УДК 536.421.5, 539.4.015, 539.422.5

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

© 2012 г.

М.С. Болдин, Н.В. Сахаров, С.В. Шотин, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Д.Н. Котков, А.В. Писклов

НИФТИ Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского

boldin@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 28.09.2012

Описаны результаты исследований влияния параметров структуры и фазового состава на физико-механические и трибологические свойства керамик на основе оксида алюминия, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания. Установлено, что формирование композиционной структуры за счет введения нитевидных волокон β-SiC позволяет повысить износостойкость керамики Al_2O_3. Предложено качественное объяснение влияния малых добавок частиц и нитевидных волокон карбида кремния на износостойкость керамик Al_2O_3.

Ключевые слова: керамики, оксид алюминия, карбид кремния, частицы, нитевидные волокна, износостойкость, электроимпульсное плазменное спекание, структура, плотность, механические свойства.

Введение

Оксид алюминия является одним из перспективных керамических материалов для широкого спектра конструкционных и трибологических применений благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, с одной стороны, и доступности – с другой. Керамики на основе Al_2O_3, полученные с использованием традиционных технологий порошковой металлургии (свободное спекание, горячее прессование, вакуум-компрессионное спекание и др.), во многих случаях имеют неоднородную крупнозернистую структуру. Это приводит к низким значениям твердости и трещиностойкости, высокой чувствительности к абразивному износу, ограничивающей применение данных керамик в качестве материалов пар трения, работающих при повышенных нагрузках.

В связи с этим встает задача повышения эксплуатационных характеристик керамик за счет: (1) создания композиционной структуры путем добавления в порошок Al_2O_3 порошков керамик с более высокими прочностными характеристиками (SiC, TiC, TiN, ZrO_2 и т.д.); (2) оптимизации режимов компактирования, обеспечивающих получение плотной, однородной и мелкозернистой структуры.

В направлении создания композиционных керамик на основе оксида алюминия ведется множество исследований [1–15]. В частности, в работе [1] впервые было отмечено повышение трещиностойкости оксида алюминия от 3.5 МПа·м$^{1/2}$ до 4.8 МПа·м$^{1/2}$ за счет добавления в исходный порошок Al_2O_3 5 об.% нанодисперсных частиц карбида кремния β-SiC. Данная публикация дала толчок развитию исследований в области спекания Al_2O_3/SiC-композитов с повышенными механическими и трибологическими свойствами [2–5].

Решение задачи повышения прочности и создания однородной структуры за счет повышения объемной доли упрочняющих частиц или нитевидных волокон β-SiC до 40–50 об.% позволило получить керамики, имеющие высокие показатели твердости (до 24 ГПа) и трещиностойкости (более 5 МПа·м$^{1/2}$) [6–8], используемые в качестве режущих кромок при металлообработке, однако применение данных керамик в качестве материала пар трения ограничено вследствие негативного влияния частиц SiC на коэффициент трения оксида алюминия [9, 10] и, как следствие, отрицательного влияния на ресурс трибологической пары в целом. Для использования композиционной керамики Al_2O_3/SiC в парах трения необходимо оптимизировать объемную долю дисперсных частиц SiC так, чтобы прочностные характеристики не снизились, а износостойкость керамической пары трения возросла.

Проблема получения износостойких керамик по традиционным технологиям связана с тем, что особенностью данных технологий является относительно медленный нагрев, приводящий к длительному циклу спекания. Высокие температуры ускоряют диффузионные процессы, приводящие к росту зерна и нарушению одно-

родности структуры.

Один из подходов к решению вышеупомянутой проблемы связан с возможностью быстрого нагрева порошка, при котором рост зерен будет ограничен малой продолжительностью цикла спекания. Этот подход может быть реализован в случае применения нового метода – метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) (в иностранной литературе используется термин Spark Plasma Sintering) [11–14]. Основная идея метода ЭИПС состоит в нагреве порошковых материалов с высокой скоростью ($V_н$ ~ 100÷2500^{0}C/мин) в вакууме или инертной среде путем пропускания через оснастку постоянного импульсного тока с одновременным приложением давления. Высокие скорости нагрева приобретают особую важность при спекании мелкозернистых материалов, способствуя ограничению роста зерен и формированию однородной мелкозернистой структуры. Металлические и керамические материалы, полученные в оптимальных режимах методом ЭИПС, характеризуются высокой плотностью (близкой к теоретической) и повышенными механическими свойствами [15–17].

Целью работы является получение методом электроимпульсного плазменного спекания износостойкой керамики на основе Al_2O_3, предназначенной для использования в парах трения.

Объекты исследования. Экспериментальные методики

В качестве объектов исследования в работе выступали керамики, полученные электроимпульсным плазменным спеканием микронных порошков α-Al_2O_3 со средним размером частиц 1 мкм (серия №1); микронных порошков α-Al_2O_3 с добавкой 5 об.% β-SiC (серия №2), а также нанопорошков оксида алюминия (средний размер частиц 100 нм) с добавкой 5 об.% нитевидных волокон β-SiC, длиной до 50 мкм и диаметром 1 мкм.

Смеси были получены перемешиванием исходных порошков в планетарной мельнице FRITSCH – Pulverisette 6, в стакане из оксида циркония. Фотографии исходных порошков приведены на рис.1.

Компактирование образцов диаметром ∅20 мм и высотой h = 3 мм проводилось методом электроимпульсного плазменного спекания в установке DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Температура измерялась по пирометру, сфокусированному на внешней поверхности графитовой пресс-формы. Скорость нагрева составляла $V_н$ = 100^{0}C/мин, величина приложенной нагрузки составляла P = 80 МПа. Спекание проводилось в вакууме 6 Па, длительность процесса спекания не превышала 20 мин. Усадка образцов контролировалась при помощи прецизионного дилатометра. Температура спекания ($T_{спек}$) соответствовала температуре окончания усадки.

Плотность спеченных образцов измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA. Точность измерения плотности составляла ± 0.005 г/см^3.

Твердость по Виккерсу (H_V) измерялась на автоматизированном микротвердомере Struers Duramin-5 с нагрузкой 2 кг. Значение коэффициента трещиностойкости K_{IC} рассчитывалось по методу Палмквиста. Точность измерений величин H_V и K_{1C} составляла ± 1.5 ГПа и ± 0.5 МПа·м$^{1/2}$, соответственно.

Трибологические испытания проводились при помощи трибометра CSM Instruments SA по схеме «палец–диск». В качестве контртела выступал корундовый шар ∅3 мм. Частота вращения контртела по поверхности исследуемого образца составляла ω = 30 с$^{-1}$, нагрузка P = 20 Н, длина пути L = 4000 м.

Ширина дорожки износа на образце и контртеле по окончании трибологического испытания, а также микроструктура образцов оценивались при помощи растровых электронных микроскопов Quanta 200 3D и Jeol JSM-6490.

Описание результатов

Исследование структуры и физико-механических свойств спеченных керамик

На рис. 2а представлена фотография излома образца оксида алюминия, полученного методом ЭИПС по режиму: температура спекания $T_{спек}$=1430°C, скорость нагрева $V_н$=100°C/мин, изотермическая выдержка при температуре спекания $\tau_{спек}$ = 3 мин (серия №1). Как видно из представленного рисунка, в процессе спекания происходит увеличение размера зерен Al_2O_3 и формирование разнозернистой структуры. Размер зерен в спеченной керамике лежит в интервале от 10 до 100 мкм. Плотность спеченной керамики – 3.978 г/см^3, что составляет 99.7% от теоретической плотности чистого оксида алюминия ρ_{th}=3.99 г/см^3. Физико-механические свойства керамики Al_2O_3 (серия №1) приведены в табл.

Добавление в исходный порошок оксида алюминия 5 об.% субмикронных частиц β-SiC позволяет при спекании сформировать однородную мелкозернистую структуру. Средний размер зерна в керамике Al_2O_3+5 об.% SiC, спе-

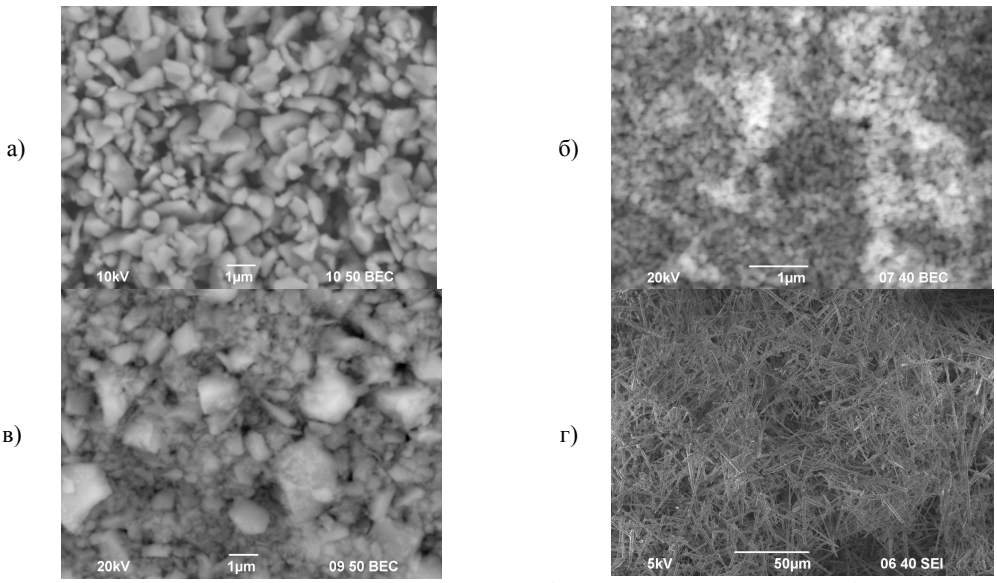
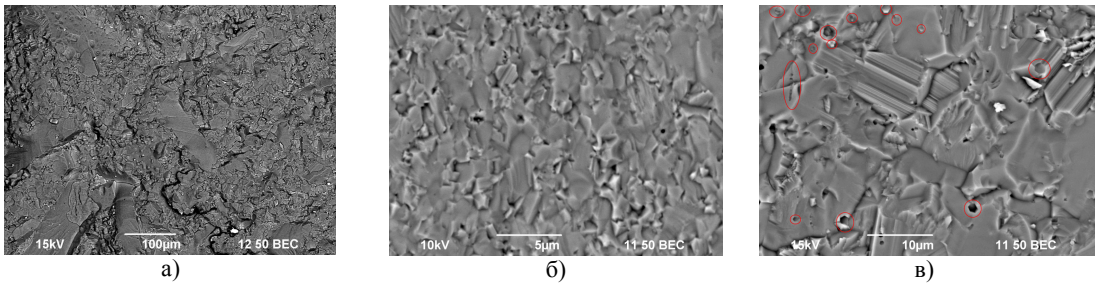


Рис. 1. Микрофотографии исходных порошков: а) α-Al_2O_3 (d = 0.85 ÷ 1 мкм), б) α-Al_2O_3 (100 нм), в) β-SiC (≤ 1 мкм), г) β-SiC-волокна (50×1 мкм)



а) б) в)

Рис. 2. Микрофотографии поверхностей изломов керамик: а) серия №1, б) серия №2, в) серия №3 (кругами выделены наиболее заметные «шестигранные отпечатки» от нитевидных волокон). Растровая электронная микроскопия

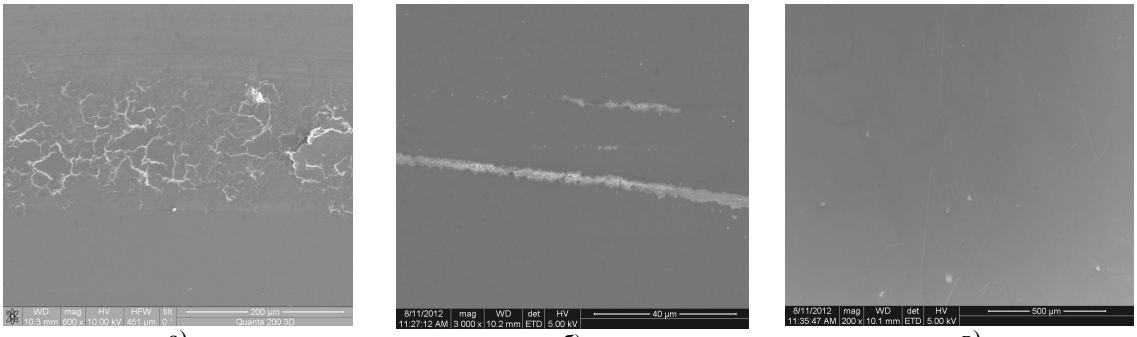
Таблица

Параметры структуры и физико-механические свойства композиционных керамик на основе оксида алюминия, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания

№ п/п	Состав керамики	$\rho_{отн}$, %	d, мкм	H_V, ГПа	K_{IC}, МПа·м$^{1/2}$	μ	Ширина дорожки трения, мкм
1	Al_2O_3	99.7	10÷100	16.5	2.8	0.62	205.5
2	Al_2O_3 + 5 об.% $SiC_{-частицы}$	99.7	3÷5	19.8	3.1	0.46	23.5
3	Al_2O_3+ 5 об.% $SiC_{-нитевидные\ волокна}$	99.7	10	21.5	2.8	0.47	-

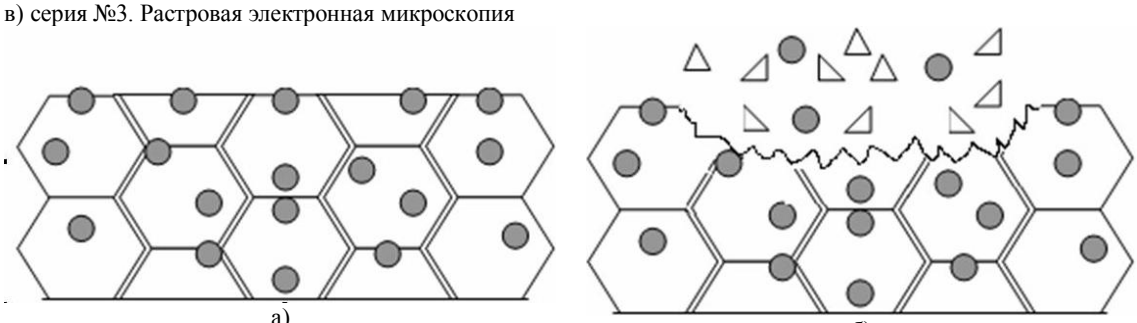
ченной при $T_{спек}$ = 1380°C, составляет ~4 мкм (серия № 2). Микроструктура излома образца серии № 2 приведена на рис. 2б. Анализ изломов образцов спеченной керамики показывает, что субмикронные частицы β-SiC равномерно распределены в структуре керамики и преимущественно располагаются внутри зерен оксида алюминия. Плотность спеченной керамики (серия № 2) равна 3.941 г/см^3, что составляет 99.7% от теоретической плотности ρ_{th}=3.95 г/см^3 композита Al_2O_3+5 об.% SiC. Упрочнение керамики ультрадисперсными частицами и уменьшение размера зерна позволяет (при одинаковой плотности) повысить твердость керамики от 16.5 ГПа до 19.8 ГПа.

Формирование композиционной структуры за счет добавления в нанодисперсный порошок оксида алюминия 5 об.% нитевидных волокон β-SiC (серия № 3) приводит к повышению твердости до 21.5 ГПа. Трещиностойкость по Палмквисту при этом изменяется незначительно и лежит в интервале от 2.8 до 3.1 МПа·м$^{1/2}$. Плотность спеченного при $T_{спек}$= 1430°C композита (серия № 3) аналогична плотности дисперсно-упрочненной керамики (серия № 2) и составляет 99.7% от теоретической величины (см. табл.). Средний размер зерен оксида алюминия в образцах серии № 3 равен 10 мкм. Микроструктура композита, упрочненного нитевидными волокнами β-SiC, представлена на рис. 2в.



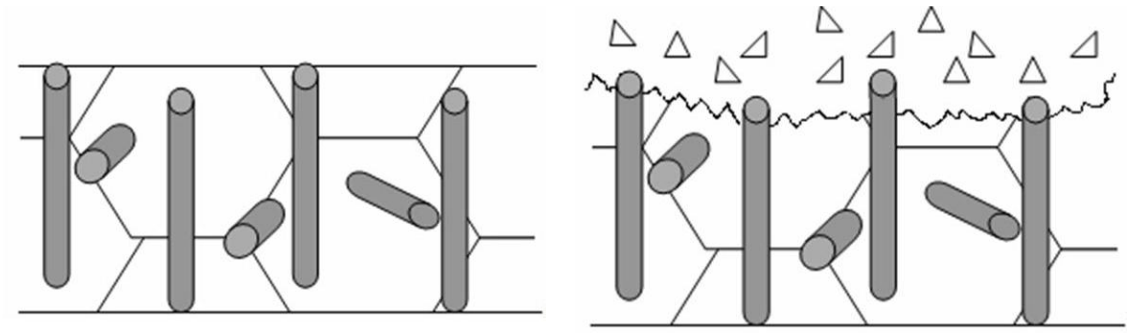
а) б) в)

Рис. 3. Микрофотографии дорожек износа на полированной поверхности керамик: а) серия №1, б) серия №2, в) серия №3. Растровая электронная микроскопия



а) б)

Рис. 4. Схематическое изображение поверхностного слоя керамик, содержащих сферические частицы SiC: а) до взаимодействия с контртелом, б) после взаимодействия



а) б)

Рис. 5. Схематическое изображение поверхностного слоя керамик, содержащих волокна SiC: а) до взаимодействия с контртелом, б) после взаимодействия

Из микрофотографии приведенной на рисунке 2в, видно, что нитевидные волокна β-SiC равномерно распределены в структуре керамики. При этом средний размер нитевидных волокон составляет 15–20 мкм, что свидетельствует об их измельчении в процессе перемешивания с частицами порошка оксида алюминия.

Исследование трибологических свойств керамик

Результаты исследований трибологических свойств керамик, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания, приведены в табл.

Добавление в исходный порошок оксида алюминия сферических частиц и нитевидных волокон карбида кремния приводит к снижению коэффициента трения μ спеченных керамик на ~30% (от 0.62 для Al_2O_3 до 0.46 и 0.47 для керамик Al_2O_3+5 об.% SiC с частицами и нитевидными волокнами, соответственно).

Микрофотографии поверхностей образцов после трибологических испытаний приведены на рис. 3.

Важно отметить, что в упрочненной сферическими частицами композиционной керамике Al_2O_3+5 об.% SiC (серия №2) наблюдается существенное уменьшение ширины дорожки трения, оставляемой контртелом, – от 205.5 мкм (для Al_2O_3) до 23.5 мкм.

На поверхности образца керамики Al_2O_3+5 об.% SiC, упрочненной нитевидными волокнами (серия №3), дорожки трения не обнаружено, что свидетельствует о более высокой износостойкости образца серии №3 по сравнению с образцами серий №2 и №1.

Обобщение и анализ полученных результатов

Анализ результатов трибологических испытаний позволил выявить два интересных эффекта: (1) существенное – в несколько раз – повышение износостойкости керамик, содержащих сферические частицы SiC, по сравнению с керамикой, не содержащей SiC, и (2) существенное повышение износостойкости керамик, содержащих нитевидные волокна SiC, по сравнению с керамиками, содержащими сферические частицы (и тем более по сравнению с керамикой из Al_2O_3).

Первый эффект хорошо известен [1–5, 11–14, 18–22]. В работах [18–20] его объясняют изменением характера разрушения (от межкристаллитного к транскристаллитному) при трибологических испытаниях.

Второй эффект хорошо известен и исследован в случае керамик с большой объемной долей нитевидных волокон, образующих непрерывную каркасную сетку, способствующую эффективному перераспределению нагрузки (см., например [23, 24]). Причины же повышения износостойкости в керамиках с малым содержанием нитевидных волокон, не образующих в керамиках такой каркасной структуры, нуждаются в специальном обсуждении.

Для того чтобы на качественном уровне понять причины существенного отличия в трибологическом поведении керамик с частицами SiC, имеющими различную морфологию при одинаковой малой объемной доле, рассмотрим схемы, приведенные на рис. 4 и 5.

На рис. 4 схематически показана структура поверхностного слоя керамики со сферическими частицами до и после взаимодействия с контртелом. Анализ результатов структурных исследований показывает, что частицы SiC имеют размеры в несколько раз меньшие, чем зерна Al_2O_3, и равномерно располагаются друг от друга на расстоянии ~2.5 мкм.

На рис. 5 схематически показана структура поверхностного слоя керамики с нитевидными волокнами SiC. Волокна могут быть представлены как произвольно ориентированные «столбики» диаметром меньшим, чем размер зерна Al_2O_3, и длиной, соответствующей нескольким размерам зерен Al_2O_3. Для наглядности дальнейшего анализа рассмотрим только «столбики», расположенные перпендикулярно к поверхности образца и, таким образом, уходящие «в глубину» на 2÷3 зерна. Результаты электронно-микроскопических исследований показывают, что такие «столбики» равномерно распределены в объеме керамики и располагаются на расстоянии ~4 мкм друг от друга.

Следует отметить, что прочность SiC примерно в 1.5÷2 раза выше прочности Al_2O_3 [20–22] и, таким образом, SiC при взаимодействии с Al_2O_3 выступает хорошим абразивом.

Рассмотрим теперь процесс трибологического взаимодействия керамик с контртелом. В случае керамики со сферическими частицами SiC происходит взаимное истирание керамик. При этом зерна Al_2O_3 спеченной керамики могут «выкрашиваться» из поверхностного слоя, что приводит к «выкрашиванию» SiC в силу их малого размера по отношению к размеру зерен Al_2O_3 (рис. 4б).

При взаимодействии с контртелом керамики, содержащей нитевидные волокна SiC, ситуация оказывается принципиально иной.

При «выкрашивании» с поверхности керамики серии №3 частиц Al_2O_3 её поверхность превращается в систему прочных, «заделанных» в подповерхностный слой «столбиков» SiC (рис. 5б). Эта «щетка», взаимодействуя с контртелом из Al_2O_3, истирает его не разрушаясь. Высокий уровень адгезии межфазной границы α-Al_2O_3/β-SiC способствует эффективному перераспределению разрушающей нагрузки от контртела на весь объем зерен оксида алюминия, окружающих нитевидную частицу β-SiC. При истирании контртела площадь его контакта с керамикой увеличивается, напряжение в области взаимодействия снижается и при уровне напряжения, соответствующем прочности Al_2O_3, истирание прекращается.

Заключение

Проведены исследования структуры, физико-механических и трибологических свойств композиционных керамик на основе оксида алюминия, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания.

Показано, что использование ЭИПС позволяет получать высокоплотную (~99.7% от теоретической плотности) керамику Al_2O_3+5 об.% SiC с однородной мелкозернистой структурой и повышенными прочностными свойствами.

Установлено, что формирование композиционной структуры в керамике на основе оксида алюминия за счет добавления малого количества нитевидных волокон β-SiC приводит к повышению износостойкости как по сравнению с чистым оксидом алюминия, так и по сравнению с дисперсно-упрочненной керамикой, содержащей субмикронные частицы β-SiC.

Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках соглашения №14.A18.21.0135 «Функциональные

наноматериалы: получение, структура, свойства» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ» М. Смоляковой, О. Дручининой и Д. Колесникову за помощь в проведении исследований.

Авторы также благодарят за поддержку РФФИ (грант №12-08-01123-а), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Niihara K. // J. Jpn. Ceram. Soc. 1991. V. 99[10]. P. 974–982.
2. Sedlacek J., Galusek D., Svancarek P., et al. // J. European Ceram. Soc. 2008. 28. P. 2983–2993.
3. Rodriguez J., Martin A., Ygnacio Pastor J., Lorca J. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. 82[8]. P. 2252–2254.
4. Belmonte M., Nieto M.I., Osendi M.I., Miranzo P. // J. European Ceram. Soc. 2006. 26. P. 1273–1279.
5. Limpichaipanit A., Todd R.I. // J. European Ceram. Soc. 2009. 29. P. 2841–2848.
6. Ko Y.M., Kwon W.T., Kim Y.W. // Ceramics International. 2004. 30. P. 2081–2086.
7. Garnier V., Fantozzi G., Nguyen D., et al. // J. European Ceram. Soc. 2005. 25. P. 3485–3493.
8. Tiegs T. // Handbook of Ceramic Composites. 2005. Part III. P. 307–323.
9. Rani D.A., Yoshizawa Y., Hyuga H., et al. // J. European Ceram. Soc. 2004. 24. P. 3279–3284.
10. Blomberg A., Olsson M., Hogmark S. // Wear. 1994. V. 171. P. 77–89.
11. Wang S.W., Chen L.D., Hirai T. // J. Mater. Res. 2000. V. 15, N. 4. P. 982–987.
12. Kim B.N., Hiraga K., Morita K., Yoshida H. // J. European Ceram. Soc. 2009. 29. P. 323–327.
13. Zhou Y., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. // Scripta Materialia. 2003. 48. P. 1631–1636.
14. Munir Z.A., Quach D.V. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. 94[1]. P. 1–19.
15. Orlova A.I., Koryttseva A.K., Kanunov A.E.; et al. // Inorganic Materials. 2012. V. 48. I. 3. P. 313–317.
16. Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И. и др. // Перспективные материалы. 2011. С. 93–98.
17. Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Болдин М.С. и др. // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Математика. Физика. 2011. Т. 23. № 11. С. 151–158.
18. Shi X., Donga Y., Xua F., et al. // Materials Science and Engineering. 2001. A 528. P. 2246–2249.
19. Leela-Adisorn U., Matsunaga T., Kobayashi Y. et al. // Ceramics International. 2005. 31. P. 803–809.
20. Choi S.M., Awaji H. // Science and Technology of Advanced Materials. 2005. 6. P. 2–10.
21. Dong Y.L., Xu F.M., Shi X.L. et al. // Materials Science and Engineering. 2009. A 504. P. 49–54.
22. Choa Y.H., Nakahira A., Niihara K. // J. Mater. Sci. 2000. 35. P. 3143–3149.
23. Lim D.S., Park D.S., Han B.D. et al. // Wear. 2001. 251. P. 1452–1458.
24. Deng J., Ai X., Zhang J. // Wear. 1996. 201. P. 178–185.

ALUMINA-BASED CERAMIC COMPOSITES FABRICATED BY SPARK PLASMA SINTERING FOR TRIBOLOGICAL APPLICATIONS

M.S. Boldin, N.V. Sakharov, S.V. Shotin, V.N. Chuvildeev, A.V. Nokhrin, D.N. Kotkov, A.V. Pisklov

We describe the results of the investigation of the influence of the structure and phase composition parameters on the physico-mechanical and tribological properties of alumina-based ceramics fabricated by spark plasma sintering. Composite structure formation reinforced with β-SiC whiskers has been shown to increase wear resistance of Al_2O_3 ceramics. A qualitative explanation is proposed of the influence of small particles (additives) and reinforcing whiskers on the wear resistance of Al_2O_3 ceramics.

Keywords: ceramics, alumina, silicon carbide, particles, whiskers, wear resistance, spark plasma sintering, structure, density, mechanical properties.