масс.%, приводит к небольшому повышению характеристик, однако двукратное увеличение алюминия в исходной смеси нивелирует улучшение микротвердости и трещиностойкости в спеченной керамике. Этот факт может быть объяснен с точки зрения структурных особенностей керамики, полученной из чистого и композитных порошков.

На рис. 3 представлена структура образцов, обладающих лучшими механическими характеристиками для каждого состава (выделены в табл. 2).

Видно, что во всех случаях кристаллиты в форме правильных многогранников сформированы полностью, скол проходит преимущественно по границам зерен. Средний размер зерен для чистого корунда составил ~2 – 3 мкм (рис. 3а). В случае использования композитных порошков наблюдаются две фракции с характерным размером: крупная (2 – 3 мкм), унаследованная от частиц порошка оксида алюминия, и мелкая (300 – 500 нм), образовавшаяся в результате внутреннего окисления металлических частиц. Причем при увеличении металлической добавки в исходном порошке происходит пропорциональное увеличение относительной доли мелкой фракции в

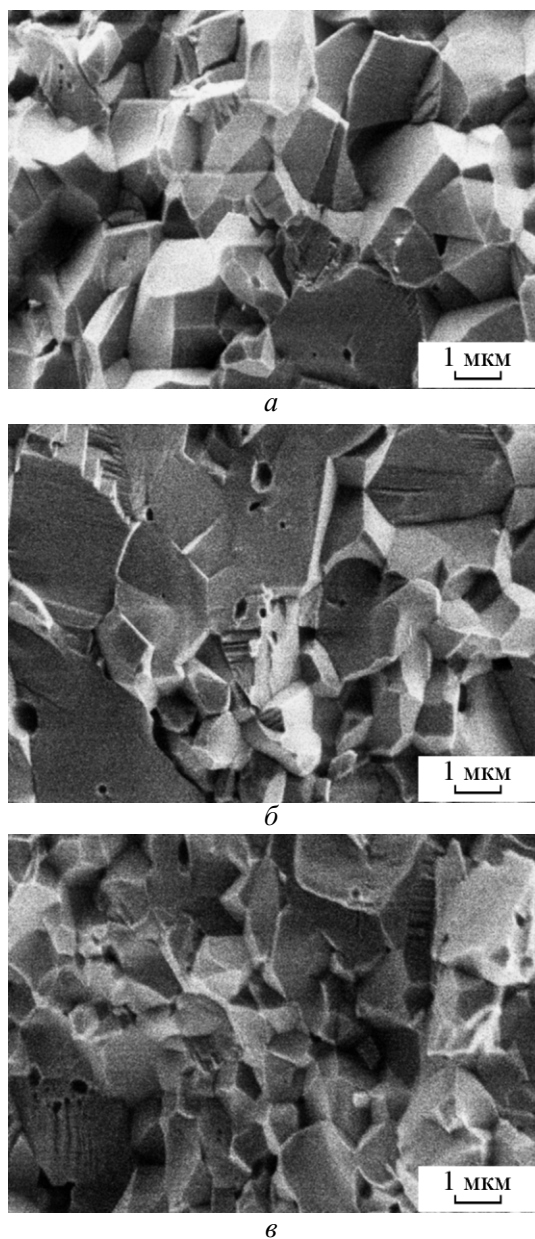


Рис. 3. СЭМ сколов керамик, полученных из порошка без алюминия (*а*) и содержанием алюминия, масс. %: *б* – 13, *в* – 25.

керамике (рис. 3*б, в*). При выборе исходных композиционных составов необходимо уделить особое внимание вопросу распределения структурных элементов в спеченной керамике. Так добавка 25 масс. % алюминия приводит к получению более гомогенной структуры с развитым рельефом (рис. 3*в*) по сравнению с керамикой, синтезированной из смеси АО13А1 (рис. 3*б*).

Известно [12], что механические характеристики керамики, в частности твердость и трещиностойкость,

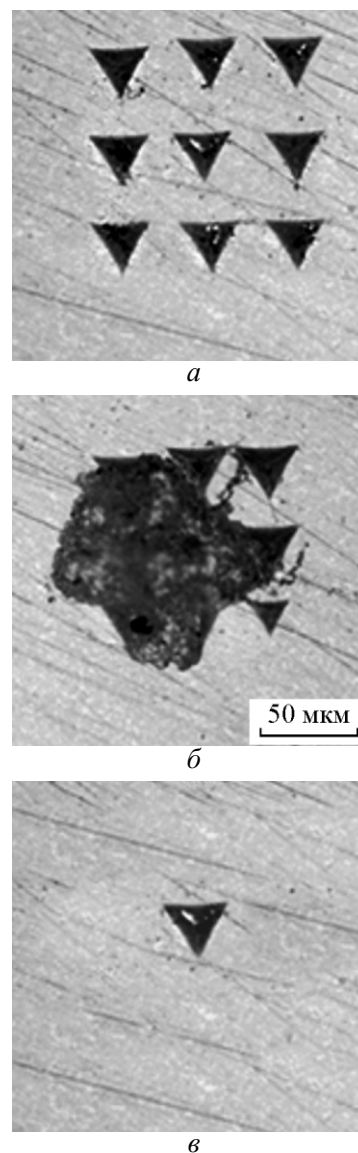


Рис. 4. Внешний вид матриц уколов керамики АО25А1. Расстояние между уколами, мкм: *а* – 50, *б* – 35, *в* – 0 (9 уколов в одну точку).

существенно зависят от плотности и масштаба ее структуры, поэтому целесообразно формировать керамику с минимальными пористостью и средним размером зерна. В ряду используемых в работе составов, данное условие выполняется лучше всего для керамики АО13А1 (табл. 2), что не соответствует представлениям об улучшении механических свойств при развитии рельефа структуры керамики. Для объяснения данного факта необходимо учитывать микроискажения кристаллической решетки, определяющие уровень внутренних напряжений в керамике. Согласно РФА анализу введение в

исходный порошок металлической добавки приводит к резкому возрастанию вариации межплоскостных расстояний в решетке корунда. Причем этот эффект проявляется тем больше, чем больше доля алюминия в исходной композитной смеси (табл. 2). Очевидно, что наилучшими механическими свойствами должна обладать керамика с минимальным размером зерна и микроискажениями решетки.

Для изучения износостойкости керамики также использовали лучшие образцы каждого состава (выделены в табл. 2). Оказалось, что изменение параметров индентирования приводит к разным механизмам модификации поверхности образцов, результаты которой были четко различимы в оптический микроскоп. На рис. 4 показано изменение поверхности керамики в результате нанесения матрицы близкорасположенных уколов: *a*, *b* — упруго-пластическая деформация от внедрения индентора и *б* — дополнительное объемное скалывание материала с поверхности образца. По аналогии с работой [13] при оценке объема удаленного материала учитывали объем отпечатков, поэтому при уменьшении расстояния между уколами *d*, начиная с 50 мкм, наблюдали три характерных этапа качественного изменения объемного разрушения поверхности керамики: V_1 — матрица из девяти индивидуальных отпечатков (в ряде случаев из углов отпечатков распространялись заметные в оптический микроскоп трещины) (рис. 4*a*); V_2 — откалывание материала вследствие перекрытия трещин и/или полей внутренних напряжений в керамике (рис. 4*б*); V_3 — один отпечаток, полученный девятикратным внедрением индентора в одну точку с одинаковой нагрузкой (рис. 4*в*). Стоит отметить, что в результате усталостного поведения керамики объем V_1 был на 5–10% меньше чем 9 объемов V_3 .

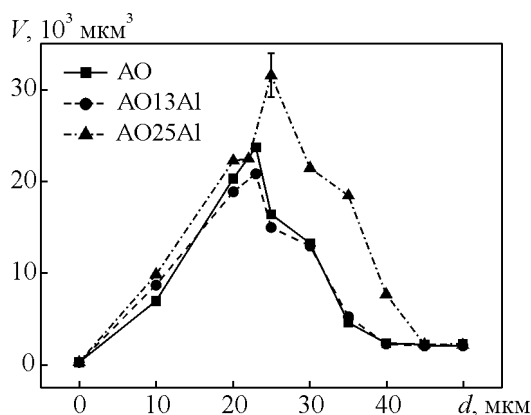


Рис. 5. Влияние расстояния между уколами на объем сколотого материала с поверхности керамики, спеченной при 1550 °С/30 мин.

Количественное изменение объемного разрушения поверхности керамики в зависимости от расстояния между уколами приведено на рис. 5.

Оказалось, что количество введенного металла в исходный порошок играет существенную роль при откалывании керамики с поверхности образца. Так 13 масс.% алюминия в исходном порошке приводит к небольшому уменьшению удаляемого объема при критических расстояниях между уколами 20–24 мкм, в то время как 25 масс.% металла ухудшает износостойкость во всем диапазоне исследуемых расстояний между отпечатками. Этот факт можно объяснить тем, что унос материала с поверхности образца (в рамках данного эксперимента) напрямую связан с его способностью сдерживать распространение латеральных и медиальных трещин в результате внешнего воздействия. Согласно данным табл. 2 наибольшей трещиностойкостью обладает керамика АО13А1, наименьшей — АО25А1, что коррелирует с приведенными ранее зависимостям по удалению материала с поверхности образца (рис. 5).

Приведенные зависимости износостойкости керамики от параметров индентирования практически совпадают с результатами, полученными в [13], где показано, что при расстоянии между уколами 22,5 мкм и нагрузке 4,9 Н от поверхности керамики откалывается $V \sim 23,5 \cdot 10^3$ мкм³ материала.

Выводы

Использованы композитные порошковые смеси Al_2O_3/Al для синтеза объемных корундовых тел. МИП таких смесей выявило преимущество наличия мягкой фазы в керамическом порошке в виде двукратного снижения давления прессования. Выявлено активное внутреннее окисление металла в широком температурном диапазоне 650–1000 °С, что объясняется затруднением доступа кислорода к металлическому ядру в системе “ядро – оболочка” при температурах выше температуры плавления алюминия. Изучение микроструктурных особенностей керамики показало, что в случае использования композитных порошков наблюдаются две фракции с характерным размером: крупная (2–3 мкм), унаследованная от частиц порошка оксида алюминия, и мелкая (300–500 нм), образовавшаяся в результате внутреннего окисления металлических частиц. Изучены механические свойства спеченной керамики методом индентирования, получены зависимости данных свойств от состава исходного порошка. Показано, что наилучшими характеристиками ($H_V = 19,4$ ГПа, $K_{IC} = 6,2$ МПа·м^{1/2}, $V \sim 21 \cdot 10^3$ мкм³)

обладает керамика, синтезированная из порошка с 13 масс.% добавкой алюминия.

Работа выполнена при поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы, грант № 14.A18.21.0374.

Литература

1. Мэттьюс Ф., Роллингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004, 408 с.
2. Fanga Y., Agrawala D., Skandanb G., Jainb M. Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders. *Materials Letters*, 2004, v. 58, p. 551 – 554.
3. He T., Li J., Wang L., Zhu J., Jiang W. Preparation and consolidation of alumina/graphene composite powders. *Materials Transactions*, 2009, v. 50, no. 4, p. 749 – 751.
4. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders. *Journal of nanoparticle research*, 2003, v. 5, p. 539 – 550.
5. Rhee C.K., Lee G.H., Kim W.W., Ivanov V.V., Zayats S.V., Medvedev A.I. Nanostructured Al/Al₂O₃ composite sintered by magnetic pulse compaction. *Journal of metastable and nanocrystalline materials*, 2003. v. 15 – 16, p. 401 – 406.
6. Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков. *Материаловедение*, 1997, № 5, с. 49 – 55.
7. Anstis G., Chantikul P., Lawn B., Marshall D. A Critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct Crack Measurements *Journal of American Ceramic Society*, 1981, v. 4, no. 9, p. 533 – 538.
8. Кайгородов А.С., Иванов В.В., Хрустов В.Р., Спиринов А.В., Заяц С.В. Использование магнитно-импульсного формования композиционных нанопорошков Al₂O₃ + Al для получения прочных керамических тел со сложной геометрией. Сборник тезисов докладов научно-технологических секций международного форума по нанотехнологиям, 3 – 5 декабря, 2008 Москва, Т. 1, М., с. 664 – 666.
9. Иванов В.В., Кайгородов А.С., Хрустов В.Р., Паранин С.Н., Спиринов А.В. Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования композиционных нанопорошков. *Российские нанотехнологии*, 2006, т. 1, № 1 – 2, с. 201 – 207.
10. Lim L.C., Muchtar A. Micro- and macro-indentation fracture toughness of alumina. *Journal of materials science letters*, 2002, v. 21, p. 1145 – 1147.
11. Muchtar A., Lim L.C. Indentation fracture toughness of high purity submicron alumina. *Acta materialia*, 1998, v. 5, p. 1683 – 1690.
12. Кайгородов А.С., Иванов В.В., Хрустов В.Р. Механические свойства электролита YSZ с субмикронной структурой, определяемые методом индентирования. III Всероссийский семинар с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, 31 января – 3 февраля, Екатеринбург, Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2006, с. 128 – 130.
13. Shapiro I., Todd R., Titchmarsh J., Roberts S. An indentation model for erosive wear in Al₂O₃/SiC nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, no. 31, p. 85 – 95.

Статья поступила в редакцию 6.09.2013 г.

***Кайгородов Антон Сергеевич** — Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области изучения механических свойств твердых тел. E-mail: kайgor@ier.uran.ru.*

***Паранин Сергей Николаевич** — Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области магнитно-импульсной обработки материалов. E-mail: paranine@ier.uran.ru.*

***Хрустов Владимир Рудольфович** — Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области высокотемпературного синтеза керамики. E-mail: khrustov@ier.uran.ru.*